



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIAS DEL MAR Y LIMNOLOGÍA**

**ESTIMACIÓN DE PROCESOS DE TRANSFORMACIÓN DE NITRÓGENO EN UN EMBALSE TROPICAL
MEDIANTE BALANCES DE MASA EN UNA SERIE TEMPORAL LARGA (2002–2021).**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTORA EN CIENCIAS
QUÍMICA ACUÁTICA

PRESENTA:
MARIEL BARJAU AGUILAR

TUTOR PRINCIPAL:
Dr. MARTIN MERINO IBARRA -ICML
COMITÉ TUTOR:
DRA. GLORIA VILA CLARA FATJÓ- FES IZTACALA
DRA. ROCÍO J. ALCÁNTARA HERNÁNDEZ- IG
DR. MIROSLAV MACEK- FES IZTACALA
DR. SALVADOR SÁNCHEZ CARRILLO – MNCN, CSIC

CD. MX., AGOSTO 2022



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.



**ESTIMACIÓN DE PROCESOS DE TRANSFORMACIÓN DE NITRÓGENO EN UN EMBALSE TROPICAL
MEDIANTE BALANCES DE MASA EN UNA SERIE TEMPORAL LARGA (2002–2021).**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE:
DOCTORA EN CIENCIAS
QUÍMICA ACUÁTICA

PRESENTA:
MARIEL BARJAU AGUILAR

TUTOR PRINCIPAL:
Dr. MARTIN MERINO IBARRA -ICML
COMITÉ TUTOR:
DRA. GLORIA VILA CLARA FATJÓ- FES IZTACALA
DRA. ROCÍO J. ALCÁNTARA HERNÁNDEZ- IG
DR. MIROSLAV MACEK- FES IZTACALA
DR. SALVADOR SÁNCHEZ CARRILLO – MNCN, CSIC

MÉXICO, CD. MX., AGOSTO 2022

Agradecimientos Institucionales

- Al Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología de la Universidad Nacional Autónoma de México y todo su personal por darme esta única y valiosa oportunidad de cumplir mis objetivos académicos.
- Esta tesis se llevó a cabo con recursos de los proyectos de: PAPIIT-IN207702, CONACYT-SEMARNAT C01-1125.
- A CONACYT por el apoyo con beca nacional de Doctorado CVU: 747276
- A mi tutor principal Dr. Martín Merino Ibarra por su maravillosa, exhaustiva, invaluable y muy cercana mentoría durante mi formación como científica, docente y ser humana.
- Al técnico académico Sergio Castillo Sandoval por su muy valioso e insuperable apoyo en: el laboratorio, el campo y el procesamiento de los diagramas de contorno presentados en esta tesis.
- A cada uno de los miembros del jurado:
 - Dra. Gloria Vilaclara Fatjó, por su asertiva y muy humana asesoría durante mi candidatura y mi formación como mujer en la ciencia.
 - Dra. Rocío Alcántara, porque además de su valiosa asesoría apoyó mi formación al invitarme los seminarios semanales de su laboratorio.
 - Dr. Miroslav Macek por su gran disposición para trabajar temas relacionados con mi proyecto doctoral y sus precisas retroalimentaciones.
 - Al Dr. Salvador Sánchez Carrillo por su meritoria y humana asesoría durante mi formación y por abrirme las puertas de su laboratorio para abordar algunas interrogantes de esta tesis.
- Al Dr. Jorge Alberto Ramírez Zierold por dejarme inspirar por su trabajo de vida en Valle de Bravo y orientarme durante mi Doctorado.
- A la Dra. Patricia Valdespino Castillo por su estupenda asesoría y guía en la revisión de los escritos derivados de este Doctorado.
- A todos los miembros y alumnos del Laboratorio de Biogeoquímica Acuática por gran apoyo durante la realización de este proyecto doctoral.
- A Provalle A.C. y a los clubes náuticos Marina Azul y Avándaro por su valioso apoyo en la logística y monitoreos de Valle de Bravo.

Índice

| | |
|---|----|
| Agradecimientos Institucionales | 3 |
| Índice | 4 |
| Resumen | 6 |
| Índice de figuras | 7 |
| Índice de tablas..... | 9 |
| 1.0 Introducción | 10 |
| 2.0 Antecedentes..... | 12 |
| 2.1 El nitrógeno en los sistemas acuáticos..... | 12 |
| 2.2 El ciclo del nitrógeno | 14 |
| 2.3 Importancia de las presas en el ciclo del N global..... | 16 |
| 2.4 El ciclo del N en el reservorio de Valle de Bravo | 17 |
| 3.0 Justificación académica | 18 |
| 4.0 Preguntas de investigación e hipótesis | 19 |
| 5.0 Objetivos..... | 20 |
| 5.1 Objetivo general | 20 |
| 5.2 Objetivos específicos | 20 |
| 6.0 Área de Estudio | 21 |
| 6.1 Sistema Cutzamala..... | 21 |
| 6.2 Valle de Bravo..... | 22 |
| 7.0 Materiales y métodos..... | 24 |
| 7.1 Monitoreo de los componentes de los balances de agua, N y P..... | 24 |
| 7.2 Muestreo de la presa y sus fuentes de agua, N y P..... | 24 |
| 7.3 Cuantificación analítica de nutrientes y fracciones de N y P | 25 |
| 7.4 Balance hidrológico | 25 |
| 7.5 Balances de masa de N y P, cálculo de los flujos netos entre la columna de agua y los sedimentos y entre la columna de agua y la atmósfera. | 26 |
| 7.6 Estrategia para la estimación de tasas de procesos de transformación del N en ventanas espacio–temporales estacionales | 27 |
| 7.6.1 Nitrificación | 30 |
| 7.6.2 Desnitrificación y Fijación de N | 30 |
| 7.6.3 Amonificación | 31 |
| 7.7. Efectos de conductores ambientales relevantes sobre las tasas de transformación de N y su variabilidad..... | 31 |
| 8.0 Resultados del balance de agua, la carga externa y la extracción de N..... | 32 |

| | |
|--|----|
| 8.1 Balance hidrológico del embalse de Valle de Bravo..... | 32 |
| 8.2 Carga Externa de las especies de nitrógeno..... | 34 |
| 8.3 Extracción de las especies de N del embalse. | 36 |
| 9.0 Los procesos internos netos del nitrógeno y fósforo..... | 39 |
| 9.1 Resultados | 39 |
| 9.1.1 El Balance de P y N total..... | 39 |
| 9.1.2 Descripción general de los periodos de altas y bajas fluctuaciones de nivel..... | 43 |
| 9.2 Discusión..... | 45 |
| 9.2.1 La evolución temporal de los flujos internos netos del N y P | 45 |
| 9.2.3 El efecto de los periodos de altas variaciones de nivel en VB sobre los flujos netos de P y N..... | 50 |
| 9.2.4. Los flujos netos de P y N con relación a un florecimiento fitoplanctónico extraordinario..... | 51 |
| 9.2.5. Los efectos de la sequía y de la pandemia de SARS CoV-2 sobre los flujos netos de P y N..... | 51 |
| 9.3. Recomendaciones con respecto a la gestión de nivel y los flujos netos de P y N en VB ... | 52 |
| 9.4. Conclusiones | 54 |
| 10.0. Las transformaciones de las especies inorgánicas del N en VB | 55 |
| 10.1 Resultados | 55 |
| 10.1.1 Las entradas y salidas de las especies de nitrógeno | 55 |
| 10.1.2. Distribución vertical y temporal de las especies de N en Valle de Bravo. | 56 |
| 10.1.3. Estimación de las tasas de transformación del nitrógeno | 58 |
| 10.1.4. La fijación de N ₂ | 64 |
| 10.1.5. Balance de amonio en la capa profunda del embalse | 66 |
| 10.2 Discusión..... | 72 |
| 10.2.1. Las fluctuaciones de nivel afectan a los procesos de transformación del nitrógeno | 72 |
| 10.2.3. La sobreestimación de la desnitrificación en VB..... | 80 |
| 10.2.4. La fijación, la desnitrificación y los flujos atmosféricos netos. | 82 |
| 10.2.5. Evolución estacional de los flujos atmosféricos netos y los procesos asociados | 84 |
| 10.3 Conclusiones..... | 86 |
| 11.0 Conclusiones generales | 87 |
| 12.0 Perspectivas..... | 88 |
| 13.0. Referencias..... | 89 |

Resumen

Actualmente, los cambios globales en el ciclo del nitrógeno (N) provocados por las actividades antrópicas han comprometido el desarrollo de la humanidad, pues, entre otras consecuencias, han desencadenado problemas de eutrofización en diversos sistemas acuáticos, forzando aún más la disponibilidad global de agua potable. En este escenario, los embalses son fundamentales, no sólo para la subsistencia de la humanidad, sino también porque son engranes clave de la dinámica biogeoquímica planetaria del N. Aunque apenas representan el 6% del área total de los sistemas epicontinentales, almacenan el 57 % del agua superficial global estacional y retienen 33 % del exceso de N antrópico que llega a los sistemas epicontinentales; a pesar de su relevancia, el entendimiento de los procesos que regulan su dinámica biogeoquímica aún es limitado. La urgencia de incrementar el conocimiento de los embalses tropicales es aún más acusada, no sólo porque han sido menos estudiados, sino también por la intensa gestión y gran demanda del recurso hídrico que los aqueja. Dentro de este contexto se encuentra el embalse de Valle de Bravo, México, que es parte de una de las principales fuentes de suministro de agua para el centro del país. Este proyecto doctoral buscó profundizar en el alcance de las actividades antrópicas y la gestión hídrica sobre la dinámica del N en este embalse tropical de alta relevancia económica, política y social, aprovechando para ello una de las series de tiempo más largas – 21 años – disponibles para este tipo de sistemas. Con ella se construyeron los balances de masa del nitrógeno total, el amonio y el nitrato; y se estimaron las tasas de las transformaciones del N dominantes en distintas ventanas espaciotemporales específicas. Los principales resultados obtenidos son: 1) Valle de Bravo funciona como un sumidero de N ($-149 \times 10^3 \text{ kg N y}^{-1}$) y de fósforo (P) ($-43.5 \times 10^3 \text{ kg P y}^{-1}$) debido a la elevada sedimentación neta; 2) los flujos atmosféricos netos ($487.8 \times 10^3 \text{ kg N y}^{-1}$) están dominados por la fijación de N_2 ($655.9 \times 10^3 \text{ kg N y}^{-1}$), que es la entrada más importante de N al sistema, y es cinco veces mayor que la desnitrificación ($-130.9 \times 10^3 \text{ kg N y}^{-1}$); 3) la nitrificación ($0.47 \mu\text{mol L}^{-1} \text{ m}^{-2}$) domina únicamente durante uno o dos meses del periodo de circulación, mientras que la desnitrificación ($0.8 \mu\text{mol L}^{-1} \text{ m}^{-2}$) y la amonificación ($1.1 \mu\text{mol L}^{-1} \text{ m}^{-2}$) ocurren de manera continua durante todo el período de estratificación; 4) las fluctuaciones de nivel fueron relevantes en la biogeoquímica del embalse, pues durante los años de más altas fluctuaciones – 3.25 m mes^{-1} – se incrementaron los flujos verticales de oxígeno y nutrientes inorgánicos entre el hipolimnion y el epilimnion, favoreciendo la nitrificación, la desnitrificación, la oxidación de la materia orgánica y la amonificación, así como un decremento significativo de la fijación de N_2 , con respecto a los años sin fluctuaciones de nivel importantes; y 5) en conjunto, estos resultados sugieren un aparente mejoramiento del estado trófico del sistema asociado a los años de altas fluctuaciones del nivel del embalse, así como a la reducción de las cargas externas de P y N durante el período de 2002 a 2021 aquí estudiado.

Índice de figuras

Figura 1. Esquema del ciclo del N en sistemas acuáticos Modificado de Thamdrup et al. (2012).

Figura 2. Diagrama esquemático del Sistema Cutzamala modificado de CONAGUA (2017).

Figura 3. Batimetría del Embalse de Valle de Bravo tomado de Monroy et al., (2004).

Figura 4. Diagrama conceptual de las transformaciones redox del N en el embalse tropical eutrofizado de VB durante un ciclo de circulación–estratificación– circulación., realizado con base en el análisis preliminar de los registros en VB a lo largo de 2002-2015.

Figura 5. a) Las fluctuaciones de nivel (m s.n.m) y b) flujos de agua ($10^6 \text{ L m}^{-2}\text{d}^{-1}$) del embalse de Valle de Bravo 2002-2021.

Figura 6. Series temporales de los flujos diarios de entrada de agua y las cargas de nitrógeno total de los ríos, drenajes e inyección y el aporte de las cargas de las especies de nitrógeno hacia embalse de Valle de Bravo de 2002 a 2021

Figura 7. Series temporales de los flujos de extracción diaria de agua, del nitrógeno total desglosado en sus especies del embalse de Valle de Bravo durante el período de 2002 a 2021.

Figura 8. Componentes del balance de P anualizado del embalse de Valle de Bravo de 2002 a 2021

Figura 9. Componentes del balance de N anualizado del embalse de Valle de Bravo de 2002 a 2021

Figura 10. Relaciones de la sedimentación neta de P y N con su respectiva carga externa

Figura 11. Relaciones de los flujos atmosféricos netos con distintos parámetros de la mezcla vertical.

Figura 12. Serie temporal de la carga externa y extracción diarias de N, desglosadas en sus especies químicas de del embalse de Valle de Bravo de 2002 a 2021.

Figura 13. Distribución espaciotemporal de las concentraciones de oxígeno disuelto, nitrato y amonio de la columna de agua del embalse de Valle de Bravo de 2002 a 2021.

Figura 14. Transformaciones del nitrato en la columna de agua y los flujos de entrada y salida de nitrato en el embalse de Valle de Bravo de 2002 a 2021

Figura 15. Representación gráfica del balance de nitratos promedio anual del embalse de Valle de Bravo de 2002 a 2021.

Figura 16. Las transformaciones del nitrato integradas anualmente en el embalse de Valle de Bravo de 2002 a 2021.

Figura 17. Descomposición de los flujos atmosféricos netos en fijación de N_2 y desnitrificación anual en VB de 2002 a 2021.

Figura 18. Representación gráfica del balance de nitrógeno total promedio anual de VB de 2002-2021.

Figura 19: Transformaciones del amonio en la columna de agua y en la capa profunda y los flujos de entrada y salida de amonio en el embalse de Valle de Bravo de 2002 a 2021.

Figura 20. Representación gráfica del balance de amonio promedio anual del embalse de Valle de Bravo de 2002 a 2021

Figura 21. Tasas de amonificación integradas anuales del hipolimnion del embalse de Valle de Bravo de 2002-2021.

Figura 22. Relaciones de la nitrificación con el nivel, oxígeno disuelto, la desnitrificación en la mezcla y la pérdida de amonio durante la circulación del embalse de Valle de Bravo de 2002 a 2021.

Figura 23. El desbalance entre la pérdida de amonio con la nitrificación, su carga externa y extracción en el embalse de Valle de Bravo de 2002-2021

Figura 24. Relaciones de la desnitrificación con la carga externa de nitrato, el nivel, el oxígeno disuelto y los flujos verticales de nitrógeno inorgánico disuelto durante las estratificaciones del embalse de Valle de Bravo de 2002 a 2021.

Figura 25. Relaciones de la amonificación con el nivel, el oxígeno disuelto y la duración de la anoxia en hipolimnion del embalse de Valle de Bravo durante las estratificaciones de 2002 a 2021.

Figura 26. Relaciones de la fijación de N_2 anual con el nivel, el oxígeno disuelto, los flujos verticales de nitrógeno inorgánico disuelto y la desnitrificación en la columna de agua del embalse de Valle de Bravo durante 2002-2021.

Figura 27. Evolución anual de los flujos atmosféricos netos y los procesos que podrían afectarlos a lo largo del ciclo anual.

Índice de tablas

Tabla 1. Fuentes de nitrógeno Reactivo en los sistemas acuáticos adaptado de Durand et al. (2011).

Tabla 2. Reacciones de las transformaciones de las especies reactivas de nitrógeno normalizadas estequiométricamente y sus energías libres, adaptado de Thamdrup 2012.

Tabla 3. Concesiones para el uso de agua en los municipios de Amanalco y VB (REPDA, 2012).

Tabla 4. Fracciones y especies químicas de N y P determinadas en la presa y sus fuentes, así como detalles de la colecta en cada caso. La filtración se llevó a cabo manualmente.

Tabla 5. El balance hidrológico del embalse de Valle de Bravo de 2002-a 2021

Tabla 6. La carga media anual de las especies del N en VB durante 2005–2021.

Tabla 7. Extracción media anual de las especies de nitrógeno en el embalse de Valle de Bravo de 2002 a 2021.

Tabla 8. Balances anuales de fósforo y nitrógeno totales del embalse de Valle de Bravo de 2002 a 2019.

Tabla 9. Balance anualizado de nitrato y las medias anuales del nivel, de los flujos verticales y de los parámetros fisicoquímicos de interés para los procesos de transformación del nitrato en embalse de Valle de Bravo de 2002 a 2021.

Tabla 9. Media anual del Balance de nitrato en el embalse de VB de 2002 a 2021.

Tabla 10. Tasas de Nitrificación de la columna de agua de diversos sistemas epicontinentales.

Tabla 11. Descomposición de los flujos atmosféricos netos en Fijación y desnitrificación para los periodos de fluctuaciones de nivel desde 2002 a 2021 en el embalse de Valle de Bravo.

Tabla 12. Medias del balance anual de Amonio del embalse de VB de 2002 a 2018.

Tabla 13. Tasas de amonificación de la columna de agua de diversos sistemas acuáticos

Tabla 10. Tasas de nitrificación de la columna de agua de diversos sistemas acuáticos.

Tabla 11. Tasas de desnitrificación de la columna de agua de diversos sistemas acuáticos.

Tabla 12. Descomposición de los flujos atmosféricos netos anuales en la fijación y la desnitrificación en el embalse de Valle de Bravo de 2002 a 2021.

Tabla 13. Balance anualizado de amonio y las medias anuales del nivel, de los flujos verticales y de los parámetros fisicoquímicos de interés para los procesos de transformación del amonio en embalse de Valle de Bravo de 2002 a 2021.

Tabla 14. Tasas de amonificación de la columna de agua de diversos sistemas acuáticos.

1.0 Introducción

El nitrógeno (N) es uno de los elementos centrales en la biogeoquímica de los sistemas acuáticos y terrestres (Vitousek et al., 1997) es el cuarto elemento más abundante en la biomasa y el principal componente de la atmósfera (Stein y Klotz, 2016). Su ciclo biogeoquímico está dirigido por complejas transformaciones en su mayoría redox; a diferencia de otros elementos puede encontrarse en nueve estados de oxidación cuya presencia y distribución depende de la actividad de diversos grupos microbianos. Entre las transformaciones del N más estudiadas destacan la fijación de N_2 , la desnitrificación, la nitrificación y la amonificación, sobre las cuales hay aún muchas interrogantes (Stein y Klotz, 2016). Además, en las últimas décadas se han descubierto nuevos procesos, como la oxidación anaeróbica del amonio (anammox), la reducción no asimilativa de nitrato a amonio (DNRA) y la oxidación anaeróbica del metano dependiente de nitrito (DAMO) resaltando la complejidad de las transformaciones del N a nivel ecosistémico y global (Zehr y Kudela, 2011).

El estudio del conjunto de transformaciones del N en los sistemas acuáticos es muy complejo, por lo que se ha intentado estudiar los procesos individualmente, buscando medir o estimar tasas de consumo o producción de las especies involucradas; sin embargo, es complicado obtenerlas pues las especies tienen una gran reactividad y demanda biológica. Para medir dichas tasas se suelen usar incubaciones combinadas con diferentes estrategias, aunque en todos los casos, las incubaciones tienen la desventaja mayor de los “efectos botella” (i.e. “Enclosure effects”, (Groffman, M. a. Altabet, et al., 2006), que alteran las condiciones naturales de las muestras y pueden provocar cambios tanto en la concentración de las especies de interés como en los procesos que se intenta cuantificar (Yoshinari et al. 1994).

Una herramienta alternativa muy útil son los balances de masa, que permiten obtener estimaciones de los procesos y su variabilidad a escala ecosistémica (Allison, 1955). Adicionalmente, requieren menores esfuerzos analíticos y económicos, por lo que son considerados por el Comité Nacional Estadounidense de Investigación, encargado de las Causas y Manejo de la Eutrofización Costera (NRC, 2000), como herramienta clave para la toma de decisiones y el manejo adecuado de los sistemas acuáticos (Boynton et al., 2008). Sin embargo, una limitante para lograr buenas estimaciones de los procesos del N utilizando esta aproximación es que es necesario contar con mediciones de los flujos de transporte de las especies químicas en cuestión, lo cual puede ser complicado dependiendo del tipo de ecosistema (Rysgaard, Christensen y Nielsen, 1995; Nixon et al., 1996; Nowicki et al., 1997).

Ahora bien, en sistemas donde los flujos pueden ser estimados con certeza, como puede ser el vaso de una presa, esta estrategia se ha aplicado con éxito para determinar la desnitrificación, aunque en estudios previos al descubrimiento del anammox, estos resultados puedan variar (Messer y Brezonik, 1983; Groffman, M. A. Altabet, et al., 2006; Jossette, Leporcq y Sanchez, 1999), así como para la estimación de la fijación de N_2 , de la sedimentación y de la nitrificación utilizando balances de NT, NH_4^+ y NO_3^- (eg. Lago Superior. (Sterner et al., 2007; Small et al., 2013). Otro factor que limita el uso de los balances de masa es que para que las

estimaciones sean representativas es necesario contar con datos de al menos un ciclo anual, y la calidad de dichas estimaciones mejora cuanto más amplia sea la serie espacio-temporal (Howarth, 2009).

Además de la complejidad intrínseca del ciclo del N, la actividad antrópica inducido un desequilibrio acelerado del balance entre el N potencialmente asimilable y el que abandona el sistema, lo cual ha llevado a problemas de eutrofización (Conley et al., 2009). Por ello, estudiar y entender las transformaciones del N en los sistemas acuáticos se ha convertido en una prioridad (Marino y Howarth, 2009), particularmente en el caso de sistemas tropicales que han sido menos estudiados aún (Lewis, 1996) y son más susceptibles a la actividad antrópica que los sistemas templados (Cooley, Ryan y Smith, 2021). Al mismo tiempo, dado que en los trópicos se han construido una gran cantidad de reservorios y presas debido al crecimiento demográfico y urbano, se ha resaltado que la limnología tropical debe estar orientada su estudio (Talling, 2001; Lewis, 2000).

La presión global sobre los recursos hídricos continuará acentuándose a la par del desarrollo económico, el crecimiento demográfico y el cambio global, por lo que estudiar el efecto de estas variaciones de nivel sobre los ciclos biogeoquímicos a escala ecosistémica y global es una prioridad y un reto que los científicos debemos afrontar.

En este proyecto realizamos las primeras estimaciones de las tasas de transformación de los principales procesos del ciclo del N: nitrificación, desnitrificación, fijación de N_2 y amonificación mediante balances de masa de las dos especies inorgánicas del N: NO_3^- y NH_4^+ (nitrato y amonio), así como del N total (NT) a lo largo de una serie espacio-temporal de 20 años en un embalse tropical eutrofizado de gran importancia ecosistémica y económica, con el fin de profundizar en el conocimiento de estos procesos a escala ecosistémica, así como contribuir a la estimación de flujos a escala global, y también a dirigir las acciones de gestión y aprovechamiento de este tipo de sistemas.

2.0 Antecedentes

2.1 El nitrógeno en los sistemas acuáticos

El N, es uno de los elementos que limitan el crecimiento de los productores primarios—organismos fotosintéticos que tienen la capacidad de utilizar las especies inorgánicas para sintetizar sus estructuras celulares, es decir, producir materia orgánica (MO) – por lo que su presencia y disponibilidad son vitales para los ecosistemas acuáticos (Wu et al., 2017). Comparado con el otro elemento biolimitante, el fósforo, la biodisponibilidad del N dependerá también de su especiación química debido a que puede encontrarse en nueve estados de oxidación y no todas sus especies pueden ser asimiladas por los organismos (Howarth, 2009).

Los productores primarios dependen de la disponibilidad de especies fácilmente asimilables, como algunas encontradas dentro del N orgánico disuelto; así como las especies inorgánicas: NH_4^+ , NO_2^- y NO_3^- , denominadas como nitrógeno inorgánico disuelto (NID), también llamado nitrógeno reactivo (Mulholland y Lomas, 2008), cuyas fuentes naturales se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Fuentes de nitrógeno reactivo en los sistemas acuáticos, adaptado de Durand et al. (2011).

| Origen | Fuente |
|-----------|---|
| Alóctono | <ul style="list-style-type: none"> - Escorrentías. - Lixiviación de compuestos nitrogenados. - Deposición atmosférica. |
| Autóctono | <ul style="list-style-type: none"> - Erosión de los sedimentos ricos en N. - Amonificación - Fijación de N_2 atmosférico |

Antes de la revolución industrial, los productores primarios de los sistemas acuáticos dependían del escaso aporte de NID por las fuentes alóctonas, por lo que el elemento debía de ser altamente aprovechado en el sistema a través de su reciclamiento o bien, incorporado al sistema como N orgánico a través de la fijación de N_2 . Durante la revolución industrial y agrícola (1950's), el proceso Haber–Bosch comenzó a utilizarse masivamente para la síntesis de fertilizantes nitrogenados y la quema de combustibles fósiles incrementó la emisión de gases nitrogenados, provocando un incremento del NID en los sistemas acuáticos por escorrentía y por deposición, respectivamente. Lo anterior, duplicó el NID disponible en los sistemas acuáticos a escala global en sólo 60 años (Gruber, 2008).

La consecuencia más comprometida del incremento de NID en los sistemas acuáticos, es el desbalance del ciclo del N, que lleva a graves problemas de eutrofización, formación de zonas de anóxicas o de mínimo oxígeno, pérdida de diversidad biológica y florecimientos de algas tóxicas que no sólo afectarán a los organismos que habitan en el ecosistema sino también a el hombre (Howarth, 2009).

Los productores primarios, tras asimilar el NID lo incorporan a la MO como nitrógeno orgánico (N_{org}). Operativamente podemos estudiarlo utilizando las siguientes definiciones NT

(nitrógeno total) que está integrado por 3 fracciones: 1) el NOP (nitrógeno orgánico particulado), que incluye a los organismos y partículas tamaño mayor a $0.45\text{--}0.70\ \mu\text{m}$, 2) el NOD (nitrógeno orgánico disuelto) que integra a los compuestos con tamaño menor a $0.45\text{--}0.70\ \mu\text{m}$ como los aminoácidos, proteínas pequeñas, lípidos, entre otros y finalmente, 3) el NID (nitrógeno inorgánico disuelto o nitrógeno reactivo), integrado por todas las especies inorgánicas del N, destacando por abundancia y potencial fuente de N para los productores primarios: NH_4^+ , NO_2^- y NO_3^- (Kalff, 2002). A partir de las definiciones anteriores, podremos estimar el N_{Org} con la diferencia entre el NT y el NID.

La presencia y distribución de las especies del N, dependerá de las características fisicoquímicas del sistema destacando las condiciones oxido reductoras, determinadas a su vez por los patrones de circulación– estratificación del sistema. También será función de la presencia de grupos funcionales de microorganismos y sus requerimientos nutricionales (Rysgaard, Christensen y Nielsen, 1995).

2.2 El ciclo del nitrógeno

La transformación sistemática de una especie de nitrógeno a otra se conoce como el ciclo de nitrógeno (Karl y Michaels, 2001) y desempeña un rol central en la regulación del clima, la dinámica biogeoquímica global y local (Kuypers, Marchant y Kartal, 2018a). Su función es regular la disponibilidad de N fijado para la biota (Thamdrup, 2012) a través de su especiación mediante reacciones de óxido– reducción (Figura 1, Tabla 2) realizadas por diversos grupos funcionales de microorganismos (Karl y Michaels, 2001; Kuypers, Marchant y Kartal, 2018b), una representación de este ciclo en los acuáticos se muestra en la Figura 1.

Tabla 2. Reacciones de las transformaciones de las especies reactivas de nitrógeno normalizadas estequiométricamente y sus energías libres, adaptado de Thamdrup et al. (2012).

| Proceso | Reacción | $\Delta G^{\circ'}$ (kJ [mol Reacción] ⁻¹) |
|---|--|--|
| <i>Litotrofia</i> | | |
| Oxidación del amonio | $\text{NH}_4^+ + \frac{3}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$ | -235 |
| Oxidación del nitrito | $\text{NO}_2^- + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^-$ | -74 |
| Annamox | $\text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ | -358 |
| Fijación del Carbono por oxidación del nitrito | $\text{NO}_2^- + \frac{1}{2}\text{HCO}_3^- + \frac{1}{2}\text{H}^+ \rightarrow \text{NO}_3^- + \frac{1}{2}\text{CH}_2\text{O}$ | 163 |
| <i>Rutas hipotéticas de la oxidación del amonio</i> | | |
| Dependiente del Mn (IV) a N ₂ | $\text{NH}_4^+ + \frac{3}{2}\text{MnO}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{3}{2}\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ | -239 ^a |
| Dependiente del Mn (IV) a Nitrito | $\text{NH}_4^+ + 3\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{NO}_2^- + 3\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ | -121 ^a |
| Dependiente del Fe (II) a N ₂ | $\text{NH}_4^+ + 3\text{FeOOH} + 5\text{H}^+ \rightarrow \frac{1}{2}\text{N}_2 + 3\text{Fe}^{2+} + 6\text{H}_2\text{O}$ | -80 ^a |
| Dependiente del Fe (III) a Nitrito | $\text{NH}_4^+ + 6\text{FeOOH} + 10\text{H}^+ \rightarrow \text{NO}_2^- + 6\text{Fe}^{2+} + 10\text{H}_2\text{O}$ | 197 ^a |
| Dependiente del sulfato | $\text{NH}_4^+ + \frac{3}{8}\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{3}{8}\text{HS}^- + \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O} + \frac{5}{8}\text{H}^+$ | -18 |
| <i>Organotrofia</i> | | |
| Reducción del Nitrato | $\text{NO}_3^- + \frac{1}{4}\text{CH}_3\text{COO}^- \rightarrow \text{NO}_2^- + \frac{1}{2}\text{HCO}_3^- + \frac{1}{4}\text{H}^+$ | -137 |
| Desnitrificación a N ₂ O | $\text{NO}_2^- + \frac{1}{2}\text{CH}_3\text{COO}^- + \frac{3}{4}\text{H}^+ \rightarrow \frac{1}{2}\text{N}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{HCO}_3^- + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ | -200 |
| Desnitrificación a N ₂ | $\text{NO}_2^- + \frac{1}{2}\text{CH}_3\text{COO}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{N}_2 + \text{HCO}_3^- + \frac{1}{2}\text{H}^+$ | -385 |
| DNRA | $\text{NO}_2^- + \frac{3}{4}\text{CH}_3\text{COO}^- + \frac{5}{4}\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \frac{3}{2}\text{HCO}_3^-$ | -358 |
| Oxidación del metano dependiente del Nitrito | $\text{NO}_2^- + \frac{5}{8}\text{CH}_4 + \frac{5}{8}\text{H}^+ \rightarrow \frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{5}{8}\text{HCO}_3^- + \frac{7}{8}\text{H}_2\text{O}$ | -378 |

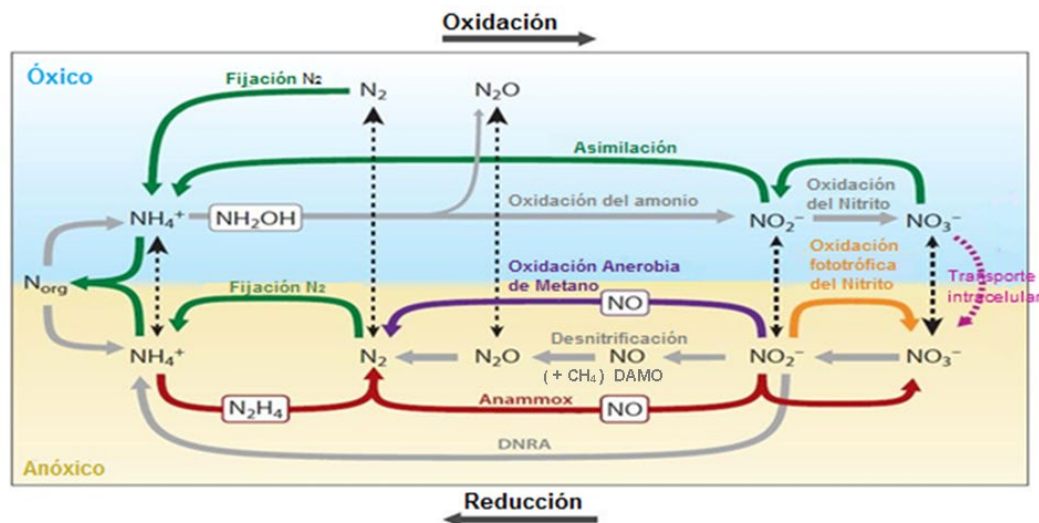


Figura 1. Esquema del ciclo del N en sistemas acuáticos Modificado de Thamdrup et al. (2012).

Algunos autores (Gruber y Galloway, 2008; Voss et al., 2013; Kuypers, Marchant y Kartal, 2018b), consideran que las reacciones más importantes del ciclo de N en un sistema acuático son los que regulan el balance de N en el sistema. Por un lado, la fijación de N₂ atmosférico es la única entrada autóctona de N al sistema. Mientras, la salida está integrada por diversos procesos de formación de gases nitrogenados que van del sistema acuático a la atmósfera, el más destacado y estudiado es la desnitrificación, sin embargo, en las últimas décadas otros procesos como DAMO, anammox y comammox también lo realizan (Kuypers, Marchant y Kartal, 2018b) Las actividades antropogénicas han provocado un desbalance en el ciclo del N, debido a las entradas excesivas de NID, alterando la dinámica biogeoquímica del ciclo del N a escalas local y global (Gruber y Galloway, 2008) y comprometiendo el desarrollo seguro de la humanidad (Rockström et al., 2009).

Otra reacción clave que ocurre en la columna de agua es la amonificación, pues se encarga de reciclar el N orgánico –tanto de la columna de agua como de los sedimentos– en amonio (Strock, 2008). Esto habilita su disponibilidad para los productores primarios pues es además la especie inorgánica más fácilmente asimilable (Strock, 2008). La amonificación es, por tanto, una reacción puente entre la materia orgánica y el N inorgánico; junto con la nitrificación (la oxidación del amonio a nitrato) hacen posible la remoción definitiva de una fracción importante de N del sistema al conectarse con desnitrificación y otros procesos microbianos (Ward, 2008).

2.3 Importancia de las presas en el ciclo del N global.

Los sistemas epicontinentales han permitido el desarrollo de la humanidad, en gran medida esto ha sido posible gracias a la creación y operación de las presas, pues almacenan y suministran agua de manera constante a la población sin importar la estacionalidad. De hecho, en tan sólo 50 años fueron construidas 50 000 presas a nivel global (Berga et al., 2006).

Las presas apenas representan el 6% del área superficial de los sistemas epicontinentales (Harrison); a pesar de esto, almacenan el 57 % del agua superficial global estacional (Cooley, Ryan y Smith, 2021) y también, juegan un papel fundamental en el procesamiento del exceso de N que llega a los sistemas epicontinentales, pues eliminan el 33 % de este, y lo realizan principalmente a través de la desnitrificación, así como por sedimentación (Harrison et al., 2009).

La alta presión antrópica sobre los recursos hídricos globales continúa acelerándose junto a el desarrollo económico, el crecimiento demográfico y el cambio global (Cooley 2022) comprometiendo el desarrollo sostenible de la humanidad. Especialmente, las presas tropicales - por debajo de los 45° N-, están mucho más presionadas no sólo por su marcada estacionalidad, sino también por su intensa gestión y demanda del recurso hídrico, pues se ha visto que en particular en las regiones áridas y semiáridas estas presas representan 75 % de la variación de la capacidad de almacenamiento de agua superficial global, dentro de esta situación se encuentra la Presa de Valle de Bravo, México.

Si bien las fluctuaciones de nivel tienen relevancia en el balance hidrológico a escala global, se sabe poco de su efecto en la dinámica biogeoquímica global. A escala ecosistémica, algunos estudios muestran que las fluctuaciones de nivel alteran la dinámica hidrológica y biogeoquímica de los elementos biolimitantes (Cooley, Ryan y Smith, 2021; Ostrovsky et al., 1996; Yang et al., 2019; MacIntyre et al., 1999; Merino-Ibarra et al., 2021); sin embargo, quedan muchas interrogantes para su completo entendimiento. Por todo lo anterior, es imperante estudiar la dinámica hidrológica y biogeoquímica de las presas tropicales, con el objetivo de esclarecer y predecir el impacto que tienen las políticas de gestión de estos sistemas y así, asegurar el abastecimiento hídrico y su calidad.

2.4 El ciclo del N en el reservorio de Valle de Bravo

Numerosos sistemas epicontinentales de México presentan un estado eutrófico como resultado de las actividades antropogénicas y falta de regulación, entre los que destaca Valle de Bravo (VB) (Merino-Ibarra et al., 2008; Calderón Cendejas et al., 2021). Este embalse tiene gran importancia económica y ecológica, pues provee alrededor del 25% del agua que consume la Ciudad de México y es también un frecuentado destino turístico, cultural y deportivo. Debido a ello y para poder proponer soluciones a esta problemática, el Laboratorio de Biogeoquímica Acuática (LBA) del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología realiza en VB un monitoreo mensual sostenido desde 2001 y hasta la fecha.

Como parte del seguimiento, se determinan las concentraciones y flujos necesarios para establecer los balances de masa de PT y NT, los cuales han sido analizados para algunos periodos dentro de la serie temporal. Estos balances permiten, estimar la sedimentación neta de ambos elementos, así como el flujo neto de Fijación de N_2 –desnitrificación mediante los Procesos Internos Netos (NIP, *sensu* Ramírez-Zierold et al. 2010) resultantes de los balances, pero no permiten estimar puntualmente cada uno de los procesos del N por la multiplicidad de sus transformaciones y especies químicas.

Los estudios previos en VB han identificado también que las drásticas variaciones de nivel que sufre el embalse –de hasta 13 m en 5 meses– pueden favorecer la ocurrencia de procesos de mezcla de fronteras (Valdespino-Castillo et al., 2014; Merino-Ibarra et al., 2021; Valeriano-Riveros et al., 2014) y sugerido que la biogeoquímica del N y P del embalse también podría verse afectada (Barjau-Aguilar 2018; Quintanilla-Terminel 2012; Sacristán-Ramírez 2020). En particular, se postula la posibilidad de una disminución de la sedimentación neta de PT y NT, así como del flujo neto de Fijación de N_2 –desnitrificación, asociados a la disminución del nivel. En cualquier caso, para desarrollar una interpretación cabal de éste y otros posibles patrones, es importante contar también con estimaciones de los diversos procesos involucrados en estos balances netos, particularmente las tasas de fijación de N_2 , desnitrificaciones participantes en el intercambio de N con la atmósfera.

3.0 Justificación académica

Tomando en cuenta todo lo anterior, esta tesis doctoral pretende contribuir al conocimiento de la dinámica biogeoquímica del N en los reservorios y lagos tropicales, los cuales aún están poco estudiados y son altamente susceptibles a la gestión antrópica (Cooley, Ryan y Smith, 2021) buscando incidir sobre las controversias y preguntas abiertas para estos sistemas. Asimismo, busca contribuir a la integración de flujos globales aportando estimaciones escaladas a nivel ecosistémico de un embalse con altas fluctuaciones de nivel.

Para ello, se estimaron a escala ecosistémica: los flujos netos de N entre la atmósfera, la columna de agua y los sedimentos; también se realizó una primera aproximación de las tasas de cuatro de las principales transformaciones del N -Nitrificación, desnitrificación, amonificación y fijación- utilizando balances de masa de las especies químicas del N a lo largo de 21 años.

La existencia de una serie temporal larga con un espacio observacional (238 muestreos), permitió visualizar múltiples oportunidades para la estimación de las tasas de los procesos de transformación del N ya mencionado, bajo las condiciones en las que éstos dominaban la dinámica del sistema.

Adicionalmente, este espacio observacional incluyó también un amplio rango de variación de los conductores ambientales que podrían afectar a dichos balances y tasas, por lo que su registro simultáneo a lo largo de la serie de datos disponible permitió la búsqueda de Relaciones de las tasas estimadas y estas variables, que incluyen: las fluctuaciones de nivel, el oxígeno disuelto, las tasas de difusión vertical, y las cargas externas de nutrientes.

El proyecto propone una estrategia novedosa amalgamando el uso de los balances de masa de especies químicas del N en ventanas espaciotemporales de dominancia de cada uno los procesos, con estimaciones de los procesos de transporte físicos hidrológicos.

Un pilar fundamental de este proyecto son los amplios antecedentes desarrollados por el grupo en Valle de Bravo, a la vez que pretende atender algunas de las interrogantes derivadas de los resultados previos, como es el caso de los elevados flujos netos de N entre la columna de agua y la atmósfera estimados en estos estudios (Barjau-Aguilar 2018; Quintanilla-Terminel 2012; Ramírez-Zierold et al. 2010).

Finalmente, este seguimiento de las transformaciones y procesos redox del N que implican entradas y salidas de N del sistema, puede tener una aplicación de gran utilidad, particularmente en un sistema acuático, que está sometido a presión antrópica. Así, se espera que el estudio aquí planteado de las transformaciones de N podría tener un gran impacto a nivel local y regional, al aportar elementos para proponer estrategias adecuadas para el manejo y gestión de los sistemas acuáticos, especialmente con problemas de eutrofización en la región tropical, cuyo número va en aumento (Lewis 2000).

4.0 Preguntas de investigación e hipótesis

Algunas preguntas involucradas en este planteamiento son: ¿Qué magnitudes y variaciones temporales tienen los flujos netos entre la columna de agua y los sedimentos, así como los flujos netos de N entre la columna de agua y la atmósfera—desnitrificación de N en un embalse eutrófico, profundo y con variaciones del nivel del agua, como es Valle de Bravo? ¿Es factible hacer estimaciones de las tasas de transformación del N a escala ecosistémica mediante balances de masa de las especies químicas involucradas, tomando en cuenta los procesos de transporte? ¿Qué efectos tienen los diversos conductores ambientales que afectan a este embalse, como son las fluctuaciones de nivel, la carga externa, los eventos de mezcla y períodos de circulación—estratificación, sobre las tasas de nitrificación, desnitrificación, fijación de N₂ y amonificación?

Algunas hipótesis al respecto que este planteamiento incluye son:

- 1) El flujo neto de N entre la columna de agua y los sedimentos, y el flujo neto de N entre la columna de agua y la atmósfera, serán respectivamente de sedimentación y de fijación netas, y presentarán variaciones relacionadas con el nivel del embalse, los procesos de circulación y las cargas externas.
- 2) Se pueden obtener una mejor aproximación al realizar estas estimaciones si: 1) se cuenta con mediciones o estimaciones periódicas de los principales procesos de transporte, 2) se utilizan ventanas espacio—temporales en las que uno de los procesos sea dominante, y 3) se combinan las ecuaciones para varias de estas especies químicas.
- 3) Las tasas estimadas mediante estas estrategias serán representativas de lo que ocurre en escalas espaciales y temporales mayores a las que se determinan mediante incubaciones, enriqueciendo nuestra comprensión de las magnitudes de los procesos a estas escalas.
- 4) Las variaciones de nivel y la variabilidad de los procesos de mezcla afectarán de forma importante tanto a la dominancia relativa de los procesos de transformación de N como a su magnitud.

5.0 Objetivos

5.1 Objetivo general

Contribuir al conocimiento de los procesos de transporte y transformación del N en sistemas acuáticos, y en particular en un embalse tropical eutrofizado, mediante balances de masa de sus especies químicas del N en una serie temporal larga.

5.2 Objetivos específicos

De la primera sección de esta tesis enfocada en los flujos entre la columna de agua con los sedimentos y la atmósfera se presentan los objetivos específicos:

1. Integrar las series temporales de 2002 a 2021 de las concentraciones y flujos de nitrógeno total, así como de sus especies inorgánicas en el embalse de Valle de Bravo y sus fuentes.
2. Estudiar la variación temporal de los flujos de entrada y salida de N del embalse en estos 17 años.
3. Evaluar el impacto de las fluctuaciones de nivel sobre los flujos netos del P y N.
4. Extender los balances de masa de NT, para obtener estimaciones del balance neto de fijación–desnitrificación en el sistema durante estos 20 años.
5. Integrar y correlacionar las series de tiempo de los principales conductores ambientales, parámetros de los procesos de mezcla vertical y parámetros fisicoquímicos del embalse.

Dentro de la segunda sección de esta tesis enfocada en los procesos de transformación del nitrato y amonio:

6. Establecer los balances de masa y las tasas netas de acumulación o decremento de las principales especies de N, en particular nitrato (NO_3^-) y amonio (NH_4^+), para cada uno de los intervalos entre muestreos disponibles (~238) para este periodo.
7. Estimar las tasas de procesos de transformación del N, tales como nitrificación, desnitrificación y amonificación, a escala ecosistémica en intervalos o ventanas espacio–temporales estacionales en las que se asume que estos procesos son dominantes.
8. En caso de obtener estimaciones para un número suficiente de años, evaluar el efecto sobre estos procesos de algunos conductores ambientales relevantes, como son el nivel del agua en el sistema, las variaciones climáticas, el ciclo hidrodinámico del sistema y los procesos asociados como mezcla de frontera y circulación, la disponibilidad relativa de oxígeno disuelto, las condiciones redox, la carga externa y concentraciones de los principales sustratos (nitrato, amonio, y nitrógeno orgánico).

6.0 Área de Estudio

6.1 Sistema Cutzamala

El abastecimiento de agua de la Ciudad de México y Área metropolitana proviene en mayor parte de la sobreexplotación de acuíferos locales, los cuales han reducido su nivel drásticamente, acelerando las tasas de hundimiento del suelo aproximadamente 8 cm por año desde las décadas de los años treinta y cuarenta (IMTA, 2012). Asociado al rápido crecimiento demográfico, el abastecimiento de agua se volvió insuficiente, por lo que en 1972 comenzó la construcción del Sistema Cutzamala (SC), la obra de agua hidráulica más importante del país y que continúa trabajado de forma ininterrumpida desde hace 35 años (CONAGUA 2017).

El SC se encarga de transportar $493.19 \times 10^2 \text{ m}^3$ de agua anuales de la parte alta del río que lleva su nombre y de recolectar el agua de lluvia de su cuenca a través de siete presas, finalmente el agua es tratada en la Planta Potabilizadora de los Berros y transportada para su consumo a: 11 entidades de la Ciudad de México y 11 municipios del Estado de México (, 2005), favoreciendo así a 4.23 millones de habitantes.

El SC está integrado por una red de cuatro presas derivadoras: Tuxpan, Ixtapan del Oro, Colorines y Chilesdo; tres presas de almacenamiento: El Bosque, Valle de Bravo y Villa Victoria; 6 plantas de bombeo que se encargan de transportar el agua desde Michoacán -a una altura de 1,100 m s.n.m- a través de una distancia de 127 km hasta la Ciudad de México – a una altura de 2324 m s.n.m- (Figura 2), con un costo de operación de 1 495.27 millones de pesos, de los cuales el 86% corresponden a energía eléctrica.

Actualmente, debido a las condiciones de su infraestructura, su vulnerabilidad ambiental –que incluye la disponibilidad y calidad del agua y degradación ambiental, así como su gestión administrativa y social-, el SC se considera la fuente de abastecimiento de agua más vulnerable de la Ciudad de México.



Figura 2. Diagrama esquemático del Sistema Cutzamala modificado de CONAGUA (2017).

6.2 Valle de Bravo

En 1985, durante la segunda etapa de construcción del SC, varias presas del antiguo sistema hidroeléctrico Miguel Alemán se anexaron, incluyendo a VB, convirtiéndola en la presa de almacenamiento principal del SC con una capacidad de $394 \times 10^2 \text{ m}^3$ (Comisión Nacional del Agua, 2017). Por sí misma, la presa de VB aporta el 38% del volumen total de agua del SC, que equivale a un tercio del suministro del agua de la Ciudad de México. El embalse se localiza en el Estado de México ($19^\circ 21' 30'' \text{ N}$, $100^\circ 11' 00'' \text{ O}$) a una altitud 1830 m s.n.m.

De acuerdo con el Registro Público de Derechos del Agua, los títulos de concesión de los aprovechamientos superficiales de las aguas del embalse de VB y sus principales afluentes, se enfocan mayormente en su uso urbano, tal como lo muestra la Tabla 3; por lo que, si la calidad del agua se ve afectada, las consecuencias económicas, sociales y en la salud pueden ser graves.

Tabla 3. Concesiones para el uso de agua en los municipios de Amanalco y VB (REPDA, 2012).

| Uso | Amanalco | Valle de Bravo |
|---------------------------------|-----------|----------------|
| Pecuario | 0 | 0 |
| Agrícola | 13 | 40 |
| Doméstico | 2 | 19 |
| Público urbano | 24 | 56 |
| Múltiple | 3 | 23 |
| Industrial | 0 | 0 |
| Servicios | 1 | 98 |
| Acuicultura | 52 | 10 |
| Generación de energía eléctrica | 0 | 1 |
| Total de títulos | 95 | 247 |

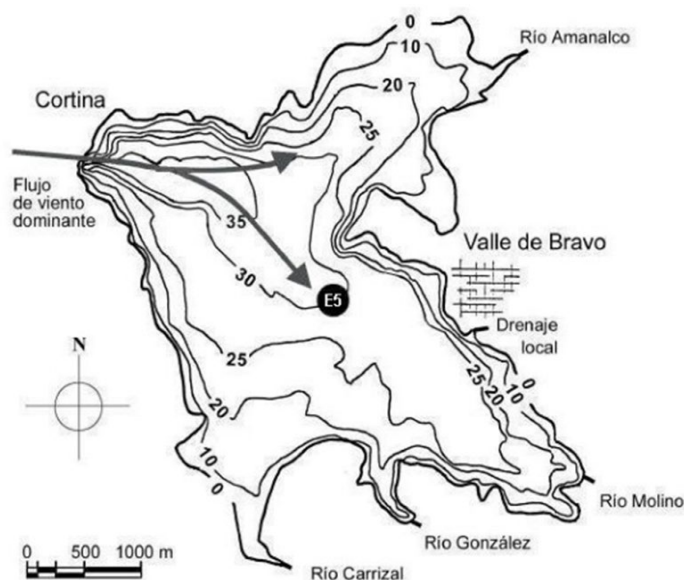


Figura 3. Batimetría y afluentes del embalse de Valle de Bravo tomado de Monroy-Ríos 2004. Actualmente, el SC presenta diversos problemas, entre ellos: 1) pérdida del 13.2 % de su capacidad de almacenamiento desde su construcción en 1942 (Escolero et al., 2016; IMTA, 2012),

2) decremento en su calidad de agua debido de su eutrofización desde 1992 (Olvera Viascán, 1992), 3) en ocasiones, la inocuidad del agua se ha visto comprometida debido a la presencia de cianotoxinas como la microcistina y la anotixina– a (Olvera Viascán, 1992), por lo que elucidar las posibles causas y mecanismos relacionados se ha vuelto prioritario en los últimos años.

Por su gran importancia regional y local se ha realizado un monitoreo sostenido en VB desde 2002, realizando estudios de aspectos relevantes del sistema, incluyendo: Limnología del embalse, balances de agua, PT y NT (Sacristán-Ramírez, 2020; Quintanilla-Terminel, 2012; Barjau-Aguilar, 2018; Ramírez-Zierold et al., 2010), estudios del metabolismo (Valdespino-Castillo et al., 2014; Guimaraes-Bermejo et al., 2018) y de las comunidades fitoplanctónica (Valeriano-Riveros et al., 2014; Alillo-Sánchez et al., 2014; Gaytan-Herrera et al., 2011) y zooplanctónica (Nandini, Merino-Ibarra y Sarma, 2008; Nandini, Sánchez-Zamora y Sarma, 2019), así como sobre procesos de mezcla de fronteras impulsados por el viento. Algunos de los aspectos más relevantes se presentan a continuación:

El embalse de VB se comporta como un lago profundo (profundidad promedio de 21.1 m) y monomítico, cuyo período de circulación se presenta generalmente de octubre a enero; mientras que el resto del año permanece estratificado y con un hipolimnion completamente anóxico, debido a su creciente eutrofización (Merino-Ibarra et al., 2008)

Su clima se caracteriza por dos estaciones bien delimitadas: 1) secas, de noviembre a mayo y 2) lluvias, de junio a octubre. En VB ocurren fuertes brisas (velocidad media 26.6 km h^{-1}) diurnas entre las 12:00 y las 19:00 h que favorecen los procesos de mezcla de frontera y el reabastecimiento de nutrientes al epilimnion, cuya intensidad y frecuencia se incrementa en años de bajo nivel (Alcocer, Merino-Ibarra y Escobar-Briones, 2015; Merino-Ibarra et al., 2021) durante los cuales se ha reportado el desarrollo de las diatomeas sobre las cianobacterias (Valeriano-Riveros et al. 2010).

En relación con el metabolismo ecosistémico, se ha reportado que, aunque en los periodos de estratificación el sistema tiende a prevalecer la producción autóctona sobre la respiración (Guimaraes-Bermejo et al., 2018; Valdespino-Castillo et al., 2014), su comportamiento general es heterotrófico (Guimaraes-Bermejo et al., 2018). Lo anterior se relaciona probablemente con las altas cargas orgánicas que recibe VB por los ríos (Amanalco, Carrizal, González, Molino y Santa Mónica) y drenajes del pueblo aledaño (Tizates y dos Embarcaderos), así como a través de la inyección de agua proveniente de la rama occidental del SC desde la Presa Colorines.

Los diferentes esfuerzos que se han llevado a cabo en VB desde hace 22 años son sumamente valiosos, pues existen pocos estudios de largo plazo que conjunten distintas líneas de investigación en un sistema tropical eutrófico con alta importancia antrópica. Esta tesis busca enriquecer a este compendio de estudios enfatizando en la dinámica biogeoquímica del N.

7.0 Materiales y métodos

Este proyecto se apoya en la base de monitoreo del Laboratorio de Biogeoquímica Acuática (LBA) en Valle de Bravo, así como en los esfuerzos previos de implementación de balances de masa de NT y PT para algunos periodos. Pretende completar y curar la base de datos para establecer el balance de masa de NT para todo el período 2002–2021 y determinar los flujos netos de N entre la columna de agua y los sedimentos, así como entre la columna de agua y la atmósfera.

Propone asimismo profundizar en esta estrategia, implementando los balances de masa específicos para las especies químicas clave del N, en particular el NO_3^- y NH_4^+ , con la intención de utilizar sus tasas de cambio para estimar las tasas de procesos de transformación del N, como nitrificación, desnitrificación y amonificación en ventanas espaciotemporales en las que éstos podrían ser dominantes, propuestas con base en un análisis preliminar de los patrones de estas dos especies del N (Figura 4). A continuación, se describen los aspectos metodológicos de cada uno de los trabajos necesarios para lograr los objetivos del proyecto:

7.1 Monitoreo de los componentes de los balances de agua, N y P

Desde 2002 y hasta la fecha, el LBA ha llevado a cabo muestreos mensuales en la presa de VB, durante los cuales se realizan colectas de agua y registros tanto en la presa como en las principales fuentes que aportan agua y nutrientes al sistema, incluyendo los cinco ríos principales que llegan al embalse, los drenajes urbanos (incluyendo al antiguo Río Tizates), así como la presa de Colorines, desde la cual se bombea intermitentemente agua hacia la presa de Valle de Bravo, cubriendo así, las fuentes principales de agua, nitrógeno y fósforo hacia el embalse.

7.2 Muestreo de la presa y sus fuentes de agua, N y P

En cada muestreo se hicieron registros y colectas en una estación central de la presa, en dos ocasiones a lo largo del día (antes y después del inicio de la brisa local). Se realizan perfiles de: temperatura, oxígeno disuelto, conductividad específica, pH y Eh de toda la columna de agua con una resolución de 1m desde la superficie hasta el fondo, con una sonda multiparamétrica Yellow Spring Instruments (YSI) 6600. Adicionalmente, se colectan muestras de agua a diferentes profundidades, abarcando toda la columna de agua, para determinar las fracciones y especies químicas de N y P según se especifica en la Tabla 4. Esta estación se considera representativa de las condiciones generales del cuerpo de agua, debido a la homogeneidad horizontal que se ha documentado previamente (Merino-Ibarra et al., 2008; Nandini, Merino-Ibarra y Sarma, 2008).

Tabla 4. Fracciones y especies químicas de N y P determinadas en la presa y sus fuentes, así como detalles de la colecta en cada caso. La filtración se llevó a cabo manualmente.

| Determinación | Tipo de Filtro | Observaciones |
|--|--------------------------|---|
| N y P totales | Sin filtrar | |
| N y P disueltos | Fibra de vidrio, Whatman | |
| N y P particulados | tipo GF/F | Se conserva el filtro |
| NO₃⁻, NO₂⁻, NH₄⁺ y Fósforo reactivo soluble | 0.22 µm Millipore™ HA | Se agregan 2 gotas de cloroformo a cada muestra de 30 ml. |

En cada una de las fuentes que aportan agua, N y P hacia el embalse se determinan asimismo las concentraciones de todas las fracciones y especies químicas de N y P enumeradas en la Tabla 4 y los flujos de agua involucrados en cada caso. Metodología detallada en Barjau-Aguilar 2018; Quintanilla-Terminel 2012; Ramírez-Zierold et al. 2010; Sacristán-Ramírez 2020.

7.3 Cuantificación analítica de nutrientes y fracciones de N y P

Para la cuantificación de las especies químicas de N y P se utiliza un auto-analizador de flujo segmentado Skalar modelo San Plus de cinco canales, el cual permite cuantificar simultáneamente: NO₂⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, fósforo reactivo soluble (PRS) siguiendo el protocolo de Kirkwood (1994) Para la determinación de NT, PT y sus fracciones se oxidan las muestras correspondientes siguiendo a Valderrama (1981).

7.4 Balance hidrológico

Adicionalmente, se recaban continuamente los registros diarios de la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA) que incluyen: el volumen del embalse, precipitación, evaporación, extracción e inyección de agua. La información así recabada, junto con los flujos medidos en las fuentes, permite calcular para cada periodo entre dos muestreos los balances hidrológicos y optimizar las mediciones de flujo de agua de los ríos y las otras fuentes, según lo desarrollado por Barjau-Aguilar 2018, que son críticos para la correcta estimación de las cargas N y P y del balance de masa de estos elementos en el embalse.

A continuación, se presenta la ecuación del balance hidrológico, las cuales asumen que el balance está cerrado (Ramírez-Zierold et al., 2010; Barjau-Aguilar, 2018):

$$\Delta V / \Delta t = \Sigma \bar{R}_i + P_i - W - \Sigma (E - P) \times A$$

Donde: $\Delta V / \Delta t$ representa el cambio de volumen de agua en el embalse con respecto al tiempo, \bar{R}_i es el flujo de entrada por cada uno de los afluentes (Ríos y Drenajes), P_i , es la inyección de presas de otras presas del SC, W es flujo de extracción de agua del embalse a la Ciudad de México, E es la evaporación de agua en el embalse, P el flujo por precipitación y finalmente A , representa el Área total del sistema.

7.5 Balances de masa de N y P, cálculo de los flujos netos entre la columna de agua y los sedimentos y entre la columna de agua y la atmósfera.

Una vez curados e integrados todos los datos del periodo 2002 a 2021, se integraron los balances de masa de agua, NT y PT, siguiendo la metodología descrita por Ramírez-Zierold, 2010, Barjau-Aguilar, 2018 y la ecuación (1).

A partir del balance de PT se calculó la sedimentación neta de P utilizando los procesos netos internos (NIP, por sus siglas en inglés; cf. Ramírez-Zierold, 2010, Sacristán-Ramírez, 2019 para cada una de las fechas de muestreo.

A partir de ésta y utilizando la proporción NOP:POP_{hipo} medida en cada muestreo se calculó la tasa neta de sedimentación de N.

Finalmente, restando la sedimentación a los NIP de N obtenidos del balance de NT, se calculó el flujo neto de N entre la columna de agua y la atmósfera (Fijación N₂ –Desnitrificación).

$$\Delta M_{(PT,NT)} / \Delta t = (\sum \text{Entradas}_{(PT,NT)} - \text{Salidas}_{(PT,NT)} \pm NIP_{(PT,NT)}) \quad (1)$$

$$\text{Sedimentación de NT neta} = \text{NOP:POP}_{\text{hipo}} * NIP_{(PT)} \quad (1.1)$$

$$\text{Fijación N –Desnitrificación Neta} = NIP_{(NT)} - \text{Sedimentación de NT Neta} \quad (1.2)$$

Lo propuesto por Ramírez-Zierold, es la base del modelado presentado en esta tesis; sin embargo, es importante mencionar que, aunque el comportamiento de los flujos netos de P y N es el mismo, hay ligeras variaciones en los resultados debido a las diversas modificaciones en el análisis de los datos, las cuales enlisto a continuación:

- 1) Contando con una serie de tiempo más extensa fue posible cerrar el balance de agua al corregir el flujo de los afluentes por iteración (Barjau-Aguilar, 2018) y por tanto los flujos de agua y las cargas de N y P se modificaron.
- 2) Para evitar la sobreestimación de los flujos de sedimentación neta de N, que en el Ramírez-Zierold se advierten, se optó por utilizar la proporción NOP: POP hipolimnética en vez de la epilimnética, pues esta última podría verse afectada por la remineralización de la materia orgánica en la columna de agua.
- 3) A partir de 2011 comenzó la medición del caudal y la toma de muestras en el Río Santa Mónica, por lo que los flujos de 2002 a 2010 fueron reconstruidos con los promedios mensuales de 2011 a 2021.
- 4) No se contó con registros de la primera mitad de 2002, por lo que estos valores se reconstruyeron con los promedios mensuales de 2003 a 2005 por iteración.
- 5) Al contar con una serie temporal tan larga, se realizó una revisión exhaustiva de las concentraciones de cada uno de los afluentes, así como del embalse, donde se eliminaron datos anómalos de la serie de tiempo, siendo el más relevante en este periodo la carga de

agosto de 2002, que presentaba un valor 5 veces mayor a la media de toda la serie temporal, esto impactó fuertemente sobre la sedimentación neta anual de 2002 y en consecuencia en la media del periodo 2002-2005 previamente publicada.

- 6) Cabe mencionar que la serie de tiempo presentada en el Ramírez-Zierold terminaba en agosto de 2005, lo cual también provocó cambios importantes en la media del periodo 2002-2005 previamente publicada.

7.6 Estrategia para la estimación de tasas de procesos de transformación del N en ventanas espacio-temporales estacionales

De forma análoga a lo realizado previamente para el balance de NT se utilizaron los balances de masa de 2002 a 2021 del NH_4^+ (amonio) y del NO_3^- (nitrato) para realizar estimaciones de las tasas de los principales procesos de transformación del N: la nitrificación, la desnitrificación y la amonificación.

Para lograr este objetivo, se seleccionaron las ventanas temporales dentro del ciclo anual limnológico del embalse, en las que los datos y las estimaciones de las tasas mensuales sugerían que cierto proceso domina sobre el resto, es decir, se tengan las tasas máximas (Figura 4) siendo responsable principal del cambio de concentración de las especies de N que afecta. Se utilizaron las tasas de cambio en el hipolimnion (profundidad > 12 m), donde las condiciones que controlan las transformaciones del N varían más nítidamente, aunque durante el periodo de circulación se consideró toda la columna de agua.

Para ello, se partió de la ecuación general de balance de masa para cada especie química, en las que incluyen todos los procesos que se considera pueden generar cambios en la concentración de cada especie química entre una fecha de muestreo y la siguiente, dichas ecuaciones son las siguientes:

$$\Delta (\text{NO}_3^-) / \Delta t = +\text{Nit} - \text{Desnit} - \text{DAMO} - \text{Ana}^* - \text{DNRA} \pm \text{Asim} (\text{NO}_3^-) \pm Q (\text{NO}_3^-) \pm \text{Mix} (\text{NO}_3^-) \quad (2)$$

$$\Delta (\text{NH}_4^+) / \Delta t = -\text{Nit} + \text{Amo} - \text{Ana} + \text{DNRA} \pm \text{Asim} (\text{NH}_4^+) - \text{Emisión} (\text{NH}_3) \pm Q (\text{NH}_4^+) \pm \text{Mix} (\text{NH}_4^+) \quad (3)$$

Donde: $\Delta (i) / \Delta t$ – es la tasa de cambio en la masa de la especie química “i” por unidad de área del embalse dividida por el tiempo entre periodos, es decir es la tasa de cambio neta de i en el embalse.

Nit – es la tasa de nitrificación

Amo – es la tasa de amonificación

Desnit – es la tasa de desnitrificación

DAMO- es la tasa de desnitrificación anóxica del metano

Ana – es la tasa de la oxidación no asimilativa del amonio (Anammox)

DNRA – es la tasa de la reducción no asimilativa del nitrato a amonio

Asim – es la tasa de asimilación neta de la especie química “i” por parte de la comunidad biológica.

Q (i) – Es la entrada/salida neta de la especie química “ i “ debida a todas las cargas hacia el embalse (o salidas, como la debida a la extracción de agua) durante ese periodo.

Mix (i) – Es el cambio en la masa de la especie química en el hipolimnion debido a procesos puntuales de mezcla de fronteras. El cambio puede ser positivo o negativo, dependiendo de las concentraciones en las capas involucradas

Los primeros cuatro términos corresponden a los procesos redox de transformación del nitrógeno que pueden afectar a cada una de las especies químicas. El signo indica si se produce la especie química (+) o si se consume (–) en cada caso. * En el caso de la tasa de cambio de NO_3^- , se incluye aquí el proceso anammox debido a que, aunque lo que este consume es NO_2^- , dicho nitrito se encuentra casi continuamente agotado y la fuente posible del mismo es el NO_3^- , por lo que, de ocurrir, implicaría un consumo de NO_3^- equivalente al NO_2^- consumido en su reacción con el NH_4^+ . Adicionalmente, en la ecuación general se incluye la asimilación neta de cada una de las especies; sin embargo, en esta tesis no pudo ser estimada. Por su parte, debido a las condiciones de VB, es posible que se favorezca la emisión de NH_3 (amoníaco); sin embargo, es una interrogante aún.

Los otros dos términos corresponden a los mecanismos de transporte de nutrientes, tanto externos como internos, cuya no inclusión ha impedido en otros casos el uso efectivo de estimaciones de tasas de transformación mediante balances de masa (Nielsen et al. 1995, Nixon et al. 1997, Kelly 1997). Afortunadamente, en este caso contamos con la información necesaria para incluir estos transportes en el balance. Las cargas netas (Q) se obtuvieron a partir de los datos de flujo para cada caso y de las concentraciones correspondientes. Las tasas de transporte debido a eventos de mezcla durante la estratificación se calcularon a partir de los coeficientes de difusión vertical (Dz) estimados por Ramírez–Zierold et al. (2015) y Merino–Ibarra et al. 2021 para cada intervalo entre muestreos de la serie de datos de VB.

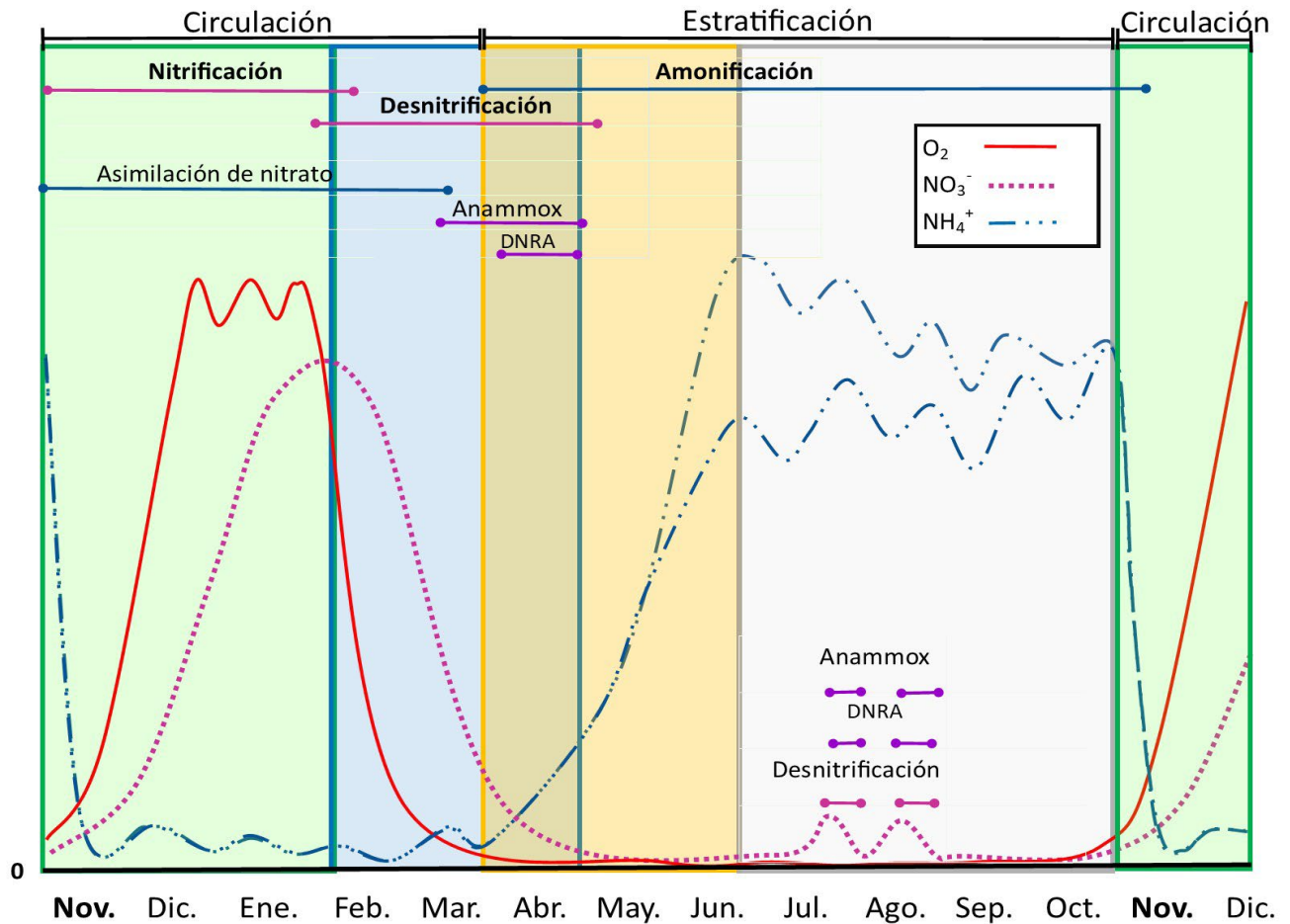


Figura 4. Diagrama conceptual de las transformaciones redox del N en el embalse tropical eutrofizado de VB durante un ciclo de circulación–estratificación– circulación., realizado con base en el análisis preliminar de los registros en VB a lo largo de 2002-2015. Se muestran las concentraciones relativas de O_2 (línea roja) NO_3^- (línea punteada en morado) y NH_4^+ (línea segmentada en azul). Se indican los intervalos en que se propone ocurren los principales procesos. Se muestran asimismo las ventanas espacio– temporales donde se propone que un proceso domina, y que se refieren en la sección de métodos: 1. Verde–Ventana de nitrificación. 2. Azul–Ventana de desnitrificación. 3. Amarilla– Ventana de amonificación, 4. Gris– Ventana donde podrían presentarse diversos procesos simultáneamente. Se muestra también el sobrelape de las ventanas 2 y 3, en las que se verificará que procesos dominan.

Para la estimación de tasas de cada proceso se trabajó con los cambios en la masa de uno o más de los nutrientes involucrados, pero dentro de las ventanas espaciales en las que se asume que dicho proceso es dominante (Figura 4); y/o que es posible resolver los demás procesos mediante varias ecuaciones, o bien acotarlos o aproximarlos. A continuación, se presenta brevemente lo previsto para cada proceso:

7.6.1 Nitrificación

Cuando el nitrato aumenta su concentración hasta alcanzar su máximo anual asumimos que dominó la nitrificación, lo cual ocurrió durante la primera parte del periodo de circulación del embalse, c (Figura 4). En este caso, las ecuaciones (2) y (3) se reducen a las siguientes:

$$\Delta (\text{NO}_3^-) / \Delta t = +\text{Nit} \pm \text{Asim} (\text{NO}_3^-) \pm Q (\text{NO}_3^-) \quad (4)$$

$$\Delta (\text{NH}_4^+) / \Delta t = -\text{Nit} \pm \text{Asim} (\text{NH}_4^+) \pm Q (\text{NH}_4^+) \quad (5)$$

Por tratarse de la circulación, se consideró toda la columna de agua, y solamente se requirió incluir en la ecuación el transporte por carga externa (Q). Adicionalmente, dado que el NH_4^+ es la forma de nitrógeno preferida por la mayoría de los productores primarios, se asumió que la asimilación es principalmente de NH_4^+ , que la PPN se traduce completamente en $\text{Asim} (\text{NH}_4^+)$ y que $\text{Asim} (\text{NO}_3^-) = 0$. Es importante señalar que bajo condiciones de limitación de N los organismos pueden activar los mecanismos de incorporación de ambas especies (Flores y Herrero, 2005), factor que, hasta el momento el modelo no contempla.

7.6.2 Desnitrificación y Fijación de N

Aunque la desnitrificación puede ocurrir en diversos momentos y espacios en los que se presenten las condiciones que la favorecen, inicialmente, se consideró que es el proceso dominante –y por tanto responsable principal del cambio en la concentración de las especies involucradas– en la ventana temporal caracterizada por una evidente caída del nitrato, la cual se presenta regularmente en Valle de Bravo al final del periodo de circulación y el inicio de la estratificación del embalse (Figura 4, periodo en azul). En este caso, dado que la desnitrificación no afecta al amonio, para su estimación solamente es de interés la aplicación a este caso particular de la ecuación (2):

$$\Delta (\text{NO}_3^-) / \Delta t = -\text{Desnit} + \text{Asim} (\text{NO}_3^-) \pm Q (\text{NO}_3^-) \quad (6)$$

En este caso, donde los datos muestran que la concentración de amonio es muy baja, se asumió que la mayor parte de la asimilación de N se hace como nitrato, por lo que la PPN se traducirá en $\text{Asim} (\text{NO}_3^-)$.

7.6.3 Amonificación

Con la estratificación ya establecida se presenta un rápido aumento de la concentración de amonio en el hipolimnion (Figura 4, ventana en amarillo), que ofrece la posibilidad de estimar las tasas de amonificación en el momento en que claramente dominan sobre otros procesos que podrían producir o consumir amonio. DNRA ya no puede ser importante, dado que el nitrato ha sido totalmente consumido en la etapa previa. Anammox tampoco puede ser el proceso dominante, pues depende del suministro regular de nitrato o nitrito y (Enrich-Prast et al., 2016), Por lo tanto, en esta ventana, la ecuación (3) tendría la siguiente forma:

Haga clic o pulse aquí para escribir texto. $\Delta (\text{NH}_4^+) / \Delta t = +\text{Amo} \pm Q (\text{NH}_4^+) \pm \text{Mix}$
 $(\text{NH}_4^+) \quad (3)$

Calculadas las tasas de transporte, se podría entonces estimar la tasa de amonificación una vez corregido el cambio en la masa de amonio por las mismas.

Sin embargo, es importante mencionar que anammox podría ocurrir puntualmente en sitios donde converjan condiciones óxico-anóxicas, como el agua de los ríos rica en nitratos y oxígeno con el hipolimnion anóxico y carente de nitratos, o bien, entre el epilimnion y el hipolimnion. Sin embargo, su estimación no será considerada dentro de esta tesis.

7.7. Efectos de conductores ambientales relevantes sobre las tasas de transformación de N y su variabilidad

Para evaluar las posibles Relaciones de las tasas estimadas y los principales conductores que generan cambios en el embalse: como son el nivel del agua, los flujos verticales, la circulación y la carga externa, se contó con los registros concurrentes de estos conductores. Se utilizaron herramientas de análisis estándar, como el trazado gráfico, el cálculo de tendencias, correlaciones de Pearson y para el caso de la descripción de la variación interanual de los procesos internos netos se utilizaron una serie de promedios corridos por triplicado. Para todo ello se utilizaron los softwares: Microsoft Excel 365 (Microsoft Corporation, 2019), Rstudio (RStudio Team, 2020) con las librerías: tidyverse(Wickham et al., 2019) y ggplot2 (Wickham, 2009) así como Surfer(Golden Software, 2020) para los diagramas de contorno de oxígeno, nitrato y amonio.

8.0 Resultados del balance de agua, la carga externa y la extracción de N

8.1 Balance hidrológico del embalse de Valle de Bravo

A lo largo de 21 años, el embalse experimentó grandes fluctuaciones de nivel, causadas principalmente por políticas de gestión relacionadas con la extracción de agua hacia la ciudad de México y la inyección de agua de las presas del oeste del SC. En menor medida, también debidas al efecto de las variaciones estacionales en los flujos de sus afluentes, precipitación y evaporación.

En la Figura 5 podemos distinguir dos patrones en el comportamiento del nivel: 1) Alto nivel con bajas fluctuaciones (L-WLF) cuando el nivel del embalse anual promedio permaneció por arriba de su media histórica (1825.5 m s.n.m), y se presentó durante 2002 a 2005 ($M=1827.0 \pm 0.50$ m s.n.m) y de 2014 a 2019 ($M=1827.7 \pm 0.8$ m s.n.m). 2) Altas fluctuaciones de nivel (H-WLF), ocurrieron cambios drásticos de nivel alcanzando sus mínimos históricos, durante 2006–2013 ($M=1824.0 \pm 1.3$ m s.n.m) y en 2020–2021 (1821.8 ± 6.8 m s.n.m).

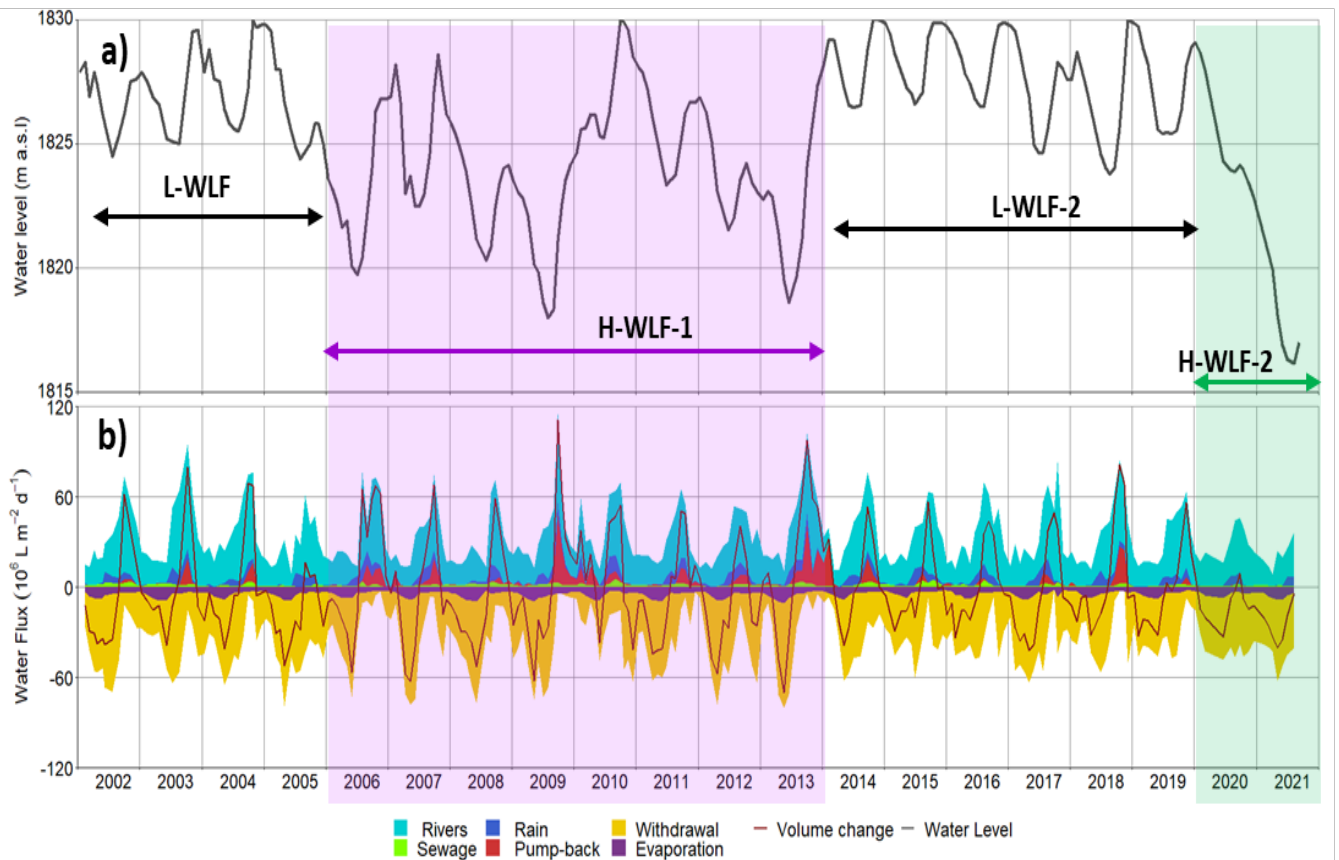


Figura 5. a) Las fluctuaciones de nivel (m s.n.m) y b) flujos de agua ($10^6 \text{ L m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) del embalse de Valle de Bravo 2002-2021. Los dos periodos de bajas fluctuaciones de nivel (L-WLF) están señalizados con flechas negras en el recuadro morado se señala el primero periodo de altas fluctuaciones de nivel (H-WLF -1) y en el recuadro verde el segundo periodo de altas fluctuaciones de nivel (L-WLF-2).

Tabla 5. El balance hidrológico del embalse de Valle de Bravo de 2002 a 2021. Medias anuales de los componentes del balance hidrológico para los periodos de: bajas fluctuaciones de nivel 1 (L-WLF-1) de 2002 -a 2005, de altas fluctuaciones de nivel 1 (H-WLF -1) de 200 a 2013), bajas fluctuaciones de nivel 2 (L-WLF-2) de 2014 a 2019 señalado en color morado, de altas fluctuaciones de nivel 2 (H-WLF -2) de 2020 a 2021 señalado en color verde y la media histórica del periodo de estudio de 2002 a 2021 con el porcentaje de cada flujo con respecto a la entrada externa.

| | L-LWF-1 | H-LWF-1 | L-LWF-2 | H-LWF-2 | Histórica | |
|---|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|------|
| | 2002-2005 | 2006-2013 | 2014-2019 | 2020-2021 | 2002-2021 | |
| Embalse | | | | | | |
| Nivel (m a.s.l) | 1827 | 1824 | 1828 | 1822 | 1825 | |
| Mínimo | 1824 | 1818 | 1824 | 1816 | 1816 | |
| Máximo | 1830 | 1830 | 1830 | 1829 | 1830 | |
| Área (10 ⁶ m ²) | 16.7 | 15.5 | 17.8 | 18.4 | 16.7 | |
| Volumen (10 ⁶ m ³) | 342.7 | 290.2 | 351.1 | 256.2 | 315.6 | |
| $\Delta V/\Delta t$ (10 ⁶ m ³ y ⁻¹) | -25.6 | 7.2 | 3.9 | -102.0 | -11.3 | |
| Flujos (10⁶ m³ y⁻¹) | | | | | | |
| Entradas | | | | | | |
| Entradas | 215.8 | 199.5 | 228.5 | 147.3 | 206.2 | 100% |
| Precipitación | 15.4 | 17.3 | 19.3 | 11.2 | 16.9 | 8% |
| Inyección | 7.0 | 20.3 | 14.4 | 0.2 | 13.8 | 8% |
| Afluentes (Ríos+ Drenajes) | 193.4 | 162.0 | 195.0 | 135.9 | 175.6 | 84% |
| ○Ríos | 184.9 | 153.9 | 186.5 | 131.1 | 167.6 | 80% |
| - Amanalco | 86.2 | 86.7 | 104.4 | 74.5 | 90.7 | 80% |
| - Molino | 67.3 | 41.8 | 39.7 | 36.9 | 45.8 | 44% |
| - Gonzales | 15.4 | 12.8 | 16.9 | 9.1 | 14.2 | 21% |
| - Carrizal | 12.9 | 7.5 | 19.1 | 5.1 | 11.9 | 7% |
| - Santa Mónica | 3.1 | 5.0 | 6.3 | 5.4 | 5.0 | 2% |
| ○Drenajes | 8.5 | 8.1 | 8.4 | 4.8 | 7.9 | 4% |
| - Tizates | 6.2 | 4.2 | 5.4 | 2.9 | 4.8 | 2% |
| - Embarcadero I | 1.0 | 2.7 | 2.2 | 1.0 | 2.0 | 1% |
| - Embarcadero II | 1.3 | 1.2 | 0.8 | 0.8 | 1.1 | 0% |
| Salidas | | | | | | |
| Salidas | -239.5 | -191.9 | -223.1 | -236.0 | -215.2 | -99% |
| Evaporación | -29.6 | -28.4 | -28.9 | -29.6 | -28.9 | -13% |
| Extracción | -209.9 | -163.5 | -194.2 | -206.4 | -186.3 | -85% |
| Entradas- Salidas | -23.7 | 7.6 | 5.4 | -88.7 | -9.0 | 1% |

El balance hídrico no sólo es relevante para la posterior estimación de las cargas y descargas de las especies de N, también los patrones de gestión del nivel del embalse desempeñan un papel fundamental en los procesos biogeoquímicos del N, como se discutirá más adelante.

8.2 Carga Externa de las especies de nitrógeno

Los ríos son los principales aportadores de N con el 76.4 % de las entradas totales de N, debido al alto volumen de su caudal. Pese a que su caudal apenas representa el 4% de los flujos de agua, debido a sus elevadas concentraciones, los drenajes son la segunda entrada principal de N, con el 14.5% del total. Finalmente, la inyección es otra importante fuente de N, que aporta en promedio el 7.1% de la carga externa (Figura 5 y Tabla 6), y se caracteriza por una gran variabilidad temporal, particularmente interanual, debido a la gestión del SC.

Con respecto a el aporte de NID -integrada por NH_4^+ , NO_2^- y NO_3^- - constituye el 57% de la carga externa de N (Tabla 6, Figura 6.c). La especie dominante es el nitrato, seguida de la fracción orgánica, del amonio y finalmente del nitrito.

En cuanto a la evolución temporal, en la Figura 6.a se aprecia la estacionalidad de los flujos de agua, asociada al patrón hidrológico de la cuenca, en particular al de la lluvia. En el panel intermedio (Figura 6.b) se muestra la evolución temporal de la carga de NT para los 21 años de estudio, donde resalta que la periodicidad de la carga está regida por los ríos. Este mismo panel ilustra la participación de las distintas fuentes en dicha carga, resaltando los episodios de alta inyección que se presentan en años específicos, en algunos casos, la inyección superará a los drenajes con respecto a la carga, como ocurrió durante 2009, 2013 y 2018 (Barjau-Aguilar, 2018).

Cabe señalar que, como parte de la revisión e integración de la serie de datos, se identificó la ausencia de registros de las determinaciones de las diversas especies de N en los ríos durante los años 2002– 2005, la cual no se ha podido subsanar. Dado que sí se cuenta con los registros de N total, afortunadamente esto no limita el establecimiento del balance de NT para el período completo. Se realizó un ejercicio de reconstrucción de dichas especies, con base en las proporciones de estas para el resto del período. El resultado de esta reconstrucción se incluye, debidamente señalado en las siguientes tablas y figuras.

Así, en la Tabla 6 se presentan las medias históricas de la carga de las especies de N de interés para los años donde se contaba con los datos disponibles de todas las especies (2006– 2021), mientras que la serie temporal de las cargas y su especiación abarca todo el período de estudio y se utilizaron para la estimación tanto de los balances de NT, así como para la estimación de las tasas de los procesos de transformación se muestran en la Figura 6.

Tabla 6. La carga anual media de las especies del N en VB durante 2005–2021.

| Especie | Ríos (10^3kg N y^{-1}) | Drenajes (10^3kg N y^{-1}) | Inyección (10^3kg N y^{-1}) | Carga externa (10^3kg N y^{-1}) | Aporte (%) |
|------------------------------|--------------------------------------|--|---|---|---------------|
| NT | 285 | 49 | 21 | 285 | 100.0% |
| N _{Org} | 120 | 24 | 10 | 120 | 41.9% |
| NID | 158 | 25 | 10 | 158 | 55.3% |
| NH ₄ ⁺ | 16 | 16 | 2 | 16 | 5.5% |
| NO ₂ ⁻ | 2 | 1 | 0 | 2 | 0.6% |
| NO ₃ ⁻ | 140 | 8 | 8 | 140 | 49.1% |

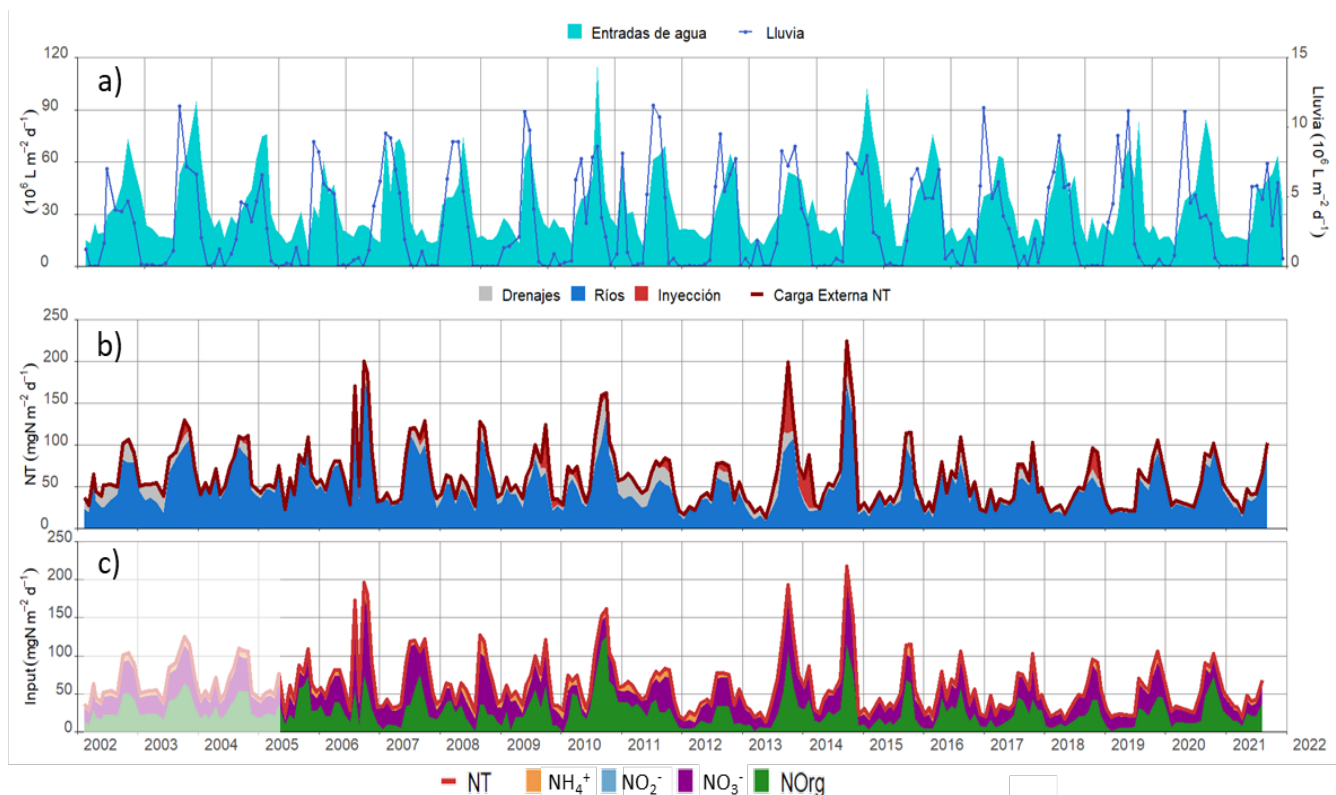


Figura 6. Series temporales de los flujos diarios de entrada de agua y las cargas de nitrógeno total de los ríos, los drenajes y la inyección-, así como el aporte de las cargas de las especies de nitrógeno hacia el embalse de Valle de Bravo de 2002 a 2021. a) Flujos de entrada de agua diarios y lluvia ($10^6\text{ L m}^{-2}\text{d}^{-1}$), b) Carga de NT diaria de los ríos, los drenajes y la inyección ($\text{mg N m}^{-2}\text{d}^{-1}$), c) especiación de la carga total de N diaria ($\text{mg N m}^{-2}\text{d}^{-1}$). Los datos de las especies y fracciones de N entre 2002 a 2005, marcados en colores tenues, fueron reconstruidos con base en una serie de regresiones simples de las proporciones de las especies a lo largo de las series temporales disponibles (2006-2021).

8.3 Extracción de las especies de N del embalse.

La extracción es el mayor determinante en las variaciones de nivel en el embalse, así como en los procesos biogeoquímicos, pues representa la única salida directa de nutrientes de VB. Su flujo es regulado por el Organismo Regulador de Cuenca conforme a la necesidad de abastecimiento de agua para la Ciudad de México y otras ciudades, así como por los criterios de gestión del SC en su conjunto, que considera tanto la disponibilidad de agua en cada una de las presas que lo conforman, como las posibilidades y costos del bombeo, la capacidad de tratamiento en la planta potabilizadora y el suministro requerido.

La cantidad de N que es extraída depende tanto de su flujo como de la concentración de las especies en cuestión en la capa profunda del embalse (>12 m al fondo del embalse), dado que es en esta capa donde se localizan las compuertas que se utilizan para la Extracción y la Inyección.

En la Figura 7 se presentan los flujos, la evolución temporal de la extracción y la salida de N de VB que implica. En contraste con lo que ocurre en las cargas de entrada a VB, la fracción de N que predomina en la extracción es la orgánica con el 55 % (Tabla 7). Salta a la vista que el NH_4^+ es la especie inorgánica predominante con el 37 % del flujo de N extraído, mientras que y la de NO_3^- es apenas el 7 % del nitrógeno extraído en contraste con el 47 %.

Tabla 7. Extracción media anual de las especies de nitrógeno en el embalse de Valle de Bravo de 2002 a 2021.

| Especie | Extracción (10^3kg N y^{-1}) | Aporte (%) |
|------------------------------|--|---------------|
| NT | -229 | 100% |
| N _{Org} | -130 | 57% |
| NID | -99 | 43% |
| NH ₄ ⁺ | -82 | 36% |
| NO ₂ ⁻ | -1 | 1% |
| NO ₃ ⁻ | -16 | 7% |

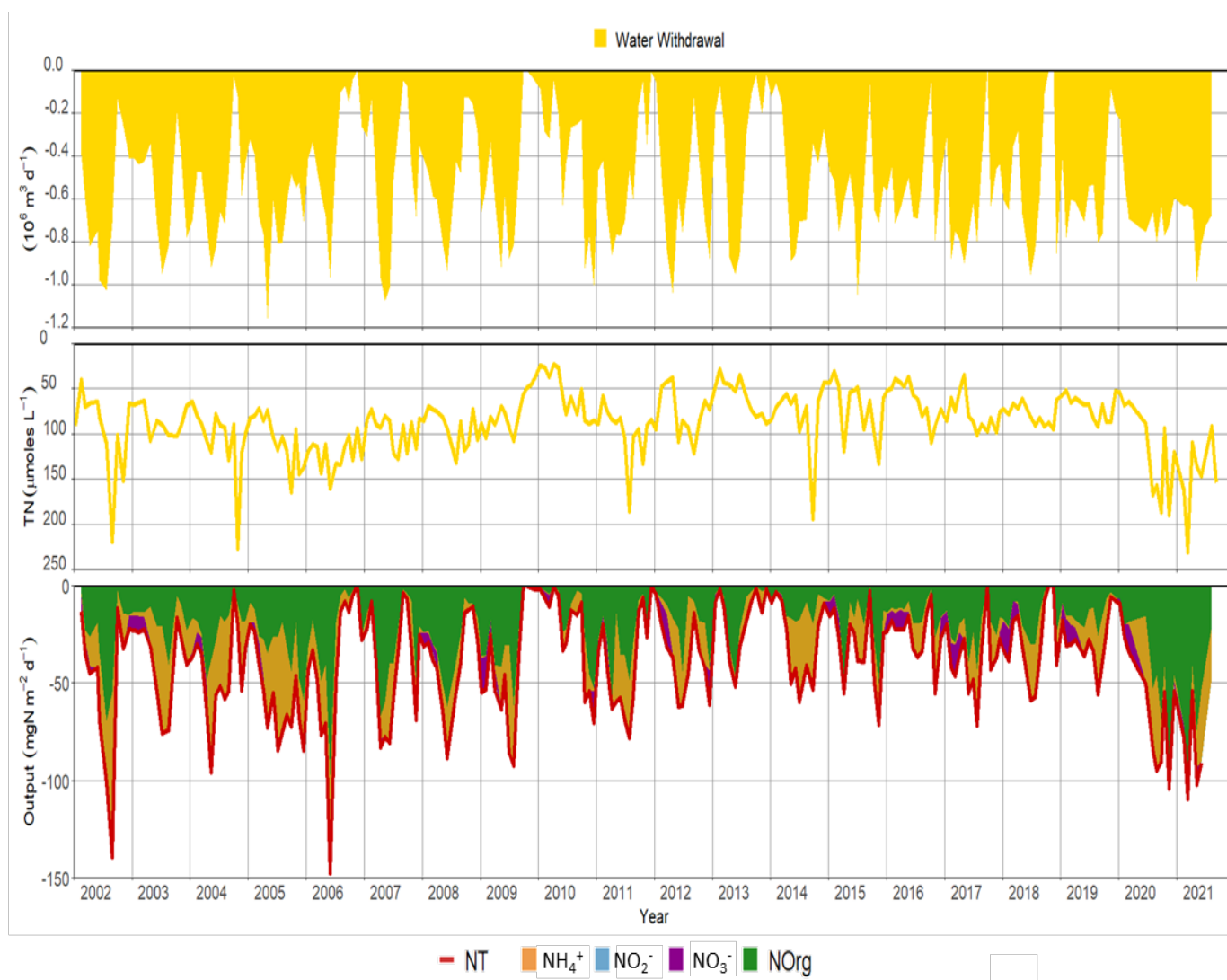


Figura 7. Series temporales de los flujos de extracción diaria de agua, del nitrógeno total desglosado en sus especies del embalse de Valle de Bravo durante el período de 2002 a 2021. Muestra: a) el volumen de agua extraído ($10^6 \text{ L m}^{-2} \text{ d}^{-1}$), b) la concentración de NT en el agua extraída (μM). c) la salida de nitrógeno total ($\text{mg N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) que implicó la extracción de agua de VB a lo largo del período estudiado, desglosándose cada una de las fracciones y especies químicas determinadas del N.

Con el fin de tener mayor claridad en la presentación y orientar al lector, los resultados con su respectiva discusión y conclusiones; el contenido de la tesis se presentará de la siguiente manera:

- **Sección 9.0- Los procesos internos netos del N y P.** Abordará todo lo relacionado con los flujos netos de N y P entre la columna de agua con los sedimentos y la atmósfera.
- **Sección 10.0- Los procesos de transformación del N.** Presentará los resultados, discusión y conclusiones de las transformaciones del nitrato y amonio, así como la estimación de las tasas de: nitrificación, desnitrificación, amonificación y fijación de N_2 .

9.0 Los procesos internos netos del nitrógeno y fósforo

9.1 Resultados

9.1.1 El Balance de P y N total

Los componentes de los balances de P y N total presentan gran variabilidad mensual, por lo que, para facilitar la visualización de las tendencias de largo plazo, así como para observar las diferencias significativas entre los años, integré los balances a escala anual (Figuras 8 y 9), finalmente en la Tabla 8 se muestran los valores promedio de los componentes del balance de P y N para los periodos de H-WLF y L-WLF.

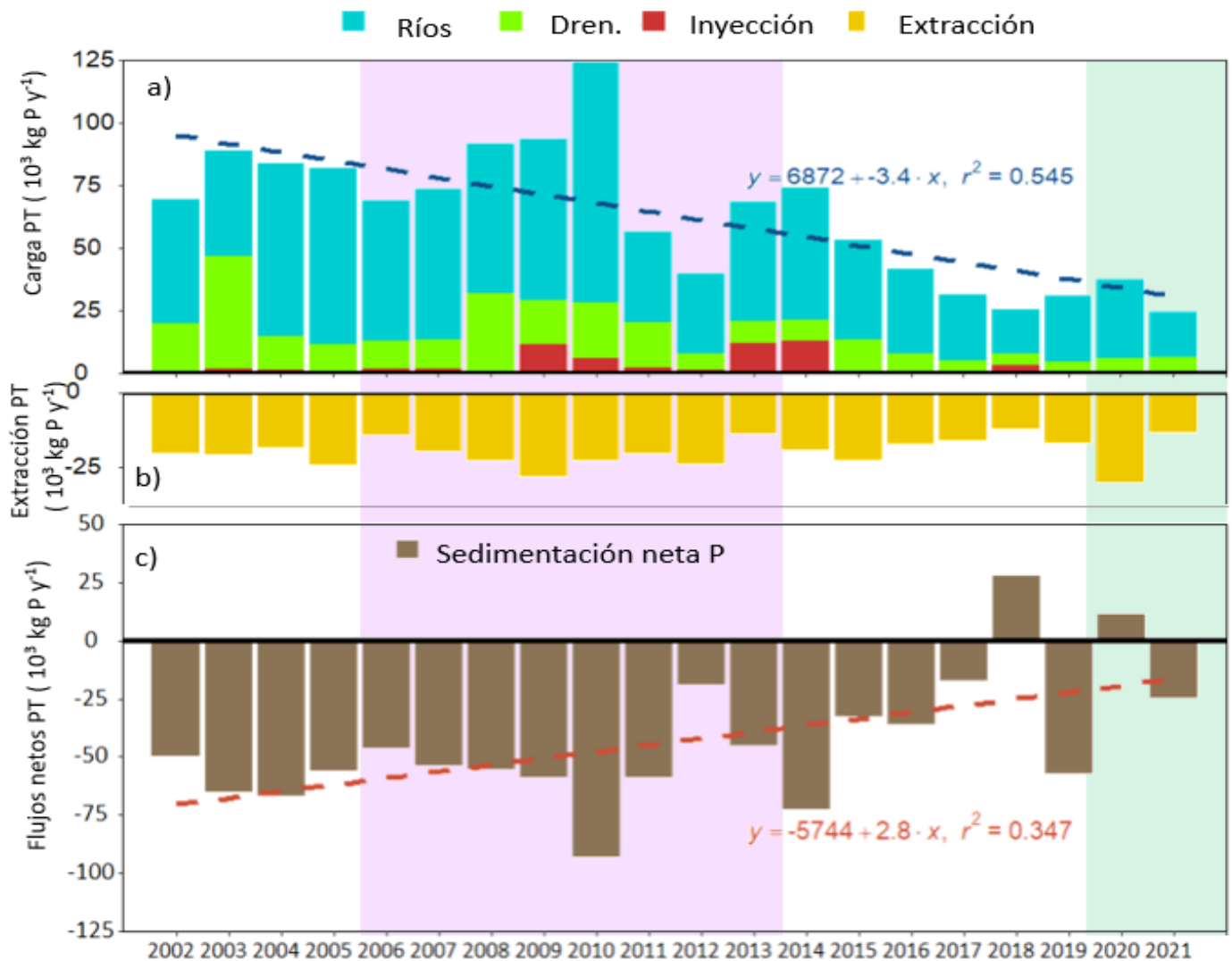


Figura 8. Componentes del balance de P anualizado del embalse de Valle de Bravo de 2002 a 2021. a) La carga externa de PT desglosada en ríos, drenajes e inyección, b) extracción de PT, c) sedimentación neta de P. Las líneas punteadas muestran las tendencias de largo plazo de la carga externa (azul) y de la sedimentación neta de P (café), así como sus ecuaciones lineales y sus coeficientes de correlación.

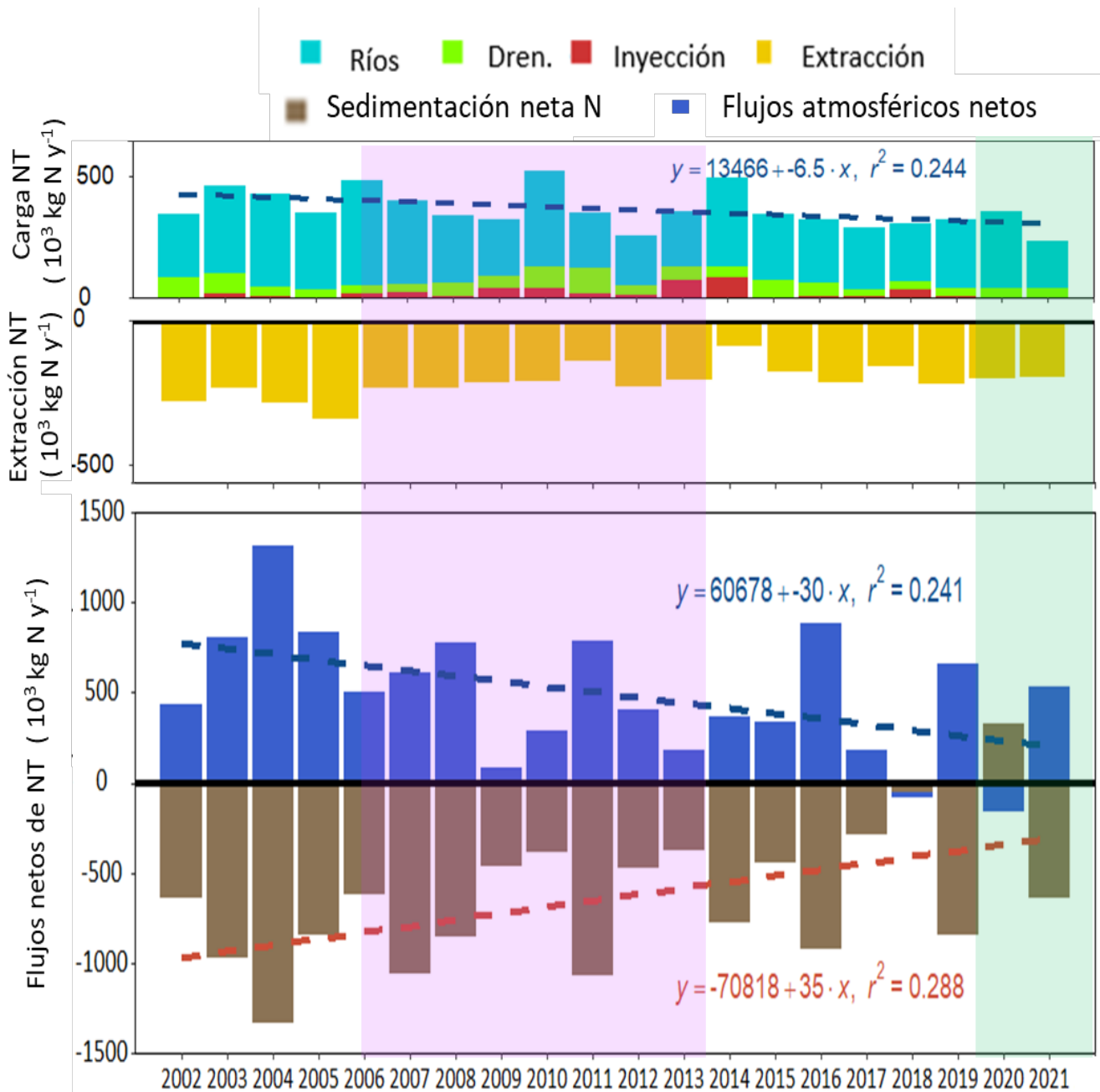


Figura 9. Componentes del balance de N anualizado del embalse de Valle de Bravo de 2002 a 2021. a) La carga externa de NT desglosada en ríos, drenajes e inyección, b) la extracción de NT, c) los flujos netos de N integrados por: la sedimentación neta de N y los flujos atmosféricos netos. Las líneas punteadas muestran las tendencias de largo plazo de la carga externa (azul), de la sedimentación neta de P (café), y los flujos atmosféricos netos (azul), así como sus respectivas ecuaciones lineales y sus coeficientes de correlación.

En las figuras 8 y 9, se muestran las cargas anuales de PT y NT y su tendencia a lo largo del periodo de estudio, donde destaca la reducción de la carga externa desde 2011. Comparando las medias anuales del de los años de 2002 a 2010 con 2011-2018, la carga de los ríos disminuyó un 31%, viéndose reflejado en un decremento del 21% de la carga total.

La extracción por su parte representa la única salida física directa de N y P del sistema y a comparación de la carga externa anual, no muestra una tendencia clara en el tiempo, en su lugar se observa que se ha mantenido relativamente constante durante los 21 años, pues está relacionada con el abasto de agua para la Ciudad de México.

La integración de los flujos de entrada y salida de N con las variaciones de masa de N en el embalse permitió establecer el balance de NT (Figura 9, Tabla 8,). A partir de este balance pueden calcularse dos flujos netos de N: 1) entre los sedimentos y columna de agua, -cuyo cálculo depende también del balance de PT, (Ramírez-Zierold et al., 2010; Sacristán-Ramírez, 2020; Barjau-Aguilar, 2018) y, a partir de dicho flujo, calcular 2) el flujo neto de N entre la columna de agua y la atmósfera (Figuras 9.c y 10).

Los flujos netos de N presentan gran variación en la escala mensual sin un patrón estacional claro a simple vista. En la escala anual, tanto los flujos netos con los sedimentos y la atmósfera muestran una clara tendencia hacia la reducción (Figura 9.c). Los mecanismos que podrían estar involucrados serán discutidos ampliamente en la discusión.

A lo largo de 19 años, el embalse se comportó como sumidero de P y N ($9.6 \pm 4.1 \text{ g N m}^{-2} \text{ y}^{-1}$), como ocurre en diversos de los sistemas epicontinentales (Harrison et al., 2009). Para VB, la sedimentación neta es el principal proceso de remoción de P y N de la columna de agua, a diferencia de otros sistemas templados y humedales en donde la desnitrificación es el principal proceso de remoción de N de la columna de agua (Saunders y Kalff, 2001; Tomaszek y Koszelnik, 2003; Seitzinger, 1988).

Únicamente se presentaron dos años donde la carga interna de P y N- flujos de los sedimentos a la columna de agua- fue mayor a la sedimentación y los flujos netos estuvieron gobernados por la desnitrificación. Esto asociado a dos eventos extraordinarios: En 2018 debido a una fuerte inyección durante un año de alto nivel y en 2020 debido a la mayor extracción de P y N total reportada para el periodo de estudio.

En el tiempo los tres flujos aquí estudiados -sedimentación neta de P, sedimentación neta de N y los flujos netos de N con la atmósfera- se observó una clara tendencia decreciente (Figura 8), asociada a las fluctuaciones de nivel (Tabla 8) , cuyos posibles mecanismos serán descritos más adelante.

Tabla 8. Balances anuales de fósforo y nitrógeno totales del embalse de Valle de Bravo de 2002 a 2021. Medias anuales de cada componente de los balances de P y N para los periodos de: bajas fluctuaciones de nivel 1 (L-WLF-1) de 2002 -a 2005, de altas fluctuaciones de nivel 1 (H-WLF -1) de 200 a 2013), bajas fluctuaciones de nivel 2 (L-WLF-2) de 2014 a 2019 señalado en color morado, de altas fluctuaciones de nivel 2 (H-WLF -2) de 2020 a 2021 señalado en color verde y la media histórica del periodo de estudio de 2002 a 2021 con el porcentaje de cada flujo con respecto a la entrada externa.

| | L-LWF 2002-2005 | H-LWF 2006-2013 | L-LWF-2 2014-2019 | H-LWF-2 2020-2021 | Histórica 2002-2021 | |
|--|--------------------|--------------------|----------------------|----------------------|------------------------|--------------|
| PT | | | | | % Entrada | |
| Masa de PT embalse (10^3 kg P) | 25.8 | 30.8 | 25.8 | 21.5 | 27.4 | |
| Δ kgPT/ Δ dt (10^3 kg P y^{-1}) | 0.9 | 2.7 | -5.8 | 0.4 | -0.4 | |
| Flujos de PT (10^3 kg P y^{-1}) | | | | | | |
| Ríos | 57.9 | 56.4 | 32.7 | 24.7 | 46.4 | 74% |
| Drenajes | 22.3 | 15.9 | 7.0 | 6.3 | 13.5 | 21% |
| Inyección | 0.9 | 4.7 | 3.2 | 0.0 | 3.0 | 5% |
| Entradas | 81.1 | 77.1 | 42.9 | 31.0 | 63.0 | 100% |
| Salidas | -20.8 | -20.5 | -17.3 | -21.7 | -19.7 | -31% |
| Entradas-Salidas | 60.3 | 56.6 | 25.6 | 6.9 | 43.1 | 68% |
| Flujo interno neto | -59.4 | -53.9 | -31.3 | -6.5 | -43.5 | -69% |
| Sedimentación neta | -59.4 | -53.9 | -31.3 | -6.5 | -43.5 | -69% |
| NT | | | | | % Entrada | |
| Masa de NT embalse (10^3 kg N) | 370.4 | 289.0 | 287.9 | 366.1 | 312.7 | |
| Δ kg NT/ Δ dt (10^3 kg N y^{-1}) | 14.4 | -22.7 | -10.9 | -74.9 | -17.0 | |
| Flujos de NT (10^3 kg N y^{-1}) | | | | | | |
| Ríos | 331.6 | 293.3 | 281.3 | 254.3 | 293.4 | 80% |
| Drenajes | 59.3 | 58.5 | 44.2 | 38.7 | 52.4 | 14% |
| Inyección | 6.5 | 27.7 | 22.4 | 0.4 | 19.1 | 5% |
| Entradas | 397.4 | 379.5 | 347.8 | 293.3 | 364.9 | 100% |
| Salidas | -285.2 | -194.0 | -194.7 | -372.6 | -230.3 | -63% |
| Entradas-Salidas | 112.2 | 185.4 | 153.1 | -105.6 | 132.0 | 36% |
| Flujo interno neto | -97.9 | -208.2 | -164.0 | 30.7 | -149.0 | -41% |
| Proporción NOP: POP | 35 | 26 | 33 | 49 | 32 | 9% |
| Sedimentación neta | -947.2 | -662.4 | -555.7 | -156.9 | -636.8 | -174% |
| Flujos atmosféricos netos | 849.3 | 454.2 | 391.7 | 187.6 | 487.8 | 134% |

9.1.2 Descripción general de los periodos de altas y bajas fluctuaciones de nivel.

Para abordar con mayor claridad el efecto de las fluctuaciones de nivel sobre los flujos de N y P, aquí estudiados, resumo a continuación de las características hidrológicas y biogeoquímicas más relevantes de los periodos, que considero guiará al lector a lo largo de la discusión.

Primer periodo de bajas fluctuaciones de nivel (2002-2005)

Este periodo marca el comienzo del monitoreo a largo plazo del embalse de VB, cuyo modelado y resultados están publicados en el trabajo de Ramírez-Zierold et al. 2010. Durante este periodo el nivel permaneció en valores cercanos a los de su media histórica (1825.5 m s.n.m) y su patrón hidrológico no presentó particularidades. El sistema se comportó como sumidero de P y N siendo la principal salida de P y N la sedimentación neta, mientras que la principal entrada de N al sistema es la fijación neta de N_2 .

La sedimentación neta obtenida por Ramírez-Zierold fue de $75 \text{ g m}^{-2}\text{y}^{-1}$ advirtiendo que este resultado posiblemente está sobreestimado. Lo anterior fue notorio tras la publicación de Carnero-Bravo et al. (2015) donde, a través de métodos isotópicos se estimó que la sedimentación de N desde 1992 hasta 2006 osciló entre 4.9 ± 0.2 y $48 \pm 3.0 \text{ g m}^{-2}\text{y}^{-1}$. Tras las correcciones en el modelo realizadas en este proyecto (Sección 7.5) para el periodo de 2002 a 2005 obtuvimos que la sedimentación de N fue de $-56.7 \text{ g m}^{-2}\text{y}^{-1}$, lo cual es un valor más cercano a lo reportado por los análisis isotópicos.

Primer periodo de altas fluctuaciones de nivel (2006-2013)

Periodo en el cual cambió el manejo hidrológico del embalse y comenzaron las fluctuaciones drásticas del nivel -de hasta 13 metros en menos de 4 meses-. Durante estos años, el embalse alcanzó dos mínimos de nivel en 2006 y 2013. Posterior al descenso de nivel, el embalse se llevó hasta su máxima capacidad por medio de la inyección de agua de las presas del oeste del SC. Durante los meses de inyección, estas fueron tan elevadas que incluso se convirtieron en la segunda carga externa más importante de P y N, superando a los drenajes (Barjau-Aguilar, 2018).

Aunque el sistema continuó comportándose como sumidero de P y N y como fijador neto de N. Al comparar este periodo con L-WLF la sedimentación neta de P, de N y la fijación neta disminuyeron 9%, 30% y 47 % respectivamente, los posibles mecanismos relacionados con esto serán discutidos ampliamente en la discusión.

Segundo periodo de bajas fluctuaciones de nivel (2014-2019).

Si bien el patrón hidrológico fue similar al H-WLF de 2002-2005 y el sistema continuó funcionando como sumidero de P y N, la magnitud de los flujos disminuyó dramáticamente: un 47% para sedimentación neta de P, un 41 % para sedimentación neta del N y un 54 % para los flujos atmosféricos netos. Lo cual es señal de que la dinámica biogeoquímica del embalse cambió tras el periodo de H-WLF hacia un mejor estado trófico.

Un año atípico en cuanto a la dinámica biogeoquímica del embalse fue 2018, pues se realizó la inyección más elevada reportada para un año de alto nivel. Además, los flujos netos de P y N indicaron que el sistema no se comportó como sumidero, sino que hubo enriquecimiento de la columna de agua con N y P provenientes de los sedimentos. Esto ocurrió de noviembre a diciembre y coincidió con un florecimiento fitoplanctónico extraordinario (Valdespino-Castillo et al., 2022, en revisión).

Segundo periodo de altas fluctuaciones de nivel (2020-2021).

La particularidad de estos años para la humanidad será sin duda alguna inolvidable. La pandemia ocasionada por el virus SARS COV-2 provocó diversos efectos en los ecosistemas y esta serie de tiempo en VB es un testimonio de ello.

Por su parte, los flujos de entrada a VB fueron los mínimos de los 21 años de estudio, como consecuencia de la sequía más intensa registrada en los últimos 30 años en el centro de México. Además, durante estos dos años prácticamente no hubo inyección. A pesar de esto, las cargas externas de P y N no sufrieron un cambio tan marcado y fueron similares a las del periodo anterior. Posiblemente por el incremento de las concentraciones que podría estar asociado con la migración poblacional hacia VB durante la pandemia.

Ante la emergencia sanitaria era imperante garantizar el abasto regular de agua hacia la Ciudad de México pese a la sequía, por lo que en estos dos años se presentaron las extracciones más intensas de los 21 años que se reflejaron como el decremento continuo del nivel más prolongado de los 21 años, pues abarcó de enero del 2020 hasta mayo del 2021 y que, por tanto, removió más P y N del embalse que en cualquier otro periodo.

Los flujos netos de P y N fueron muy diferentes a los periodos previos, pues por primera vez, el sistema se convirtió en un emisor de N y los flujos atmosféricos netos dejaron de ser la entrada principal de N al sistema; ya que en 2020 dominaron los flujos de P y N desde los sedimentos a la columna de agua y no la sedimentación neta. Además, también en 2020 los flujos atmosféricos fueron negativos, indicando que por primera vez salió más N del sistema por procesos biológicos que el que ingresó por fijación.

9.2 Discusión

9.2.1 La evolución temporal de los flujos internos netos del N y P

La reducción de los flujos netos entre la columna de agua con los sedimentos y la atmósfera es uno de los resultados más relevantes e interesantes de esta tesis. Identificar los mecanismos que podrían controlar estos flujos son críticos para el entendimiento del ciclo del N y P en los sistemas epicontinentales y podrían ser claves en el manejo de este sistema.

Contar con las series temporales de los distintos parámetros fisicoquímicos de la columna de agua, así como las tasas de diversos flujos verticales, permitió realizar algunas correlaciones simples con las que, hipotetizo algunos mecanismos reguladores de los flujos netos de P y N.

9.2.1.1 La carga externa y la sedimentación neta de P y N

En las figuras 8 y 9 resalta la tendencia hacia la reducción de la carga externa del PT y NT y parece correlacionarse con la reducción de la sedimentación neta de P y N.

Esta reducción en el tiempo de la carga externa fue más evidente a partir del 2010, cuando diversos esfuerzos del grupo de trabajo fueron publicados ((Ramírez-Zierold et al., 2007, 2010, 2013) , estos trabajos hacían énfasis en que los esfuerzos de saneamiento de VB debían de orientarse hacia la reducción de la carga externa de P y N con el fin de evitar el detrimento de la calidad e inocuidad del agua de VB. Estas recomendaciones promovieron las acciones de grupos no gubernamentales, como ProValle, así como al gobierno estatal, para no sólo reducir las cargas de N y P sino también para dar tratamiento a las aguas residuales provenientes de actividades agropecuarias y acuícolas en las cuencas de dos de los tributarios más importantes, Amanalco y Tizates.

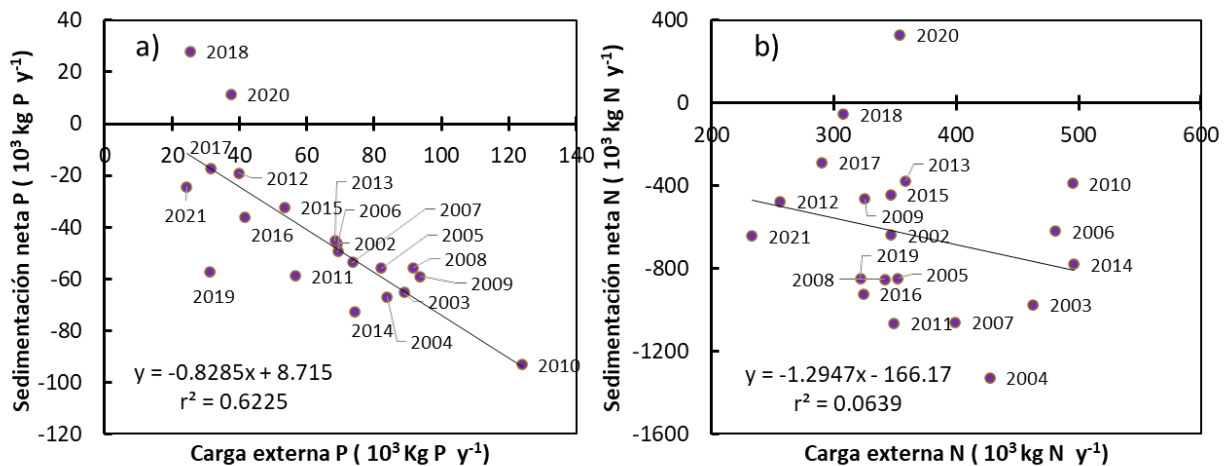


Figura 10. Relaciones de la sedimentación neta de fósforo y nitrógeno con su respectiva carga externa. a) La sedimentación neta de P ($10^3 \text{ kg P } \text{y}^{-1}$) con su carga externa ($10^3 \text{ kg P } \text{y}^{-1}$), b) la sedimentación neta de N ($10^3 \text{ kg N } \text{y}^{-1}$) con su carga externa ($10^3 \text{ kg N } \text{y}^{-1}$). En ambas se muestran las respectivas: líneas de tendencia, ecuaciones de la regresión lineal y los coeficientes de correlación.

Para el P, la reducción de la carga externa sí explica la disminución de la sedimentación neta en el tiempo (Figura 10.a). La sedimentación es capaz de retener en promedio el 69 % de la carga externa de P que llega a VB, este porcentaje es similar a lo reportado en otros sistemas acuáticos como Lago Kariba, Zambia (Kunz et al., 2011), el embalse de Coimbatore en México (Némery et al., 2016), lago Chaohu, China (Wang et al., 2020), entre otros (Kõiv, Nõges y Laas, 2011). Es claro que, si entra menos POP al sistema, menos P será depositado directamente en los sedimentos; así mismo, si menos P inorgánico llega a la columna de agua, menor será su disponibilidad para la síntesis de POP que llevan a cabo los productores primarios y que posteriormente también se deposita en los sedimentos.

Se ha estudiado que la retención del P en los sistemas acuáticos depende no sólo de la carga externa, sino también del tiempo de residencia hidráulico del sistema, pues cuando este se incrementa, mayor es la cantidad de P que puede ser retenido; sucede lo mismo con la profundidad, si esta aumenta la retención de P también (Kõiv, Nõges y Laas, 2011). Lo anterior también se cumple para VB, pues durante los dos periodos de bajo nivel- menor profundidad-, la sedimentación neta disminuyó 10 % para el primer periodo de altas fluctuaciones y 73 % para el segundo, comparados a sus periodos previos correspondientes. Aunque no se cuenta con los valores de los tiempos de residencia de cada periodo, no es de extrañar que este disminuya con el decremento del nivel.

El caso del N es distinto al del P, pues su carga externa no correlaciona con su sedimentación neta (Figura 10.b), contrario a lo reportado en algunos sistemas templados (Saunders y Kalff, 2001; Tomaszek y Koszelnik, 2003; Piña-Ochoa y Álvarez-Cobelas, 2006). Esto podría explicarse con el balance de N, que calcula que la fijación neta es la entrada más importante de N al sistema, pues es 1.74 veces mayor a la carga externa y por ello posiblemente regula la sedimentación neta.

Experimentos a mesoescala de enriquecimiento, con P y N, de largo plazo – 37 años- en lagos canadienses sugieren que, al reducir la carga de P, mejora el estado trófico del sistema, pues disminuye la biomasa planctónica (Schindler et al., 2008); sin embargo, para el N no ocurre lo mismo, pues a pesar de reducir su carga, la eutrofización del sistema continuó debido a la extrema limitación de N que potenció el desarrollo de las cianobacterias fijadoras de N_2 . Mientras que cuando se incrementó la carga externa de N con fertilizantes (especies inorgánicas de N), estos eran desnitrificados rápidamente, lo cual marca el déficit de N nuevamente (Schindler et al. 2008). Lo que sugiere que la dinámica biogeoquímica del N no está gobernada por la carga externa, sino por otros procesos relacionados con la fijación N_2 , como lo observamos en VB.

9.2.1.2 Reducción de largo plazo de los flujos atmosféricos netos.

La sección previa apunta a que la sedimentación neta de N está regulada por la fijación N_2 y no por la carga externa. Por lo que a continuación indagaré en los mecanismos involucrados en la regulación de los flujos atmosféricos netos.

Los flujos atmosféricos netos están integrados por la fijación biológica de N_2 – flujo positivo- y un conjunto de procesos microbianos que liberan N en forma de especies gaseosas, como N_2 , NO, N_2O y NH_3 -flujo negativos- (Molot y Dillon, 1993). Por lo que, si las comunidades microbianas que regulan estos procesos son alteradas, habrá variaciones en el flujo atmosférico neto. Cabe mencionar, que la mayoría de las transformaciones involucradas en el ciclo del nitrógeno están dirigidas por las condiciones oxido-reductoras, que durante el ciclo anual del embalse sufren variaciones importantes, tema que se abordará a detalle en la segunda sección de resultados.

Como se observa en la Tabla 8, durante los periodos de H–WLF, los flujos atmosféricos netos son considerablemente menores que los periodos previos de L–WLF. Lo cual podría explicarse por dos mecanismos o una combinación de ambos:

- 1) **Reducción de la fijación neta:** Asociada al desfavorecimiento de las cianobacterias fijadoras, en escenarios donde hay menor limitación de N, debido al incremento del flujo vertical de NID proveniente del hipolimnion hacia el epilimnion (Merino-Ibarra et al., 2021; MacIntyre y Melack, 1995).

Se ha reportado que durante la estratificación temprana- abril y mayo- hay florecimientos planctónicos dominados mayormente por cianobacterias, siendo algunas fijadoras de N. En estos meses, el N epilimnético es consumido velozmente por los productores primarios, llevando a un escenario de limitación de N en la parte superficial, lo cual, es una ventaja competitiva para las nostocales, dominando así el florecimiento. (Alillo-Sánchez et al. 2014; Gaytan-Herrera et al. 2011).

Durante el establecimiento de la estratificación, los nutrientes se segregan quedando acumulados en el hipolimnion, mientras que en el epilimnion quedan prácticamente agotados (Merino-Ibarra et al., 2008). En consecuencia, los flujos verticales de NID y de PO_4^{3-} provenientes del hipolimnion se convierten en la única forma de reabastecer de nutrientes a los productores primarios (Imberger, 1998; Kalff, 2002; MacIntyre, 1993; Stauffer, 1987). Cuando la estabilidad de la estratificación disminuye, como ocurre durante los periodos de H–WLF, estos flujos verticales se incrementan (Merino-Ibarra et al., 2021; Alcocer, Merino-Ibarra y Escobar-Briones, 2015) y por tanto, evitan la limitación de N en el hipolimnion reduciendo así la fijación biológica de N_2 y en consecuencia, el flujo atmosférico neto de N se reduce directamente con la disminución del nivel (Figura 11).

- 2) ***Incremento de los procesos de liberación de especies gaseosas de N:*** Igualmente, el decremento de estabilidad de la estratificación es fundamental, pues promueve los flujos verticales de O_2 , NO_3^- , NO_2^- , y NH_4^+ entre el hipolimnion -rico en nutrientes y anóxico- con el epilimnion – limitado en nutrientes y óxico- dando lugar al acoplamiento de los procesos de nitrificación -desnitrificación. Las condiciones anóxicas del hipolimnion (Figura 13), el abastecimiento de O_2 y NO_3^- desde el epilimnion (Figura 11) y las altas concentraciones de MO del sistema, favorecen la desnitrificación (Piña-Ochoa y Álvarez-Cobelas, 2006; Seitzinger, 1988) y otros procesos microbianos de remoción de N (Lam y Kuypers, 2011), y por tanto se reflejan como decremento de los flujos atmosféricos netos. A continuación, se muestran las correlaciones de la estabilidad de la estratificación, los flujos verticales de NID, el nivel y el OD.

Durante los años de nivel bajo, la reducción de la estabilidad de la estratificación incrementó el transporte vertical de los nutrientes biolimitantes y del OD. Los pulsos de OD y NO_3^- provenientes del epilimnion que van hacia el hipolimnion son rápidamente aprovechados para oxidar la MO generando que la sedimentación neta disminuya pues: 1) mayor cantidad de MO será remineralizada en la columna de agua en vez de ir hacia los sedimentos (Middelburg et al., 1993). 2) Si el volumen de mezcla es lo suficientemente alto para que estos pulsos alcancen los sedimentos, promovería que la MO particulada ahí acumulada se remineralizase y se incorporase nuevamente a la columna de agua (Sondergaard, Jensen y Jeppesen, 2001; Håkanson, 2004).

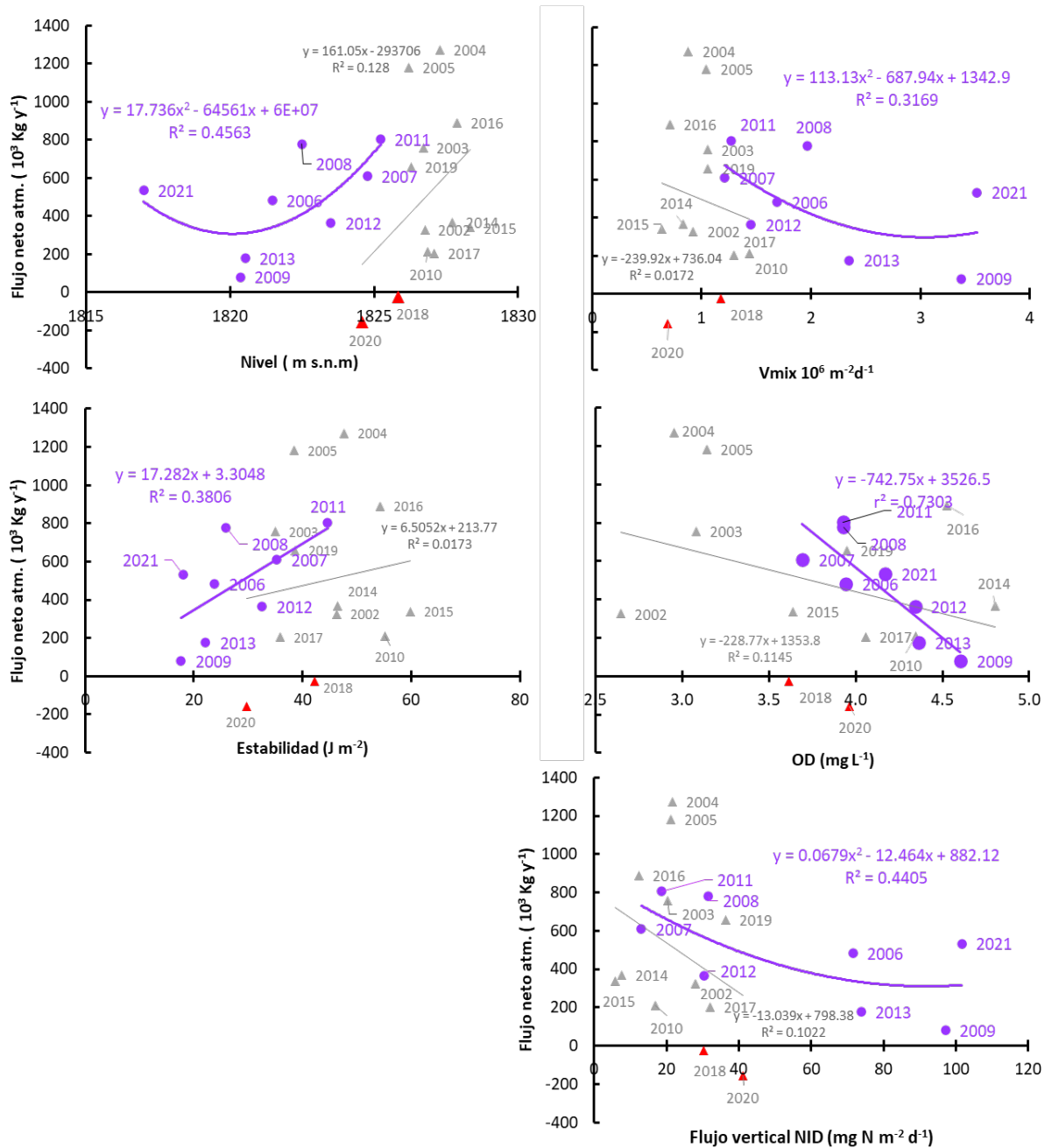


Figura 11. Relaciones de los flujos atmosféricos netos con distintos parámetros de la mezcla vertical. Los flujos internos netos relacionados (10^3 kg N y^{-1}) con: a) el nivel medio anual del embalse (m s.n.m), b) el flujo de agua mezclada desde el hipolimnion al epilimnion (10^8 m⁻³ N d⁻¹), c) la estabilidad de la estratificación (J m⁻²), d) oxígeno disuelto (mg L⁻¹), e) los flujos verticales de nitrógeno inorgánico disuelto (NID) (mg N m⁻² d⁻¹) para el embalse de Valle de Bravo de 2002- a 2021. Los puntos morados y números designan los años de altas fluctuaciones de nivel (H–WLF). Los años de bajas fluctuaciones de nivel (L–WLF) se muestran con triángulos y números en color gris. Las líneas muestran las correlaciones para los años del color respectivo a cada periodo.

9.2.3 El efecto de los periodos de altas variaciones de nivel en VB sobre los flujos netos de P y N

Como se mencionó en la sección anterior, la disminución de nivel ocasiona: 1) la reducción de la sedimentación neta de P y N, así como 2) la disminución de los flujos atmosféricos netos. La reincorporación de N y P a la columna de agua asociada a la remineralización de la MO (Canavan et al., 2006) posiblemente facilita su salida definitiva del sistema, pues la extracción de agua ocurre en la capa profunda del embalse. Para el N, la disminución de nivel desfavorece la fijación y potencializa la remoción de N a través de procesos microbianos.

Favorecer las salidas de P y N durante la disminución de nivel, generó cambios importantes en las magnitudes de estos flujos en los años de L–WLF posteriores a los años de H–WLF. Para los años de L–WLF-2 caso del PT los flujos se redujeron 47 % mientras que, para el N 41 %, respecto a los años de L–WLF-1, mostrando un cambio importante en el sistema, pues aparentemente mejoraron las condiciones tróficas de la columna de agua

Durante los años de L–WLF-1 la sedimentación neta de P y de N, así como la fijación neta fueron las más grandes de toda la serie temporal. Además, se reportó que las cianobacterias dominaron la densidad poblacional y que hubo presencia importante de nostocales -Fijadoras de N-(Gaytan-Herrera et al. 2011; Valeriano-Riveros et al. 2014).

Comparando el primer periodo de H–WLF con L–WLF la sedimentación neta de P, de N y la fijación neta disminuyeron 9%, 30% y 47 % respectivamente, como resultado de lo que se ha discutido previamente. Además, se reportó que las diatomeas dominaron sobre las cianobacterias, lo cual es un indicador de mejora del estado trófico del sistema pues se redujo la fijación de N (Valeriano-Riveros et al., 2014).

Al comparar los dos periodos de L–WLF, observamos una reducción en el tiempo del 47% de la sedimentación neta de P, del 41 % de la sedimentación neta del N y del 54 % de los flujos atmosféricos netos. Lo cual indica que la dinámica del embalse se modificó como resultado del primer periodo de H–WLF. Pues la disminución de nivel eliminó prácticamente el 50% del N y P remineralizables, al debilitar la estratificación y alargar la duración de la circulación y permitió una mayor y más prolongada oxigenación de la columna de agua (Merino-Ibarra et al., 2021) que fue aprovechada para oxidar la MO junto con el nitrato (Figuras 11.d y 13).

9.2.4. Los flujos netos de P y N con relación a un florecimiento fitoplanctónico extraordinario

Durante el invierno de 2018 se realizó la inyección más elevada para un año de alto nivel. En estos meses, el flujo de agua inyectada superó a los drenajes y a las lluvias; por su parte, las cargas de N y P inyectadas fueron las segundas entradas más importantes detrás de los ríos. Asimismo, entre finales de 2018 y los primeros meses de 2019 tuvo lugar en VB un florecimiento fitoplanctónico extraordinario que implicó la acumulación de biomasa mucilaginoso en las orillas del lago (Valdespino-Castillo et al., 2022, en revisión).

Los balances de masa durante el florecimiento se comportaron también de forma atípica, pues indican que hubo flujo de N y P desde los sedimentos a la columna de agua, dando pie a dos hipótesis: 1) Este cambio se favoreció por la posible turbulencia ocasionada durante la intensa inyección. 2) Hubo entradas no puntuales o una subestimación de las concentraciones de P y N de la presa colorines -pues sólo se contó con 2 registros mensuales-, a lo largo del florecimiento y por tanto el balance está limitado para discernir la causa, pues la escala temporal del proceso del florecimiento fue menor a nuestra ventana muestral.

Cualquiera que sea el mecanismo, durante diciembre se reportó un incremento de cuatro veces la concentración de PT en la columna de agua respecto a octubre y noviembre. Y de dos veces la concentración de NT. Valdespino-Castillo et al., 2022, en revisión. encontraron que el florecimiento estuvo dominado por *Microcystis wesenbergii* y otras cianobacterias productoras de biopolímeros pegajosos y que no son fijadoras de N.

9.2.5. Los efectos de la sequía y de la pandemia de SARS CoV-2 sobre los flujos netos de P y N.

En enero del 2020, VB se encontraba a un 90 % de su capacidad máxima- y tomando en cuenta la previsión de que durante el verano ocurriría una intensa sequía asociada al fenómeno de la Niña -la cual resultó ser la más intensa en los últimos treinta años- (NASA y Stevens, 2021) el consejo de Cuenca tenía previsto aprovechar y optimizar su utilización para abastecer de agua a la Ciudad de México, a pesar de los inconvenientes económicos que provoca para los clubes náuticos de VB. Apenas tres meses más tarde, comenzó la emergencia sanitaria nacional por lo que el abasto de agua a la Ciudad de México se mantuvo e inclusive se incrementó para garantizar su abasto, haciendo que el nivel cayera de forma continua de 1829 a 1816 m s.n.m en 17 meses.

Las extracciones de agua, asociadas a las de P y N han sido las más elevadas a lo largo de los 21 años del monitoreo. Así mismo, las disminuciones del nivel provocaron que, por primera vez a escala anual, los flujos desde los sedimentos hacia la columna de agua superaran a la sedimentación y que la fijación dejara de ser la entrada principal de N al sistema e incluso que la desnitrificación gobernara el flujo neto atmosférico.

Bajo el contexto presentado durante los años de H-WLF -1, se esperaba que durante 2020-2021 las diatomeas dominaran sobre las cianobacterias por los mecanismos mencionados a lo largo de la discusión. Sin embargo, preliminarmente en las muestras de fitoplancton de este

periodo, las diatomeas no se han encontrado y la comunidad fitoplanctónica estuvo dominada por las cianobacterias no fijadoras (Gaytán-Herrera y Vilaclara-Fajó, 2022). Una hipótesis es que las altas concentraciones de PT y NT en la columna de agua – dos veces más elevadas comparadas a los periodos previos-, cuyo posible origen son los flujos desde los sedimentos a la columna de agua, favorecieron a las cianobacterias no fijadoras en lugar de diatomeas, escenario similar a lo ocurrido en 2018, un incremento de los nutrientes en la columna de agua promueve de cianobacterias no fijadoras. Una explicación a esto podría residir en la especiación del N, pues en este periodo se incrementó el amonio en la columna de agua y esto favorece el desarrollo de las picocianobacterias sobre las diatomeas, quienes son favorecidas en presencia de nitrato (Glibert 2017); sin embargo, para esclarecer las causas del abatimiento de las diatomeas en este periodo, aún es necesario continuar con el análisis de muestras y de los balances de las especies.

9.3. Recomendaciones con respecto a la gestión de nivel y los flujos netos de P y N en VB

En un escenario global, la retención del exceso de P y N que realizan los sistemas epicontinentales se considera deseable, pues evita que otros sistemas acuáticos o terrestres se vean también alterados por el exceso de N antropogénico (Harrison et al., 2009; Wang et al., 2020). Sin embargo, es imperante evaluar individualmente las características y potenciales riesgos de promover que cierto sistema funcione como sumidero de estos elementos, ya que a escala local y regional podrían presentarse efectos desencadenantes de eutrofización (Conley et al., 2009; Chislock et al., 2013). Cuando se trata de sistemas que abastecen de agua potable, que tienen gran relevancia económica, turística y ecológica, como es el caso de VB, esta visión es vital (Merino-Ibarra et al., 2008; Lewis, 2000).

En el caso particular de VB, este monitoreo de largo plazo ha sido una herramienta sumamente útil, pues nos brindó oportunidades para evaluar a escala ecosistémica los efectos de los dos tipos de gestión del embalse i. con alto nivel y bajas fluctuaciones y ii. con bajo nivel y altas fluctuaciones y finalmente, observamos los efectos *a posteriori* de la disminución del nivel, lo cual, bien aprovechado, podría ser una guía para los futuros gestores de este embalse y otros similares.

Durante los periodos de alto nivel, se observa que el sistema funciona mejor como sumidero temporal, como resultado de un incremento en el tiempo de residencia y en la profundidad (Merino-Ibarra et al., 2021) Sin embargo, es necesario ser cauteloso con este escenario, pues el incremento de nivel fortalece la estabilidad de la estratificación y por tanto incrementa la segregación del NID, provocando un escenario favorable para las fijadoras de N, incrementando la MO potencialmente sedimentable, así mismo también aumentaría la probabilidad de que se desarrollen cepas de cianobacterias productoras de toxinas como *Microcystis spp.*, como ya ha ocurrido durante 2002 y 2010 (Alillo-Sánchez et al., 2014; Gaytan-Herrera et al., 2011).

Durante los años de bajo nivel y altas fluctuaciones, los flujos verticales se incrementaron debido al debilitamiento de la estratificación por el bajo nivel; reduciendo así la fijación neta y promoviendo la oxidación de MO tanto en la columna de agua y los sedimentos. Lo anterior,

facilita la salida definitiva de P y N del sistema y ayuda a que el sistema mejore su estado trófico a largo plazo, como sucedió de 2006 a 2013. Sin embargo, aún son poco claros los efectos del exceso de N y P en la columna de agua resultado de los altos flujos desde los sedimentos a la columna de agua, pues podrían favorecer a las cianobacterias no fijadoras formadoras de florecimientos, como en 2018, y que comprometan la inocuidad, la calidad del agua y que su manejo tenga un alto costo (Alillo-Sánchez et al. 2014, Valdespino-Castillo et al. 2022, en revisión).

Con respecto a la gestión de la carga externa, son loables los esfuerzos implementados para reducir las cargas externas de P y N, lo cual debe seguirse promoviendo. Por su parte, la disminución de la carga de P redujo la sedimentación neta y ha derivado en una mejora del estado trófico del sistema, como sugieren algunos estudios pues se reduce el potencial de liberación de P al sistema (Schindler et al., 2008). Ahora bien, durante el invierno de 2018, un año de alto nivel en el cual se presentó una inyección extraordinaria, se observó un incremento de 4 veces de P en la columna de agua, lo cual pudo ser el principal desencadenante del florecimiento reportado (Valdespino-Castillo et al., 2022, en revisión), por lo que es imperante vigilar los flujos de P al sistema.

El efecto de la reducción de la carga externa del N no es tan claro ni directo, pues su dinámica biogeoquímica es más compleja (Orihe et al., 2017; Fee et al., 1994). Esta tesis buscó esclarecer algunos mecanismos involucrados y revela que las fluctuaciones de nivel son críticas en la dinámica del sistema, pues cuando el nivel disminuye se desfavorece la fijación y promueve los procesos microbianos de remoción de N a través como especies gaseosas. Con lo anterior, es deseable que los esfuerzos de remediación se orienten hacia el manejo del nivel más que sobre la carga externa.

9.4. Conclusiones

- I. A lo largo de los 21 años de estudio, el embalse de Valle de Bravo actuó mayormente como un retenedor de P y N a través de la sedimentación neta.
- II. Asociado a los decrementos en el nivel del embalse, como los ocurridos durante H-WLF -1 y H-WLF -2, se observó un incremento de los flujos verticales entre el hipolimnion y el epilimnion, así como el decremento de los flujos atmosféricos netos, debido principalmente a la disminución la entrada de N a través de la fijación y la promoción de la remoción de éste por procesos como la desnitrificación.
- III. A partir del primer periodo de altas variaciones de nivel H-WLF -1(2006 a 2013) se observó un cambio en el sistema hacia condiciones menos eutróficas, que se mantuvieron en los años subsecuentes. Posiblemente ocurra algo similar en los años siguientes al H-WLF -2.
- IV. Las acciones de manejo para la disminución de las cargas de P de los afluentes redujeron la sedimentación neta de P en el embalse, lo cual sugiere una mejora en el estado trófico del sistema. Mientras que, para el N, el efecto de la reducción de las cargas de los afluentes no es claro, pues los procesos que rigen su dinámica son distintos.
- V. Los cambios drásticos de masa de P y N en el embalse podrían ser detonantes de florecimientos fitoplanctónicos importantes, como ocurrió a finales de 2018.
- VI. La fijación neta es la entrada principal de N al sistema, superando 1.3 veces a la carga externa.

10.0. Las transformaciones de las especies inorgánicas del N en VB

Para comprender más a fondo el efecto de estos procesos en un ciclo anual, se presentarán los balances integrados anuales del nitrato y el amonio, lo cual nos brinda la oportunidad de contextualizar la importancia de estos procesos con respecto a otros flujos y procesos que ocurren en VB. Posteriormente, se presentarán los resultados de las primeras aproximaciones de las tasas de los tres principales procesos del ciclo del N – nitrificación, desnitrificación y amonificación-. Para ello únicamente se consideró: el cambio de masa de la especie con respecto al tiempo, la carga total externa, la salida por extracción y los flujos de transporte vertical entre el hipolimnion y el epilimnion durante la estratificación. Cabe destacar que, la limitante de estas tasas es que aún es necesario considerar la asimilación de N por los organismos autótrofos, así como su excreción, lo cual podría provocar variaciones importantes en las tasas aquí mostradas. Sin embargo, son útiles e importantes para esbozar la dinámica del ciclo del N en VB y profundizar en su entendimiento.

10.1 Resultados

10.1.1 Las entradas y salidas de las especies de nitrógeno

La comparación de las entradas y las salidas de N a VB permite identificar algunos rasgos del balance que de ellas resultará, así como de sus transformaciones. Comparando las tablas 6 y 7 destaca que sus salidas son apenas el 63. 1% de las entradas. Las variaciones temporales de entradas y salidas se comparan también en la Figura 12, para facilitar también el seguimiento y contraste de sus tendencias temporales.

Adicionalmente, como en la Figura 12 se desglosa la participación de las especies de N en entradas y salidas, se intuye que la dinámica biogeoquímica del embalse genera un cambio importante en la proporción de las especies inorgánicas, siendo el amonio quien domina en la salida y no el nitrato como en las entradas. Al ser un embalse que presenta anoxia durante la estratificación se esperaría que el proceso de desnitrificación este activo, provocando que muy poco nitrato sea removido directamente por extracción durante la estratificación. En contraste, como también muestra la Figura 13, durante la circulación saldrían cantidades relativamente mayores de nitrato debido a la extracción.

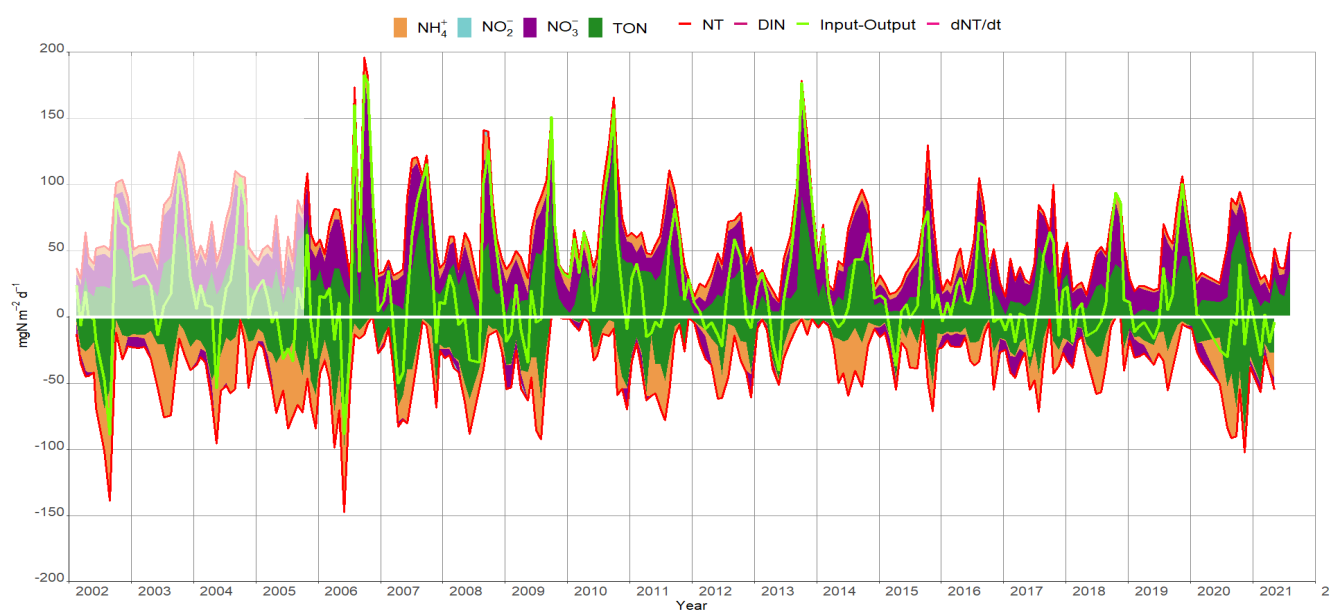


Figura 12. Serie temporal de la carga externa y extracción diarias de N, desglosadas en sus especies químicas de del embalse de Valle de Bravo de 2002 a 2021. Las cargas de las especies ($\text{mg N m}^{-2} \text{d}^{-1}$) se muestran en un gráfico de área acumulada, las líneas rojas representan la carga externa total y la línea verde muestra la diferencia entre la carga externa y la extracción de N. Los datos de las especies de N entre 2002 a 2005 (marcados en colores tenues) fueron reconstruidos por iteración con los datos disponibles (2006-2021).

10.1.2. Distribución vertical y temporal de las especies de N en Valle de Bravo.

Como se mencionó anteriormente, VB se comporta como un embalse monomítico cálido con periodos de anoxia durante la estratificación (de abril a octubre) y un periodo anual de circulación (de noviembre a febrero). A continuación, se presentan los diagramas de contorno de las series temporales de la concentración de oxígeno disuelto, nitrato y amonio en la columna de agua a lo largo de los 21 años de estudio (Figura 13).

Es claro que el ciclo anual de circulación-estratificación rige las concentraciones de nitrato y amonio en el embalse. Durante la circulación se favorece la nitrificación, ya que al oxigenarse la columna de agua ocurre la oxidación del amonio a nitrato generando que la especie dominante del N sea el nitrato. Después, junto con el agotamiento de oxígeno debido a la oxidación de la materia orgánica, el nitrato también se agota, pues sustituye al oxígeno como último aceptor de electrones, se reduce a N_2 y sale del sistema (desnitrificación) (Groffman y Rosi-Marshall, 2013); mientras que en la estratificación domina el amonio, pues una fracción del N orgánico durante la oxidación de la MO es liberada como amonio (amonificación) y se acumula en la capa profunda del embalse hasta la ruptura de la estratificación (Strock, 2008). Cabe destacar que, generalmente, durante la estratificación tanto el nitrato como el amonio están agotados en el epilimnion, posiblemente como resultado de la alta demanda de estos por productores primarios.

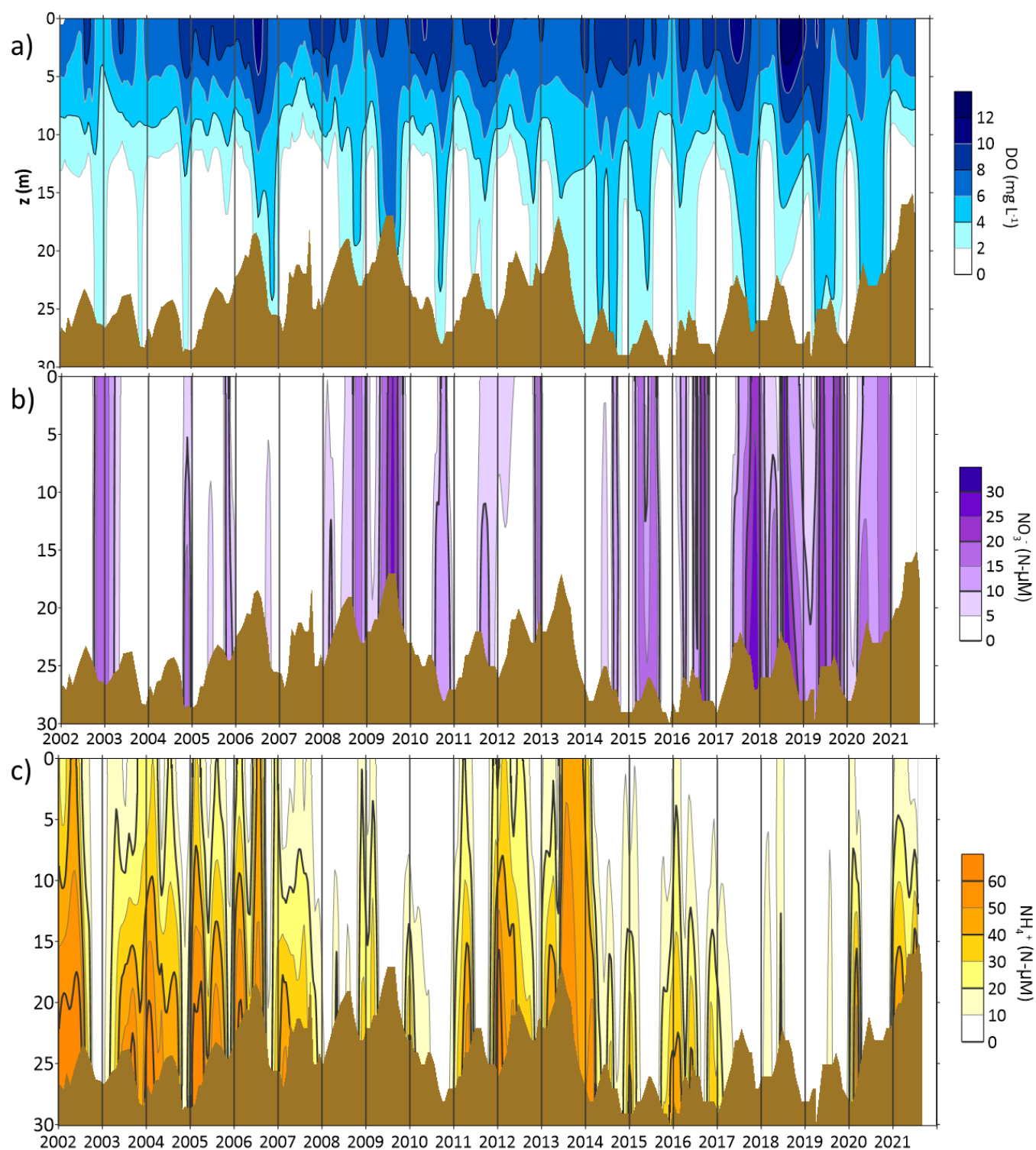


Figura 13. Distribución espaciotemporal de las concentraciones de oxígeno disuelto, nitrato y amonio de la columna de agua del embalse de Valle de Bravo de 2002 a 2021. Los diagramas de contornos de la columna de agua (de 0 a 30 metros) de: a) Oxígeno disuelto (OD) en mg L^{-1} , b) nitrato (NO_3^-) y en $\mu\text{M-N}$ c) amonio (NH_4^+) en $\mu\text{M-N}$ en la estación central de Valle de Bravo de 2002 a 2021.

10.1.3. Estimación de las tasas de transformación del nitrógeno

10.1.3.1 Balance de nitrato del embalse

El balance de nitrato a escala mensual (Figura 14.b) revela el gran desbalance entre sus entradas y salidas, pues estas últimas apenas representan el 4.3 % de la carga externa de nitrato, sugiriendo que el sistema transforma el NO_3^- . Los procesos responsables de este consumo de nitrato podrían ser: 1) Desnitrificación, anammox y DAMO, los cuales provocan su salida definitiva del sistema como alguna especie gaseosa. 2) Asimilación por los organismos, para la síntesis de nitrógeno orgánico y 3) DNRA, que lo reduce a amonio.

El efecto del ciclo de circulación- estratificación es clave para el balance de nitrato, pues cuando el oxígeno se agota este será utilizado como el siguiente aceptor final de electrones durante la oxidación de la materia orgánica, agotándolo también. Mientras que, durante la circulación, cuando el oxígeno se reincorpora a toda la columna de agua provocará la oxidación de amonio a nitrato. Lo anterior es muy notorio en la Figura 14.a (diagramas de contorno en el embalse) así como en el cambio de masa de nitrato del balance por periodo (Figura 14.c).

La especie predominante de la carga externa es el nitrato procedente de los afluentes – en su mayoría del Amanalco y del Molino-, los cuales al ser más fríos que la columna de agua del embalse se hunden hacia el hipolimnion -anóxico y rico en materia orgánica- (Monroy-Ríos, 2004; Merino-Ibarra et al., 2008), y promueven la desnitrificación (Piña-Ochoa y Álvarez-Cobelas, 2006; Seitzinger, 1988).

Internamente, el único mecanismo que produce nitrato es la nitrificación, que domina durante la circulación (Figura 14.c). Su aporte de nitrato equivale al 46 % de la carga externa anual, lo cual es sorprendente pues prácticamente ocurre súbitamente durante 1 a 2 meses, mientras que la desnitrificación se mantiene activa durante toda la estratificación y domina las transformaciones del nitrato anuales (Figura 15).

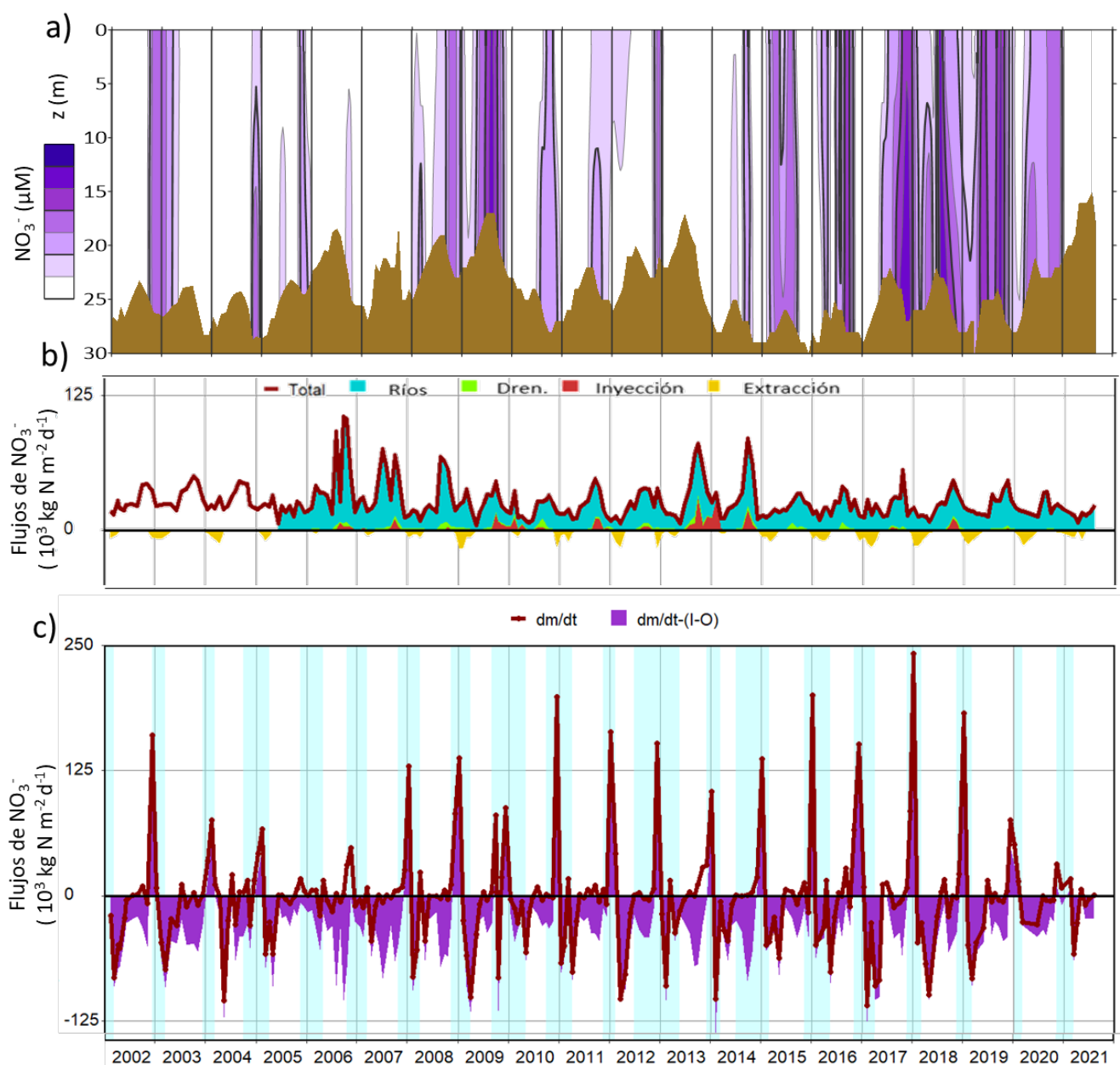


Figura 14. Transformaciones del nitrato en la columna de agua y los flujos de entrada y salida de nitrato en el embalse de Valle de Bravo de 2002 a 2021. a) distribución espaciotemporal de las concentraciones de nitrato ($\mu\text{M-N}$) en la columna de agua, b) la carga externa y el flujo de extracción de nitrato ($10^3 \text{ kg N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$), c) El área morada representa las transformaciones del nitrato en la columna de agua ($10^3 \text{ kg N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) considerando los flujos de entrada y salida de nitrato, la línea roja muestra el cambio de masa de nitrato en el embalse ($10^3 \text{ kg N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$), los periodos sombreados en azul representan los periodos de circulación del embalse, tomando como criterio que el oxígeno disuelto fuera $>1 \text{ mg L}^{-1}$.

Tabla 9. Balance anualizado de nitrato y las medias anuales del nivel, de los flujos verticales y de los parámetros fisicoquímicos de interés para los procesos de transformación del nitrato en embalse de Valle de Bravo de 2002 a 2021. Medias anuales de cada componente del balance de N para los periodos de: bajas fluctuaciones de nivel 1 (L-WLF-1) de 2002 -a 2005, de altas fluctuaciones de nivel 1 (H-WLF -1) de 2006 a 2013, bajas fluctuaciones de nivel 2 (L-WLF-2) de 2014 a 2019 sombreado en color morado, de altas fluctuaciones de nivel 2 (H-WLF -2) de 2020 a 2021 sombreado en color verde y la media histórica del periodo de estudio de 2002 a 2021 con el porcentaje de cada flujo respecto a la entrada externa de nitrato.

| | L-LWF | H-LWF | L-LWF-2 | H-LWF-2 | Histórica | |
|---|---------------|---------------|---------------|---------------|---|--------------|
| | 2002-2005 | 2006-2013 | 2014-2019 | 2020-2021 | 2002-2021 | |
| Nivel | | | | | | |
| Nivel promedio anual (m s.n.m) | 1827.0 | 1824.0 | 1827.7 | 1821.8 | 1825.5 | |
| Nivel circulación (m s.n.m) | 1828.5 | 1825.1 | 1829.1 | 1825.6 | 1827.2 | |
| Nivel estratificación (m s.n.m) | 1826.7 | 1823.1 | 1827.2 | 1820.8 | 1824.8 | |
| Duración de la anoxia (d) | 214.8 | 187.8 | 205.2 | 135.0 | 193.1 | |
| Flujos de mezcla vertical | | | | | | |
| Estabilidad (J m ⁻²) | 41.9 | 32.1 | 46.3 | 23.9 | 37.5 | |
| V _{mix} (10 ⁶ m ⁻² d ⁻¹) | 1.0 | 1.8 | 1.0 | 2.1 | 1.4 | |
| Flux NID (mg N m ⁻² d ⁻¹) | 22.8 | 44.1 | 20.8 | 71.4 | 35.6 | |
| Parámetros fisicoquímicos columna de agua | | | | | | |
| Temperatura (°C) | 19.6 | 20.1 | 20.2 | 20.9 | 20.1 | |
| pH | 7.8 | 7.6 | 7.7 | 8.0 | 7.7 | |
| OD promedio anual (mg L ⁻¹) | 3.0 | 4.1 | 4.1 | 4.1 | 3.9 | |
| OD promedio circulación (mg L ⁻¹) | 4.4 | 5.5 | 5.1 | 5.8 | 5.2 | |
| OD hipo. estratificación (mg L ⁻¹) | 0.2 | 0.4 | 0.4 | 0.7 | 19.1 | |
| NO₃⁻ | | | | | % Carga externa NO₃⁻ | |
| Masa del embalse (10 ³ kg N) | 26.2 | 20.7 | 34.4 | 19.1 | 25.7 | 20% |
| Flujos (10³ kg N y⁻¹) | | | | | | |
| Ríos | 15.5 | 146.0 | 142.9 | 108.1 | 115.2 | 89% |
| Drenajes | 0.5 | 9.6 | 8.2 | 3.7 | 6.8 | 5% |
| Inyección | 0.0 | 11.0 | 9.1 | 0.1 | 7.1 | 6% |
| Carga Externa | 16.0 | 166.6 | 160.2 | 111.8 | 129.1 | 100% |
| Extracción | -14.5 | -12.4 | -20.9 | -16.3 | -15.8 | -12% |
| Entradas-Salidas | 1.4 | 154.2 | 139.2 | 95.5 | 113.3 | 88% |
| Flujo vertical | 7.4 | 14.8 | 10.8 | 34.4 | 14.1 | 11% |
| Nitrificación | 49.0 | 66.5 | 106.0 | 67.8 | 77.5 | 60% |
| Desnitrificación circulación | -2.2 | -5.5 | -4.1 | -1.9 | -4.0 | -3% |
| Desnitrificación estratificación | -150.0 | -129.2 | -117.5 | -99.6 | -126.9 | -98% |
| Desnitrificación total | -152.2 | -134.7 | -121.5 | -101.5 | -130.9 | -101% |
| Nitrificación-Desnitrificación | -103.2 | -68.2 | -15.5 | -33.7 | -53.4 | -41% |

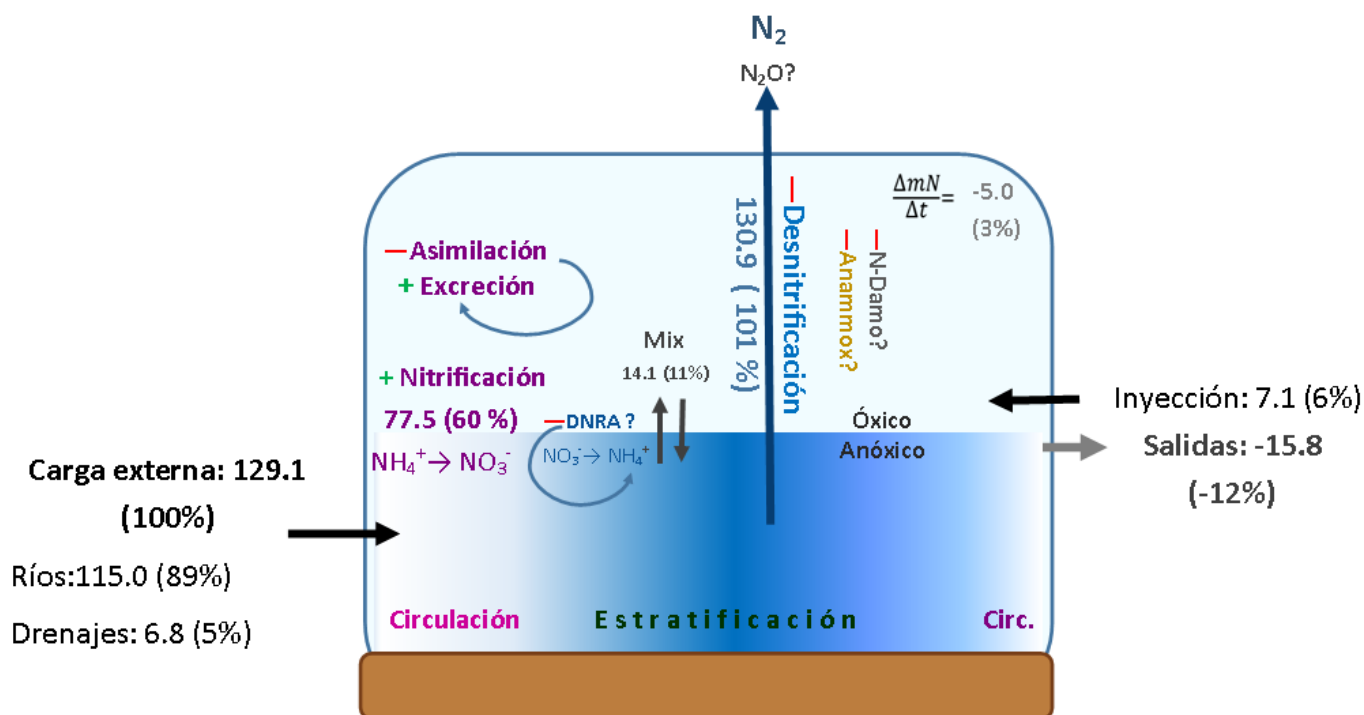


Figura 15. Representación gráfica del balance de nitrato promedio anual del embalse de Valle de Bravo de 2002 a 2021. Cada proceso de aporte de nitrato (10^3kgN y^{-1}) está señalado con el signo + y cada proceso de consumo por el signo -, las flechas muestran la dirección del flujo, los procesos en **morado** ocurren durante la circulación. Las magnitudes de cada flujo están acompañadas del porcentaje relativo respecto a la carga externa de nitrato. El degradado azul marino representa el hipolimnion **anóxico** a lo largo del ciclo anual de circulación-estratificación del sistema.

10.1.3.2. Tasas de nitrificación

La ventana de nitrificación ocurre durante la circulación (Figura 14.c) por lo que sus tasas se estimaron utilizando las concentraciones promedio de nitrato de toda la columna de agua.

Con el fin de distinguir con mayor claridad lo que ocurre con el balance de nitrato, se integraron las tasas de nitrificación y desnitrificación durante la circulación y la estratificación (Figura 16). Como era de esperarse, la nitrificación únicamente se presentó en la circulación y la desnitrificación, durante la circulación fue cercana a cero debido a las condiciones óxicas. Mientras que en la estratificación la desnitrificación dominó debido a la carga externa por los ríos y, estimamos que, a escala anual, es 3 veces mayor que la nitrificación. Por su parte, la tendencia de largo plazo muestra que la nitrificación se ha ido incrementando en el tiempo, mientras que la desnitrificación se ha reducido. Los mecanismos involucrados en estas variaciones serán analizados en la discusión.

Como parte de un análisis preliminar de las estimaciones obtenidas para la tasa de nitrificación en la columna de agua, se realizó una búsqueda bibliográfica de algunos valores previamente medidos en otros sistemas acuáticos, los cuales son presentados en la Tabla 10, encontrando que las tasas preliminares estimadas de nitrificación están dentro del rango de valores reportado en la literatura para otros lagos (Canfield, Erik Kristensen y Bo Thamdrup, 2005).

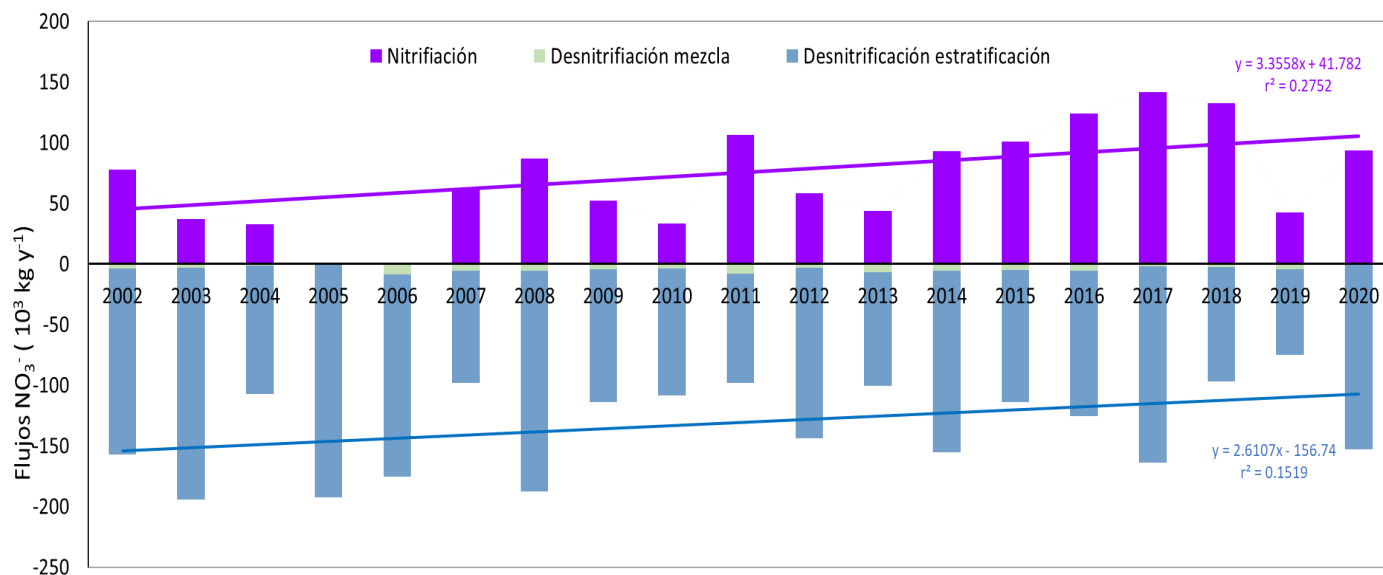


Figura 16. Las transformaciones del nitrato integradas anualmente en el embalse de Valle de Bravo de 2002 a 2021. Las transformaciones del nitrato (10^3 kg N y^{-1}) representadas son la nitrificación, la desnitrificación durante la mezcla y la desnitrificación durante la estratificación. Las líneas representan la tendencia a largo plazo correspondientes al proceso respectivo de cada color y se incluyen las ecuaciones de la relación lineal y su coeficiente de correlación.

Tabla 10. Tasas de nitrificación de la columna de agua de diversos sistemas acuáticos.

| Sistema | Tasa de nitrificación ($\mu\text{mol L}^{-1}\text{d}^{-1}$) | Método | Referencia |
|------------------------------|---|--|---|
| Lake superior | 0.00 - 0.05 | Balances de masa | (Kumar, Sterner y Finlay, 2008) |
| Mono Lake | 0.06 - 0.34 | Incubaciones $^{15}\text{NH}_4^+$ | (Carini y Joye, 2008) |
| Valle de Bravo (N=18) | 0.11-0.92 (promedio 0.47) | Balance de masa | Este estudio |
| Lago Chuchjarvi | 0.86 | Modelación teórica. (Reacción de primer orden) | (Ryzhakov, Kukkonen y Lozovik, 2010) |
| Lago Kroshnozero | 2.50 | | |
| Lagos Sedimentos | 0 - 1 | Revisión de literatura | (Canfield, Erik Kristensen y Bo Thamdrup, 2005) |

10.1.3.3. Tasas de desnitrificación

En la figura 16, destaca la gran variabilidad entre las estimaciones de las tasas tanto de nitrificación como desnitrificación, aunque las magnitudes de la nitrificación son mayores que las de la desnitrificación, la última puede ocurrir continuamente durante la mayor parte del año- no como se hipotetizó inicialmente en la Figura 4 - dominando así las transformaciones del nitrato. y nos permitió cuantificarla durante el 49 % de los muestreos realizados.

Con respecto a otros embalses, se han estimado tasas de desnitrificación en columna de agua anóxica de entre 0 y 2 $\mu\text{mol L}^{-1}\text{d}^{-1}$ (Canfield, Erik Kristensen y Bo Thamdrup, 2005) , mientras que para Valle de Bravo se obtuvo preliminarmente un valor entre 0.12 hasta -8.2 (N=141).

En la literatura hay pocos reportes de las tasas de desnitrificación en la columna de agua de sistemas epicontinentales (Tabla 11), la mayoría de ellos se enfocan en su estimación en los sedimentos y, por tanto, sus unidades y magnitudes no son compatibles con las de la columna de agua. Por lo que adicionalmente, esta estimación de las tasas de desnitrificación en la columna de agua de VB es aún más valioso.

Tabla 11. Tasas de desnitrificación de la columna de agua de diversos sistemas acuáticos.

| Sistema | Tasa de desnitrificación ($\mu\text{mol L}^{-1}\text{d}^{-1}$) | Método | Referencia |
|-------------------------------|--|-----------------------------------|---|
| Lago Rassnitzer, Alemania | 0.074 | Incubaciones $^{15}\text{NH}_4^+$ | (Robert Hamersley et al., 2009) |
| Lago Kizaki, China | 0.14 | Incubaciones $^{15}\text{NH}_4^+$ | (TERAI, YOH y SAIJO, 1987) |
| Valle de Bravo (N=141) | 0.127-8.2 (promedio 0.8) | Balance de masa | Este estudio |
| Mar Báltico | 2.7 | Incubaciones $^{15}\text{NH}_4^+$ | (Hannig et al., 2007) |
| Ríos y arroyos | 0.2-1.9 | Revisión bibliográfica | (Seitzinger, 1988) |
| Lagos | 0 - 2 | Revisión bibliográfica | (Canfield, Erik Kristensen y Bo Thamdrup, 2005) |

10.1.4. La fijación de N₂

Gracias a que los balances de NT permiten conocer los flujos atmosféricos netos - integrados por la fijación y la desnitrificación- restando la desnitrificación anual, ahora podemos descomponer el flujo neto atmosférico en sus dos procesos principales (Figuras 17 y 18, Tabla 12).

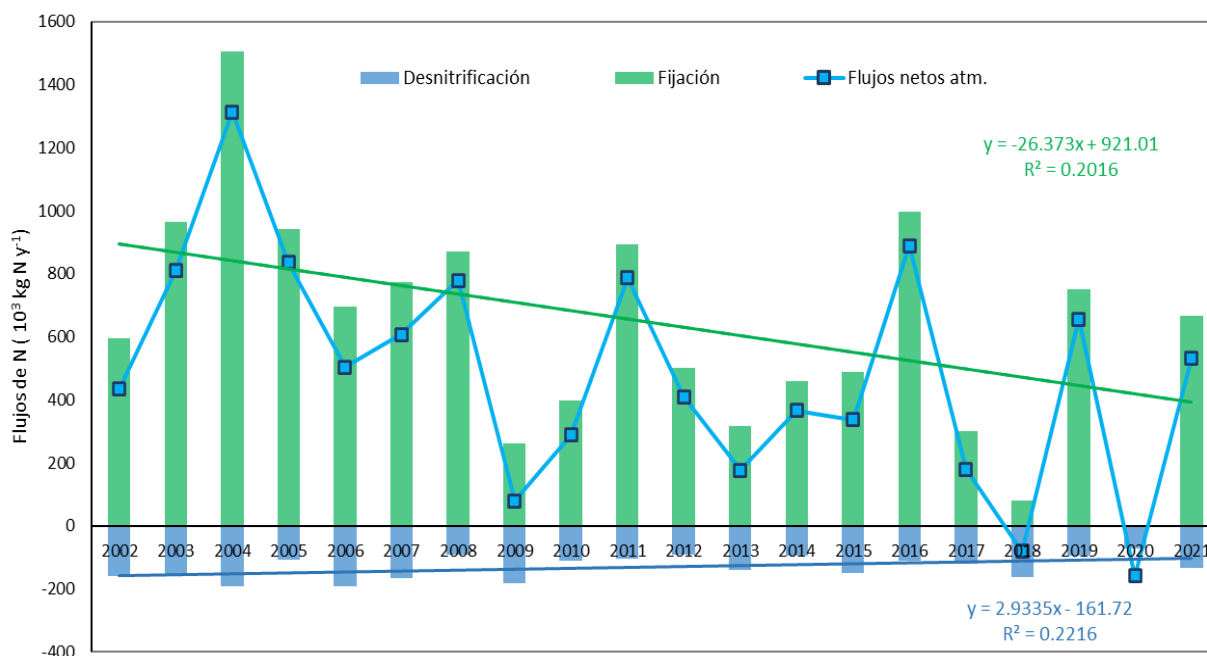


Figura 17. Descomposición de los flujos atmosféricos netos en fijación de N₂ y desnitrificación anual en Valle de Bravo de 2002 a 2021. Los flujos atmosféricos (10³kgN y⁻¹) están presentados como en La línea azul con cuadrados negros, mientras que la fijación y la desnitrificación se representan con barras, acompañadas de sus respectivas líneas tendencia a largo plazo junto con su ecuación de regresión lineal y su coeficiente de correlación.

Anteriormente se había reportado que la fijación biológica de N₂ domina al flujo neto con la atmósfera, pero se desconocía en qué magnitud, ahora estimamos que puede superar a la desnitrificación hasta cinco veces (Figura 17). La fijación prácticamente ha estado activa a lo largo de los años de estudio, y únicamente durante 2020 no fue posible estimarla, pues el proceso dominante fue la desnitrificación. La reducción a largo plazo de los flujos atmosféricos netos presentada anteriormente, entonces se debe mayormente a la reducción en el tiempo de la fijación.

Tabla 12. Descomposición de los flujos atmosféricos netos anuales en la fijación y la desnitrificación en el embalse de Valle de Bravo de 2002 a 2021. Medias anuales de cada flujo atmosférico neto (10^3kgN y^{-1}) para los periodos de: bajas fluctuaciones de nivel 1 (L-WLF-1) de 2002 -a 2005, de altas fluctuaciones de nivel 1 (H-WLF -1) de 200 a 2013), bajas fluctuaciones de nivel 2 (L-WLF-2) de 2014 a 2019 señalado en color morado, de altas fluctuaciones de nivel 2 (H-WLF -2) de 2020 a 2021 señalado en color verde y la media histórica del periodo de estudio de 2002 a 2021 con el porcentaje de cada flujo con respecto a la entrada externa.

| | L-LWF | H-LWF | L-LWF-2 | H-LWF-2 | Histórica | |
|--------------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|-------------|
| Flujos (10^3 kg N y^{-1}) | 2002-2005 | 2006-2013 | 2014-2019 | 2020-2021 | 2002-2021 | |
| Entradas NT | 397.4 | 379.5 | 347.8 | 293.3 | 364.9 | 100% |
| Fujo atmosférico neto | 849.3 | 454.2 | 391.7 | 187.6 | 487.8 | 134% |
| Fijación de N₂ | 1001.5 | 588.9 | 513.2 | 665.7 | 655.9 | 180% |
| Desnitrificación | -152.2 | -134.7 | -121.5 | -101.5 | -130.9 | -36% |

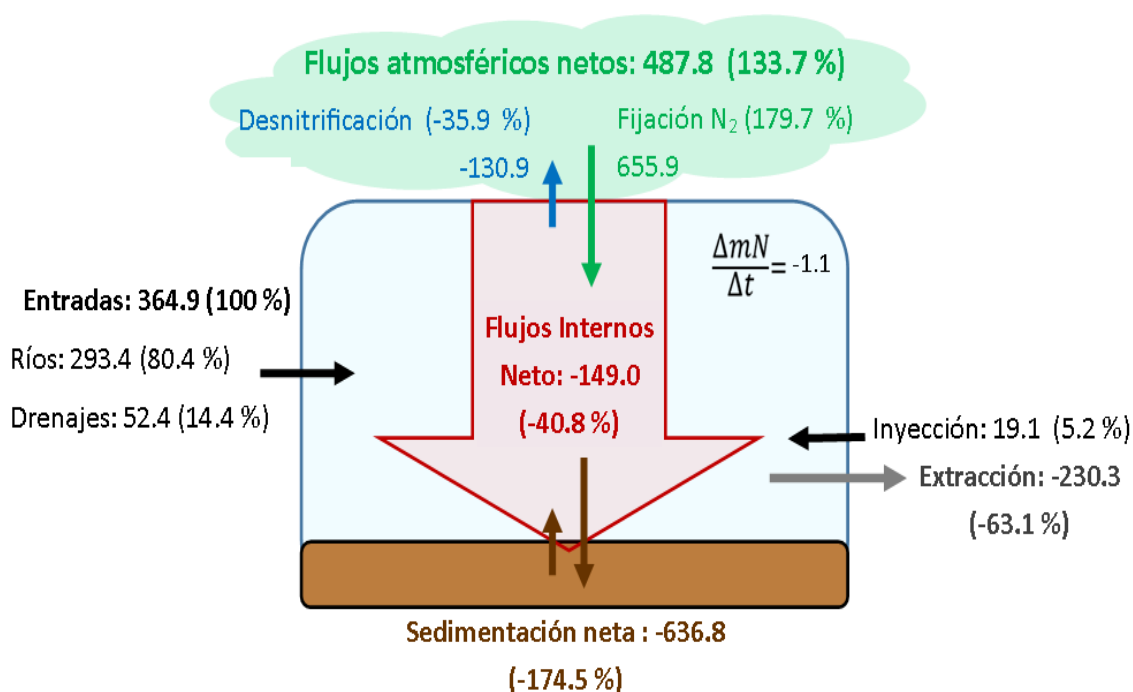


Figura 18. Representación gráfica del balance de nitrógeno total promedio anual de VB de 2002-2021. Los valores de cada flujo (10^3kg N y^{-1}) están acompañados de su aporte relativo respecto a la carga externa de nitrógeno total.

10.1.5. Balance de amonio en la capa profunda del embalse

El amonio en la columna de agua (Figura 19.a) presenta también un patrón anual asociado a los periodos de circulación- estratificación. Durante la circulación permanece agotado, mientras que a lo largo de la estratificación se acumula en la capa profunda del embalse. Durante la circulación existen diversos procesos que compiten por el amonio (Figura20): 1) La nitrificación, 2) la asimilación y 3) posiblemente, la emisión de NH_3 . Mientras que en el periodo de estratificación el proceso que domina es la amonificación, que está asociada a la oxidación de la materia orgánica.

Con respecto a la carga externa de amonio (Figura 19.b) esta sólo representa el 9.9 % de las entradas de N que llegan al embalse. Cabe destacar que el patrón estacional de la carga externa no está tan marcado como en el caso del nitrato o el NT, pues su fuente principal son los drenajes, que aparentemente no muestran una estacionalidad tan evidente como los ríos. Por su lado, la extracción de amonio prácticamente duplica su carga externa y ocurre en su mayoría durante el periodo de estratificación, pues al extraerse el agua del hipolimnion, parte del amonio acumulado se remueve permanentemente del sistema.

Ahora bien, los cambios de masa de amonio en el embalse (Figura 19.c)-ya considerando los flujos externos y el transporte vertical entre el hipolimnion y el epilimnion- muestran dos momentos claves, 1) Su acumulación durante la estratificación y 2) un decremento, de casi la misma magnitud que su acumulación, durante la circulación. A manera de resumen visual, en la Figura 20 se esbozan las transformaciones de amonio en ciclo anual de circulación-estratificación en el embalse de Valle de Bravo con los posibles procesos asociados.

De 2002 a 2020 se observó una tendencia hacia la reducción de la amonificación asociada al periodo de H-WLF-1 cuya tasa de amonificación se redujo -70 % comparado a L-WLF. Interesantemente, no sucede lo mismo para el periodo de H-WLF-2, donde se reportan los valores más elevados de amonificación de los periodos, lo cual podría estar relacionado con el mínimo histórico de nivel y la alta extracción que tuvo lugar en VB (Tabla 13).

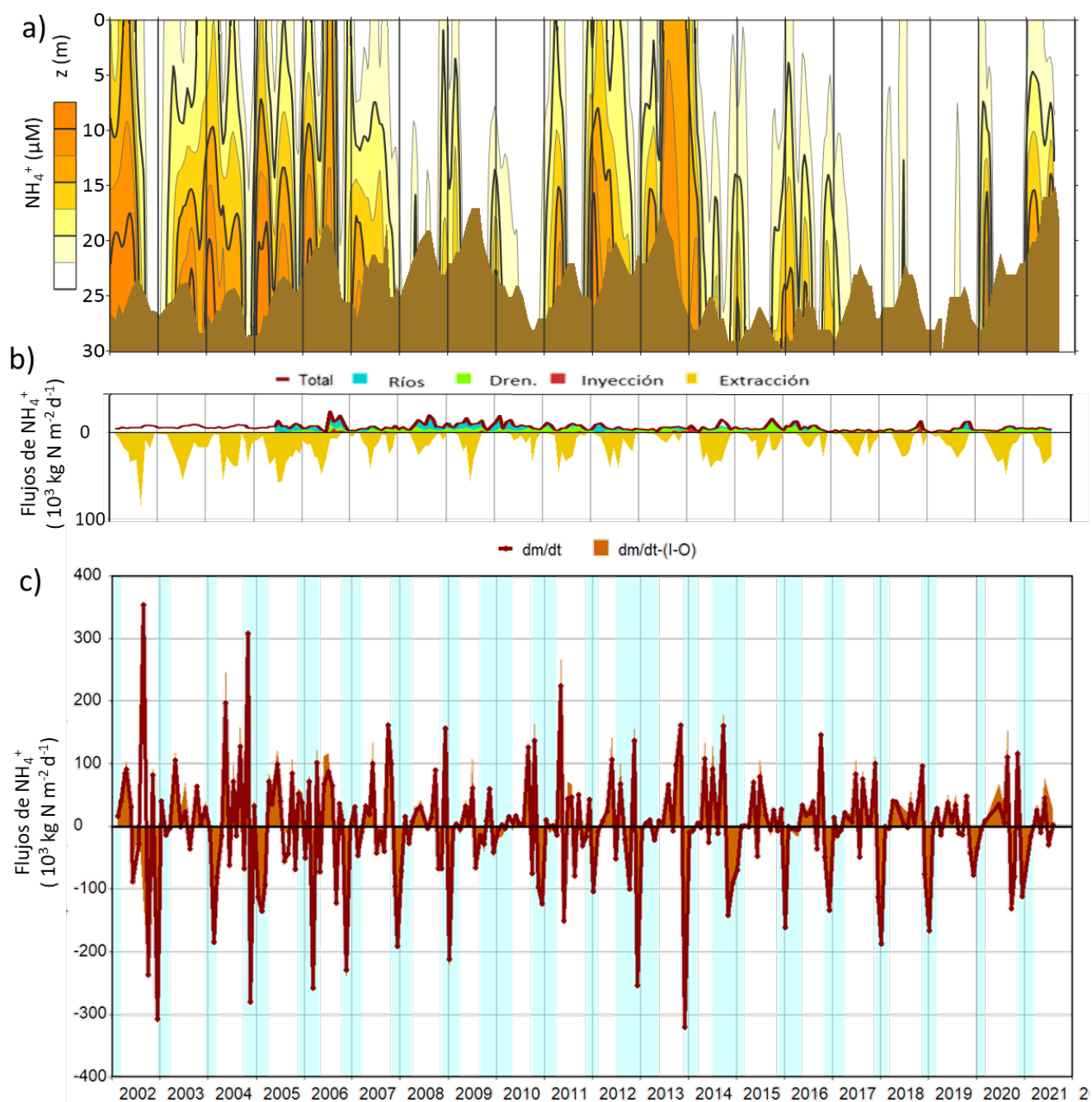


Figura 19: Transformaciones del amonio en la columna de agua y en la capa profunda y los flujos de entrada y salida de amonio en el embalse de Valle de Bravo de 2002 a 2021. a) distribución espaciotemporal de las concentraciones de amonio ($\mu\text{M-N}$) en la columna de agua, b) la carga externa y el flujo de extracción de amonio ($10^3 \text{ kg N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$), c) El área anaranjada representa las transformaciones del amonio en la capa profunda ($> 12\text{m}$) ($10^3 \text{ kg N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) considerando los flujos de entrada y salida de amonio, la línea roja muestra el cambio de masa de amonio en el embalse ($10^3 \text{ kg N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$), los periodos sombreados en azul representan los periodos de circulación del embalse, tomando como criterio que el oxígeno disuelto fuera $>1 \text{ mg L}^{-1}$.

Tabla 13. Balance anualizado de amonio y las medias anuales del nivel, de los flujos verticales y de los parámetros fisicoquímicos de interés para los procesos de transformación del amonio en embalse de Valle de Bravo de 2002 a 2021. Medias anuales de cada componente del balance para los periodos de: bajas fluctuaciones de nivel 1 (L–WLF-1) de 2002 -a 2005, de altas fluctuaciones de nivel 1 (H–WLF -1) de 2006 a 2013, bajas fluctuaciones de nivel 2 (L–WLF-2) de 2014 a 2019 sombreado en color morado, de altas fluctuaciones de nivel 2 (H–WLF -2) de 2020 a 2021 sombreado en color verde y la media histórica del periodo de estudio de 2002 a 2021 con el porcentaje de cada flujo respecto a la entrada externa de amonio.

| | L-LWF | H-LWF | L-LWF-2 | H-LWF-2 | Histórica | |
|--|---------------|---------------|---------------|--------------|--|--------------|
| | 2002-2005 | 2006-2013 | 2014-2019 | 2020-2021 | 2002-2021 | |
| Nivel | | | | | | |
| Nivel promedio anual (m s.n.m) | 1827.0 | 1824.0 | 1827.7 | 1821.8 | 1825.5 | |
| Nivel circulación (m s.n.m) | 1828.5 | 1825.1 | 1829.1 | 1825.6 | 1827.2 | |
| Nivel estratificación (m s.n.m) | 1826.7 | 1823.1 | 1827.2 | 1820.8 | 1824.8 | |
| Duración de la anoxia (d) | 214.8 | 187.8 | 205.2 | 135.0 | 193.1 | |
| Flujos de mezcla vertical | | | | | | |
| Estabilidad ($J m^{-2}$) | 41.9 | 32.1 | 46.3 | 23.9 | 37.5 | |
| V_{mix} ($10^6 m^{-2} d^{-1}$) | 1.0 | 1.8 | 1.0 | 2.1 | 1.4 | |
| Flux NID ($mg N m^{-2} d^{-1}$) | 22.8 | 44.1 | 20.8 | 71.4 | 35.6 | |
| Parámetros fisicoquímicos columna de agua | | | | | | |
| Temperatura ($^{\circ}C$) | 19.6 | 20.1 | 20.2 | 20.9 | 20.1 | |
| pH | 7.8 | 7.6 | 7.7 | 8.0 | 7.7 | |
| OD promedio anual ($mg L^{-1}$) | 3.0 | 4.1 | 4.1 | 4.1 | 3.9 | |
| OD promedio circulación ($mg L^{-1}$) | 4.4 | 5.5 | 5.1 | 5.8 | 5.2 | |
| OD hipo en la estratificación ($mg L^{-1}$) | 0.2 | 0.4 | 0.4 | 0.7 | 19.1 | |
| | | | | | % Carga externa NH_4^+ | |
| NH_4^+ | | | | | | |
| Masa del embalse ($10^3 kg N$) | 104.3 | 47.4 | 50.4 | 34.5 | 58.4 | 204% |
| Flujos ($10^3 kg N y^{-1}$) | | | | | | |
| Ríos | 6.1 | 21.3 | 9.7 | 8.3 | 13.5 | 47% |
| Drenajes | 1.2 | 17.0 | 17.8 | 15.1 | 13.9 | 48% |
| Inyección | 0.0 | 1.8 | 2.0 | 0.0 | 1.3 | 5% |
| Carga Externa | 7.3 | 40.1 | 29.4 | 23.4 | 28.7 | 100% |
| Extracción | -131.7 | -59.4 | -71.6 | -104.2 | -82.0 | -286% |
| Entradas-Salidas | -124.4 | -19.3 | -42.1 | -80.8 | -53.3 | -186% |
| Flujo vertical | 7.4 | 14.8 | 10.8 | 34.4 | 14.1 | 49% |
| Asimilación+ ¿Emisión de NH_3? | -224.1 | -112.1 | -161.5 | -42.4 | -138.0 | -482% |
| Amonificación | 225.2 | 66.0 | 107.2 | 259.3 | 122.7 | 428% |

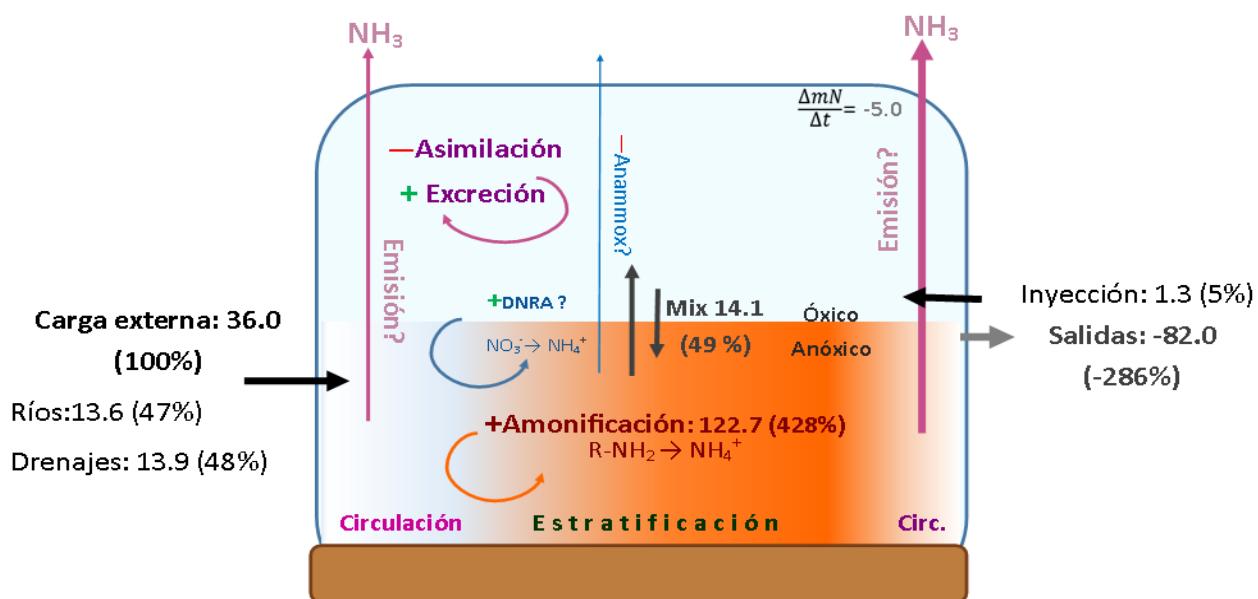


Figura 20. Representación gráfica del balance de amonio promedio anual del embalse de Valle de Bravo de 2002 a 2021. Cada proceso de aporte de amonio (10^3kgN y^{-1}) está indicado esta señalado con el signo + y cada proceso de consumo por el signo -, las flechas muestran la dirección del flujo, los procesos en morado ocurren durante la circulación. Las magnitudes de cada flujo están acompañadas del porcentaje relativo respecto a la carga externa de amonio. El gradiente anaranjado representa la **acumulación de amonio** en el hipolimnion anóxico lo largo de la estratificación.

10.1.5.1. Tasas de amonificación

Las tasas de amonificación se estimaron integrando las variaciones de este nutriente en el hipolimnion, con la parte profunda del embalse (>12 m). Cabe resaltar que las estimaciones de las tasas de amonificación con las que se cuenta hasta este momento (Tabla 13) deben ser corregidas por dos procesos de consumo de amonio: su asimilación por los productores primarios y su posible emisión hacia la atmósfera como NH_3 .

En la figura 13 destaca que los momentos donde se presentan las mayores variaciones en la masa de amonio ocurren al finalizar el periodo de circulación- abril-junio-, aunque existen años donde se presentan incrementos importantes fuera de este periodo. También se puede observar que hay variación de sus magnitudes a lo largo de la serie temporal, sin tendencia de largo plazo evidente (Figura 21).

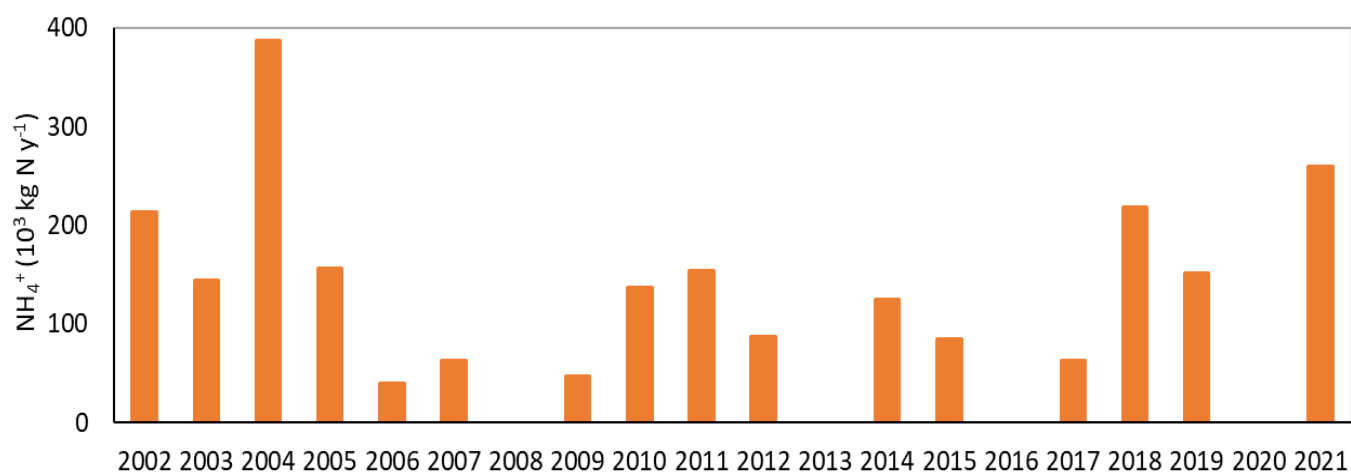


Figura 21. Tasas de amonificación integradas anuales del hipolimnion del embalse de Valle de Bravo de 2002-2021. Las tasas de amonificación (10^3 kg N y^{-1}) están calculadas durante la estratificación desde una profundidad 12 metros a fondo.

La amonificación al ser un proceso que ocurre durante prácticamente toda la estratificación pudimos estimarla durante 107 ventanas espacio temporales, sus valores oscilaron entre 0.09 y 11.15 con un promedio de $1.1 \mu\text{mol NI L}^{-1}\text{d}^{-1}$ estos valores se acercan a lo reportado para otros sistemas acuáticos (Tabla 14), aunque los extremos superiores, son los más elevados reportados en la Tabla 14, lo cual muestra la importancia de la respiración de la materia orgánica en el sistema.

Tabla 14. Tasas de amonificación de la columna de agua de diversos sistemas acuáticos

| Sistema | Tasa de amonificación ($\mu\text{mol NI L}^{-1}\text{d}^{-1}$) | Método | Referencia |
|------------------------------------|--|-------------------------|--------------------------------------|
| Lago Onega | 1.79 | Modelación teórica. | (Ryzhakov, Kukkonen y Lozovik, 2010) |
| Lago Chuchjarvi/järvi | 0.50 | Modelación teórica. | (Ryzhakov, Kukkonen y Lozovik, 2010) |
| Lago Kroshnozero | 1.36 | Modelación teórica. | (Ryzhakov, Kukkonen y Lozovik, 2010) |
| Lago Krivoe | 2.50 | Modelación teórica. | (Ryzhakov, Kukkonen y Lozovik, 2010) |
| Rio Mississippi | 5.02 | 15N | (Ward y Bronk, 2001) |
| Delaware River | 3.96 \pm 8.11 | 15N | (Lipschultz, Wofsy y Fox, 1986) |
| Media distintos sistemas acuáticos | 0.672 \pm 0.50 | Búsqueda bibliográfica | (Bronk y Steinberg, 2008) |
| | 0.09-11.15 Promedio | | |
| Valle de Bravo (N=107) | (1.1) | Balances de masa | Esta tesis. |

10.1.5.2. Pérdida y consumo de amonio durante la circulación

Con respecto a la brusca caída del amonio en la circulación es notable que en varios años la tasa estimada de nitrificación no justifica la caída tan drástica del amonio (Figuras 19 y 23). En un inicio, se utilizaron las tasas de respiración estimadas por (Guimaraes-Bermejo et al., 2018), sin embargo, los valores no eran contundentes pues aún es necesario cuantificar la proporción O:N de la biomasa de VB y verificar que esta equivalencia sea correcta con otros métodos. Muy seguramente la asimilación de N explicará en gran medida este consumo de amonio, pues sabemos que es un proceso importante, a pesar de que durante la circulación la respiración supere a la productividad primaria (Guimaraes-Bermejo et al., 2018; Valdespino-Castillo et al., 2014).

Por lo anterior, se hizo una búsqueda bibliográfica para encontrar otros procesos que pudieran generar una caída brusca en el amonio, encontrando que recientemente se ha estudiado que los sistemas acuáticos pueden ser emisores de NH_3 , si las condiciones lo favorecen (Chen et al., 2021; Zhang et al., 2018). Lo anterior, derivó en un experimento exploratorio de campo utilizando cámaras dinámicas (Anexo X) para identificar este proceso durante los meses de mezcla, aunque aún es pronto en esta línea de investigación para asegurar que las estimaciones cuantitativas son aceptables y verídicas, el experimento parece indicar que existe una posible emisión de NH_3 , aunque aún es necesario corroborarlo pues la determinación de $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ en campo utilizada necesita estandarizarse, ajustarse y cotejarse con un método más preciso como la cromatografía de gases.

10.2 Discusión

10.2.1. Las fluctuaciones de nivel afectan a los procesos de transformación del nitrógeno

En VB, las fluctuaciones de nivel afectaron la magnitud de los procesos de transformación del N en el embalse tanto en la circulación como en la estratificación, cuyas relaciones y posibles mecanismos serán discutidos a continuación.

10.2.1.1. Los procesos de transformación del nitrógeno durante la circulación y las fluctuaciones de nivel

Las transformaciones del nitrato

La nitrificación se redujo con el incremento de nivel tanto para los H-WLF y los L-WLF-II (Figura 22.a). Cuando el nivel disminuyó, incrementó la oxigenación de la columna, y, por tanto, promovió la oxidación del amonio a nitrato de forma proporcional a la concentración de oxígeno de la columna de agua, tal como lo muestra la Figura 22.a, donde también resalta el cambio de patrón en las tasas de nitrificación tras los años de H-WLF, pues durante L-WLF-II el embalse nitrificó al menos una cuarta parte más de lo que hizo en los L-WLF-I, mostrando el cambio drástico en la dinámica del sistema. Algunos experimentos realizados en sedimentos (Chen et al., 2021) y en la columna de agua humedales artificiales (Tanner et al., 1999), sugieren que al disminuir el nivel los procesos de nitrificación y desnitrificación se intensifican, tal como sucedió en VB.

Aunque existe relación entre esta pérdida de nitrato en la circulación y la nitrificación, la proporción en la que se pierde nitrato (desnitrificación en la circulación) es uno a diez con respecto a la nitrificación (Figura 22.c). A pesar de las condiciones subóxicas de la columna de agua durante los meses de circulación, la nitrificación no ocurre de manera sostenida a lo largo de ella, más bien es puntual y dura entre uno a dos meses. Los procesos que podrían estar involucrados en esta pérdida de nitrato son: 1) la asimilación por los productores primarios (Flores y Herrero, 2005; Glibert, 2017), 2) la desnitrificación o anammox durante el inicio de la estratificación, 3) La formación de conglomerados de MO suspendidos en la columna de agua, que propicien condiciones micro-anóxicas que favorezcan la desnitrificación (Liu et al., 2013).

Por su parte, la pérdida de amonio durante la circulación no correlaciona con la nitrificación (Figura 22.d), pues la nitrificación es una reacción de orden cero (Wong-Chong y Loehr, 1975), es decir que no depende de la concentración de su sustrato. Otro factor que llama la atención es que la pérdida de amonio es un orden de magnitud mayor que la nitrificación indicando que existen otros procesos dominantes en la dinámica del amonio durante la circulación.

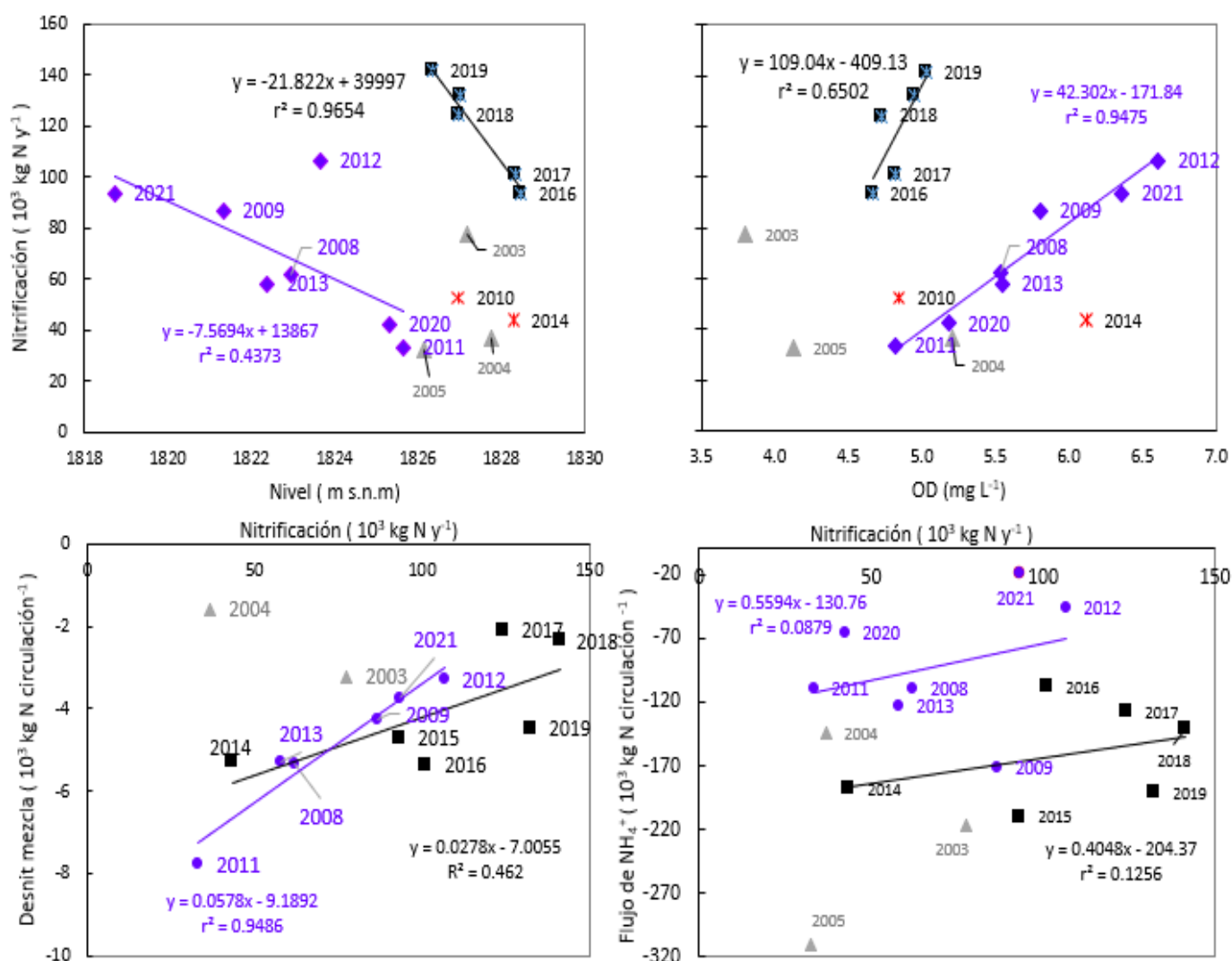


Figura 22. Relaciones de la nitrificación con el nivel, oxígeno disuelto, la desnitrificación en la mezcla y la pérdida de amonio durante la circulación del embalse de Valle de Bravo de 2002 a 2021. La nitrificación ($10^3 \text{ kg N } \gamma^{-1}$) y sus relaciones con: a) el nivel medio anual (m s.n.m) b) la concentración de oxígeno disuelto (mg L^{-1}) en la columna de agua durante la circulación, c) la desnitrificación de la circulación ($10^3 \text{ kg N } \gamma^{-1} \gamma^{-1}$), d) los flujos de pérdida de amonio ($10^3 \text{ kg N } \gamma^{-1} \gamma^{-1}$), durante la circulación en el embalse medio del de Valle de Bravo durante 2002-2021. Los puntos números morados designan los años de altas fluctuaciones de nivel (H-WLF). Los años de bajas fluctuaciones de nivel 1 (L-WLF-1) se señalan con triángulos y números grises, los años de bajas fluctuaciones de nivel 2 (L-WLF-2) se muestran con cuadrados y números negros. Las líneas muestran las correlaciones para los años del color respectivo a cada periodo.

Las transformaciones del amonio

El estudio de las transformaciones de amonio es complejo debido a la gran competencia entre diversos procesos biológicos e incluso fisicoquímicos, por lo que aquí se hipotetizarán algunos de los mecanismos que expliquen la elevada pérdida de amonio durante la circulación -de hasta diez veces más alta que la nitrificación-. El balance de amonio muestra que en varios años los flujos físicos junto con la nitrificación logran justificar esta pérdida, pero no en su mayoría.

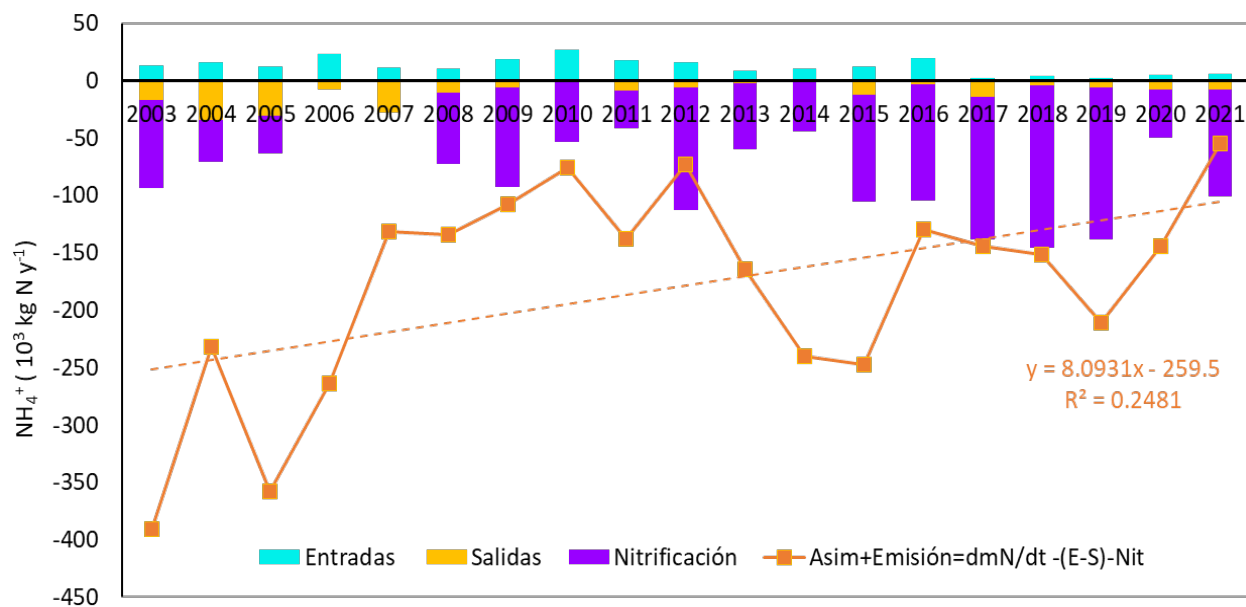
Durante la circulación, los nutrientes acumulados en el hipolimnion se distribuyen a lo largo de la columna de agua haciendo que estén disponibles para los productores primarios. El amonio al ser la especie inorgánica más reducida es la más fácilmente asimilable por los organismos, por lo que gran parte de este puede ser incorporado a la fracción orgánica de N.

Por otro lado, debido al incremento de NID y DON a los sistemas acuáticos, especialmente de amonio, y recientemente urea, utilizado en la agricultura, recientemente se ha comenzado a estudiar a sistemas como emisores potenciales de amoniaco(Chen et al., 2021; Zhang et al., 2018). Chen et al. (2020), estimó que a escala global los sistemas acuáticos aportan el 13.5 % del NH₃ emitido, que es casi equivalente al 13.5 % que aportan las actividades ganaderas. Colocando a los cuerpos de agua en la tercera fuente de amoniaco más importante detrás de la agricultura y la ganadería.

Chen et al. 2021. También reportó que los principales factores que impulsan que un sistema pueda actuar como un emisor de amoniaco son las altas concentraciones de amonio en la columna de agua y la temperatura -a mayor temperatura, mayor emisión-. Para VB, encontramos una baja correlación entre la temperatura y el flujo de pérdida del amonio en la circulación. Por su parte, la concentración de amonio en la columna de agua dependerá del proceso de amonificación que ocurre durante la estratificación que se abordará en la siguiente sección, sin embargo, se observa una clara disminución a largo plazo de este flujo, lo cual tanto para el escenario de la reducción de la asimilación biológica, así como para el escenario de la emisión de amonio, resulta ser un indicador de mejora del sistema.

Durante la elaboración de este proyecto doctoral, realizamos esfuerzos para identificar y cuantificar la emisión de amoniaco en campo utilizando cámaras dinámicas(Chen et al., 2021); sin embargo, aunque los resultados de los experimentos sugieren que, si hay emisión de amonio, no son concluyentes, pues el método experimental necesita mejoras y revisión de puntos críticos pues determinar el amonio/amoniaco en un ambiente natural resulta ser altamente complejo experimentalmente pues existen muchas fuentes de contaminación.

Figura 23. El desbalance entre la pérdida de amonio con la nitrificación, su carga externa y extracción en el embalse de Valle de Bravo de 2002-2021. Los cuadrados y la línea anaranjada representan la pérdida de amonio estimada durante la circulación ($10^3 \text{kg N } \gamma^{-1}$), la línea punteada muestra su tendencia de largo plazo con su respectiva ecuación de la recta y su coeficiente de correlación. La nitrificación y los flujos de entrada y salida de amonio del embalse se representaron con barras apiladas.



10.2.1.2. Los procesos de transformación del nitrógeno durante la estratificación y las fluctuaciones de nivel

Las transformaciones del nitrato

De acuerdo con la literatura, la desnitrificación es el proceso más importante de remoción de N de los sistemas acuáticos (Seitzinger, 1988; Seitzinger et al., 2006). En VB durante toda la estratificación encontramos una pérdida sostenida del nitrato, y aunque es muy posible que esta se deba en su mayoría a la desnitrificación (Kuenen y Robertson, 1994), probablemente en ventanas espacio temporales específicas, otros procesos puedan estar consumiendo este nitrato, por lo que la desnitrificación aquí calculada este sobreestimada.

Que la desnitrificación se mantenga durante la estratificación es gracias a la carga externa de nitrato que llega por los afluentes, e incluso son muy similares en magnitud. De hecho, la desnitrificación es 1.2 veces mayor que la carga externa de nitrato (Fig.), pues el nitrato epilimnético que es transportado hacia el hipolimnion también parece desnitrificarse, pero únicamente durante los años de bajo nivel, donde los flujos verticales son más intensos (Figura 24.c).

Con respecto al nivel, es claro que conforme este disminuye se favorece la desnitrificación (Figura 24.c), esto debido al favorecimiento de la nitrificación con la bajada de nivel reforzado con los flujos verticales de DIN desde el epilimnion al hipolimnion (Merino-Ibarra et al., 2021). Aunque se esperaba que el oxígeno al promover la nitrificación presentara también una relación directa con la desnitrificación, la desfavorece con su aumento tanto en años de bajas como de altas WLF. Lo anterior nos lleva a la conclusión de que la presencia de nitrato es quien favorece la desnitrificación a pesar de que las concentraciones de OD se incrementen con la bajada de nivel, coincidiendo con lo reportado en la literatura (Kuenen y Robertson, 1994; Piña-Ochoa y Álvarez-Cobelas, 2006).

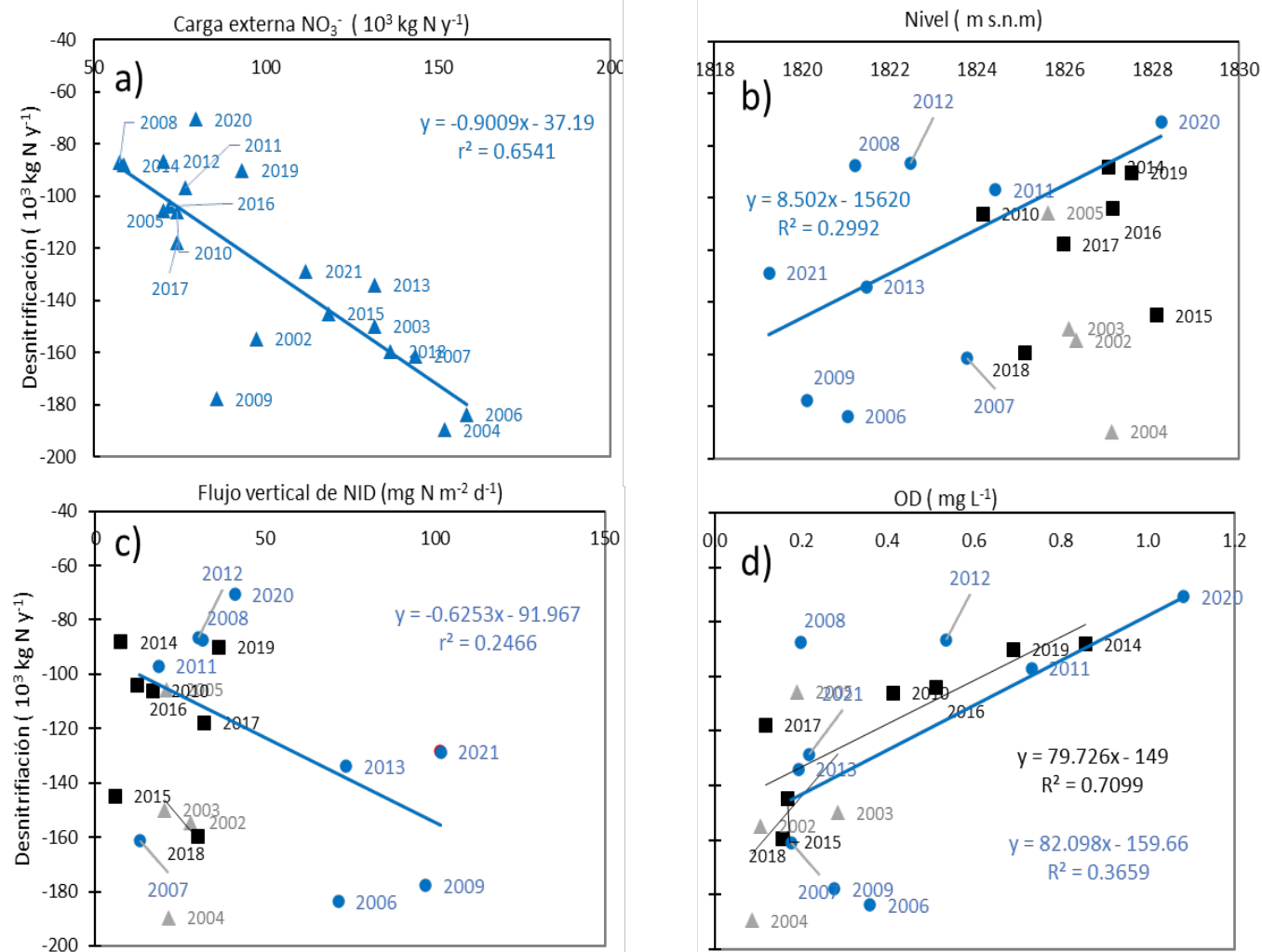


Figura 24. Relaciones de la desnitrificación con la carga externa de nitrato, el nivel, el oxígeno disuelto y los flujos verticales de nitrógeno inorgánico disuelto durante las estratificaciones del embalse de Valle de Bravo de 2002 a 2021. La desnitrificación (10^3kg N y^{-1}) en el hipolimnion (profundidad $> 12 \text{ m}$) y sus relaciones con: a) la carga externa de nitrato (10^3kg N y^{-1}), b) el nivel medio anual (m s.n.m), c) el flujo vertical de nitrógeno inorgánico disuelto (NID) ($\text{mg N m}^{-2} \text{d}^{-1}$), d) la concentración de oxígeno disuelto (OD) hipolimnético (mg L^{-1}) en el embalse de Valle de Bravo durante 2002-2021. Los puntos y números azules designan los años de altas fluctuaciones de nivel (H-WLF). Los años de bajas fluctuaciones de nivel 1 (L-WLF-1) se señalan con triángulos y números grises, los años de bajas fluctuaciones de nivel 2 (L-WLF-2) se muestran con cuadrados y números negros. Las líneas muestran las correlaciones para los años del color respectivo a cada periodo de años.

Las Transformaciones del amonio

El amonio hipolimnético puede experimentar múltiples transformaciones, que posiblemente podrían explicar la alta variabilidad en los flujos de amonio a lo largo de la estratificación. El amonio hipolimnético pudiese ser consumido por procesos como: la nitrificación y anammox. Mientras que los procesos de amonificación, y DNRA pudiesen incrementar su concentración en la columna de agua.

El enriquecimiento de amonio en el hipolimnion es hasta dos órdenes de magnitud mayor a su carga externa, por lo que el incremento de amonio debe ser causa de las transformaciones internas. Sabemos que VB es un sistema heterotrófico – que la oxidación de MO supera a su síntesis- (Guimaraes-Bermejo et al., 2018) .Dentro de la oxidación de la MO una fracción del N orgánico se transformará a amonio (amonificación), por lo que asumiremos que este es el proceso dominante de las transformaciones de amonio. Para poder realizar la oxidación de MO se requiere de aceptores de electrones y los más favorecidos químicamente son oxígeno y en nitrato por lo que, si el hipolimnion carece de especies oxidantes, la degradación de la MO se verá limitada, lo cual explicaría la relación directa entre le OD hipolimnético durante la estratificación (Figura 25, a y b).

Por otra parte, como la oxidación de MO es un proceso que se mantiene a lo largo de toda la estratificación, el amonio producido se acumulará en el hipolimnion hasta el comienzo de la circulación. Durante los años de H–WLF el incremento de los flujos verticales de nitrato y OD asociados a la disminución del nivel explican la correlación directa entre el nivel y la amonificación (Figura 25).; así mismo, el sistema amonifica más conforme la duración de la anoxia disminuye (Figura 25.c).; Esto es congruente con los resultados de los estudios metabólicos de VB, donde durante los años de bajo nivel se incrementó la respiración de MO (Guimaraes-Bermejo et al., 2018) y en consecuencia, lo habría hecho también amonificación.

Por otro lado, todo el amonio que se acumuló durante la estratificación tiene el mismo orden de magnitud de la pérdida de amonio que ocurre en la circulación (Asimilación-Emisión) lo cual, en parte es señal de que existe una ventana temporal de una súbita pérdida de amonio, ya sea que permanezca en el sistema al ser asimilado o bien lo abandone por emisión de NH_3 .

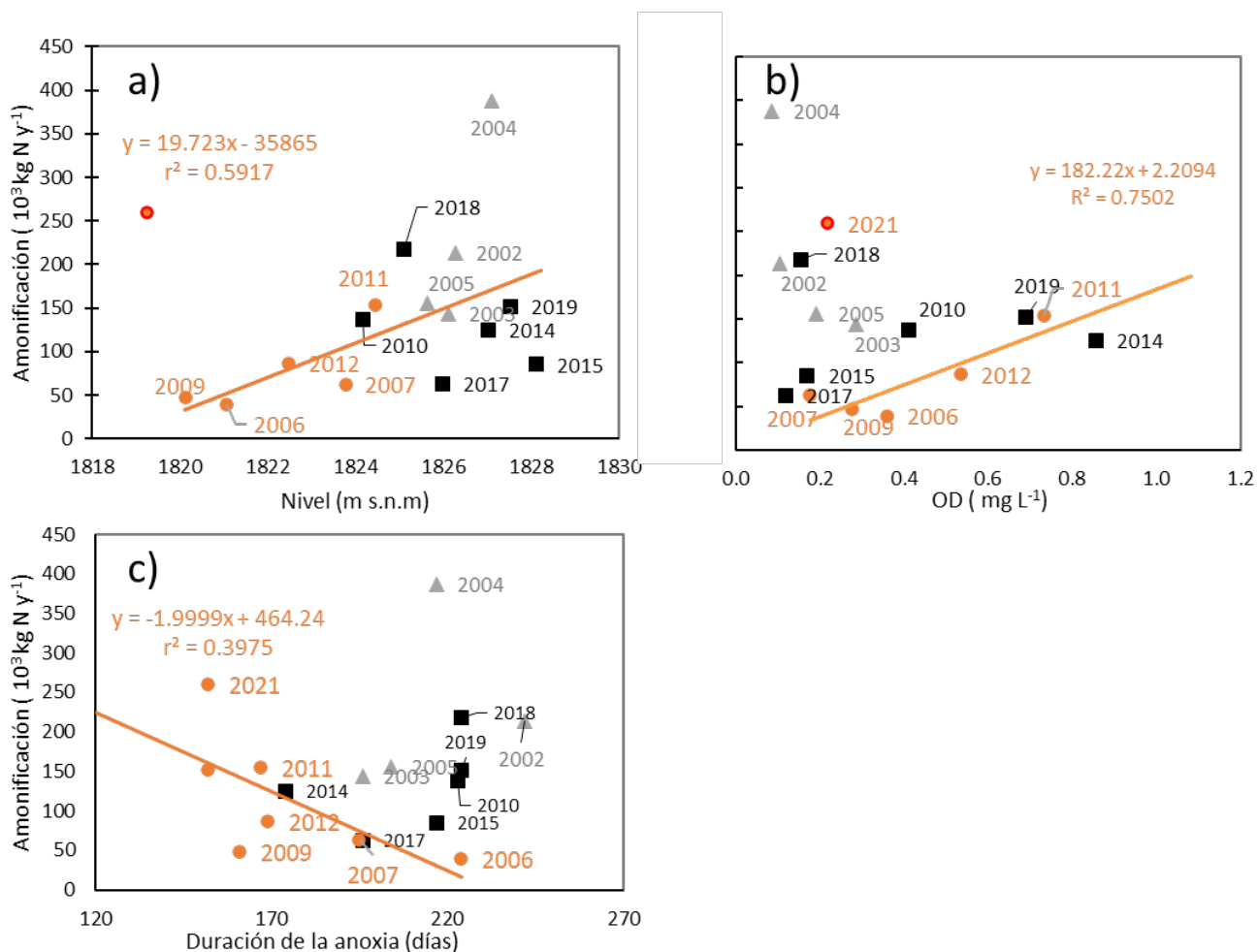


Figura 25. Relaciones de la amonificación con el nivel, el oxígeno disuelto y la duración de la anoxia en hipolimnion del embalse de Valle de Bravo durante las estratificaciones de 2002 a 2021. La amonificación (10^3kg N y^{-1}) en el hipolimnion (profundidad > 12 m) y sus relaciones con: a) el nivel medio anual (m s.n.m), b) la concentración de oxígeno disuelto (OD) hipolimnético (mg L^{-1}) – profundidad mayor a 12 metros- y c) la duración de la anoxia (días). Los puntos y números anaranjados designan los años de altas fluctuaciones de nivel (H–WLF), los años de bajas fluctuaciones de nivel 1 (L–WLF-1) se señalan con triángulos y números grises, los años de bajas fluctuaciones de nivel 2 (L–WLF-2) se muestran con cuadrados y números negros. Las líneas muestran las correlaciones para los años del color respectivo a cada periodo de años.

10.2.3. La sobreestimación de la desnitrificación en VB

Algunos autores hacen referencia a la posible sobreestimación de la desnitrificación asociada a otros procesos microbianos que consumen nitrato (Burgin y Hamilton, 2007; Seitzinger et al., 2006). Sorprende la gran cantidad de procesos microbianos que se han y se siguen descubriendo en las tres últimas décadas. Algunos de los procesos que considero que para VB podrían ser los más relevantes son: anammox, DAMO y DNRA, incluidos previamente en la Figura 15. Este proyecto doctoral es apenas el primer vistazo hacia las transformaciones del N en VB, pero con los resultados aquí presentados junto con lo ya reportado en la literatura podemos hacer algunas hipótesis sobre la posibilidad de la presencia de que estos procesos ocurran, las cuales servirán como base para estudios específicos de biología molecular e isotopía para corroborar o refutar los escenarios aquí planteados.

1. Anammox podría presentarse durante la estratificación, especialmente en años de bajo nivel, cuando son concurrentes concentraciones importantes de amonio y de nitrito. Anammox es el proceso de oxidación del amonio utilizando nitrito y producir N_2 , por lo que generalmente se localiza en la frontera óxico-anóxica. Se pensaba que era un proceso que ocurría en los sistemas oligotróficos, pero recientemente se ha reportado también en sistemas eutróficos (Schubert et al., 2006; Xue et al., 2017; ZHAO et al., 2015) e incluso puede llegar a remover hasta el 20 % de la carga externa del N que llega a estos sistemas (Teixeira et al., 2014). En Valle de Bravo, al tener una columna estratificada donde los flujos verticales varían junto con el nivel, podrían existir momentos espacio temporales específicos donde este proceso se pueda promover. Además, interesantemente en un embalse subtropical, se ha reportado que la presencia de florecimientos de cianobacterias se relaciona con el incremento de Planctomycetales (Xue et al., 2017), lo cual podría ocurrir en VB. Haga clic o pulse aquí para escribir texto. Debido a la acumulación de metano en la capa profunda del embalse durante la estratificación, DAMO podría presentarse en el metalimnion. También se favorecería durante el inicio de la mezcla, donde el metano sale del hipolimnion y converge con la nitrificación. DAMO se encarga de oxidar el metano a través de la reducción del nitrato formando N_2 (Shen, Wu y Gao, 2015). Ambientalmente es un proceso relevante pues reduce las emisiones de metano (Segarra et al., 2015). En VB desde 2019 se tienen registros que muestran que el sistema acumula metano durante la estratificación (Gerardo-nieto, en preparación) por lo que su presencia aunada a la anoxia y los pulsos de NO_3^- del epilimnion y la carga externa de nitrato podrían promoverlo en zonas del puntuales del embalse, por ejemplo, si el nitrato de los ríos alcanza una zona anóxica del embalse.

Por otro lado, cuando la estratificación se rompe, el metano acumulado en el hipolimnion circula en toda la columna de agua y converge con el nitrato producido por la nitrificación. Además, se ha visto que los microorganismos que llevan a cabo este proceso suelen adaptarse mejor a condiciones moderadamente eutróficas (Ding et al., 2022) y ha sido reportado en diversos sistemas eutróficos (Hu et al., 2022; Yin et al., 2019).

2. **DNRA podría competir con la desnitrificación haciendo que el N permanezca en el sistema.** DNRA, comparado a los dos procesos descritos anteriormente, no es un mecanismo que involucre *per se* la salida de N del sistema. Este proceso consiste en reducir el nitrato a amonio a través de procesos microbianos no asimilativos (Kuypers, Marchant y Kartal, 2018b), es decir, que el amonio queda disponible para aquellos organismos que si puedan asimilarlo, o bien, es oxidado por los nitrificantes y más tarde es desnitrificado (Burgin y Hamilton, 2007), e incluso puede acoplarse al ciclo del azufre (Silver, Herman y Firestone, 2001). Este proceso podría entonces no sólo sobreestimar la desnitrificación, sino también la amonificación aquí calculada. DNRA es un proceso que se ha visto con mayor frecuencia en sistemas con alta concentración de carbono lábil y bajo en nitrato (Tiedje, 1988; Friedl et al., 2018) Sin embargo, su prevalencia en los sistemas acuáticos aún no es clara. Debido a que VB recibe constantemente el nitrato de los afluentes y a que el proceso de DNRA no se favorece en presencia de los organismos desnitrificantes (Tiedje, 1988) es probable que no esté favorecido en VB.

Diversos autores convergen en que las interrogantes sobre estos procesos del ciclo del N asociadas a su presencia, su distribución, su importancia a escala ecosistémica y global, así como sus mecanismos reguladores ayudarán al entendimiento de este ciclo tan complejo.

10.2.4. La fijación, la desnitrificación y los flujos atmosféricos netos.

Como se detalló en la discusión de los flujos atmosféricos netos, el proceso dominante es la fijación, en los resultados de las transformaciones descompusimos por primera vez los flujos atmosféricos netos y calculamos que la fijación es en promedio 5 veces mayor que la desnitrificación. Las correlaciones mostradas entre los flujos atmosféricos netos (Figura 17) son muy similares a las encontradas para la fijación; sin embargo, al remover el efecto de la desnitrificación sobre los flujos atmosféricos netos es más evidente el efecto de las fluctuaciones de nivel sobre la fijación (Figura 26). Tanto para los años de H-WLF y los L-WLF la tendencia es la misma, el decremento de nivel desfavorece a la fijación. Aunque para el periodo L-WLF-1 se agrupan los valores más altos de la serie, la tendencia no es clara. En cuanto a la magnitud de la fijación es notorio que la fijación se redujo después de los años de H-WLF (Figura 26.a).

Ahora corroboramos que la disminución de los flujos atmosféricos netos observada en la sección I, se debe principalmente al decremento de la fijación y no al incremento de la desnitrificación. El bajo nivel incrementa los flujos verticales de DIN y oxígeno, evitando, por un lado, la limitación de nutrientes en el epilimnion y por otro, favoreciendo la desnitrificación (Figura 26.c).

Las cuentas de heterocistos reportadas por Valeriano-Riveros et al. (2014), son evidencia de la reducción de la fijación durante los años 2008 y 2009 de bajo nivel, comparados con un año de alto nivel (2002), en ambos años, la cuenta de heterocistos se redujo y las diatomeas dominaron.

Es alentador conocer que bajar el nivel del embalse desfavorece la fijación de N_2 , evitando con ello que entre más N al sistema por esta ruta; sin embargo, lo anterior no exime totalmente al sistema de la posibilidad de ocurrencia de florecimientos de cianobacterias no fijadoras que pueden alterar profundamente la calidad de agua del embalse (Gaytán-Herrera and Vilaclara-Fajó 2022, Valdespino-Castillo et al. 2022, en revisión). En particular en 2021, año de mínimo nivel histórico los flujos verticales posiblemente fueron lo suficientemente fuertes para suministrar al epilimnion de nutrientes inorgánicos de forma sostenida (Yin et al., 2019), favoreciendo la formación de estos florecimientos en vez de promover a las diatomeas (Gaytán y Vilaclara, comunicación personal).

Teniendo esto en cuenta, sería imperante enfocar esfuerzos para identificar los momentos y condiciones requeridas para que la disminución del nivel favorezca a las diatomeas y no detone florecimientos de cianobacterias no fijadoras como los de 2018 y 2021.

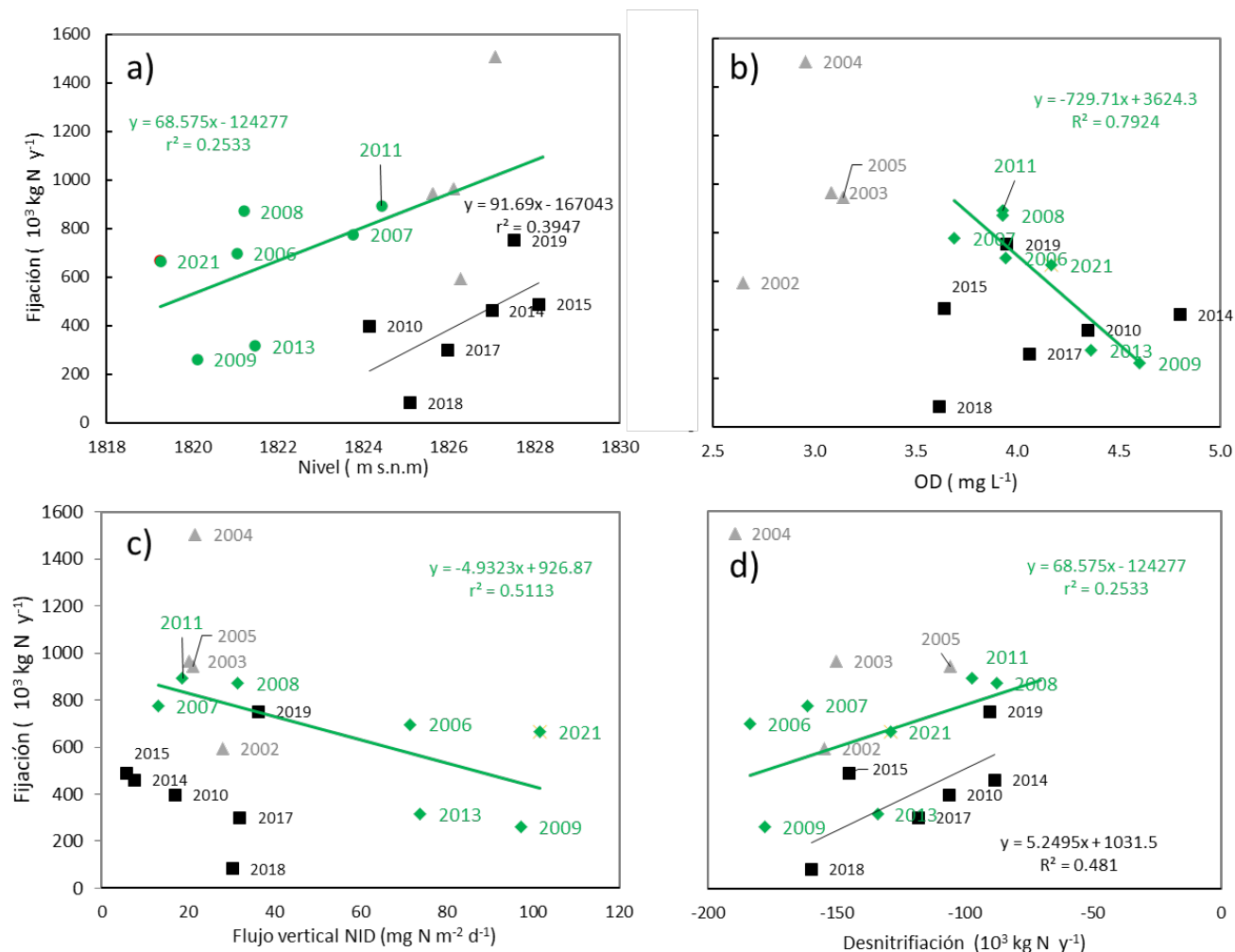


Figura 26. Relaciones de la fijación de N_2 anual con el nivel, el oxígeno disuelto, los flujos verticales de nitrógeno inorgánico disuelto y la desnitrificación en la columna de agua del embalse de Valle de Bravo durante 2002-2021. Relaciones de la fijación anual ($10^3 \text{ kg N } \gamma^{-1}$) con: a) el nivel medio anual (m s.n.m), b) la concentración de oxígeno disuelto (OD) promedio de la columna de agua (mg L^{-1}) c) el flujo vertical de nitrógeno inorgánico disuelto (NID) ($\text{mg N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$), d) y la desnitrificación anual ($10^3 \text{ kg N } \gamma^{-1}$). Los puntos y números verdes designan los años de altas fluctuaciones de nivel (H-WLF), los años de bajas fluctuaciones de nivel 1 (L-WLF-1) se señalan con triángulos y números grises, los años de bajas fluctuaciones de nivel 2 (L-WLF-2) se muestran con cuadrados y números negros. Las líneas muestran las correlaciones para los años del color respectivo a cada periodo de años.

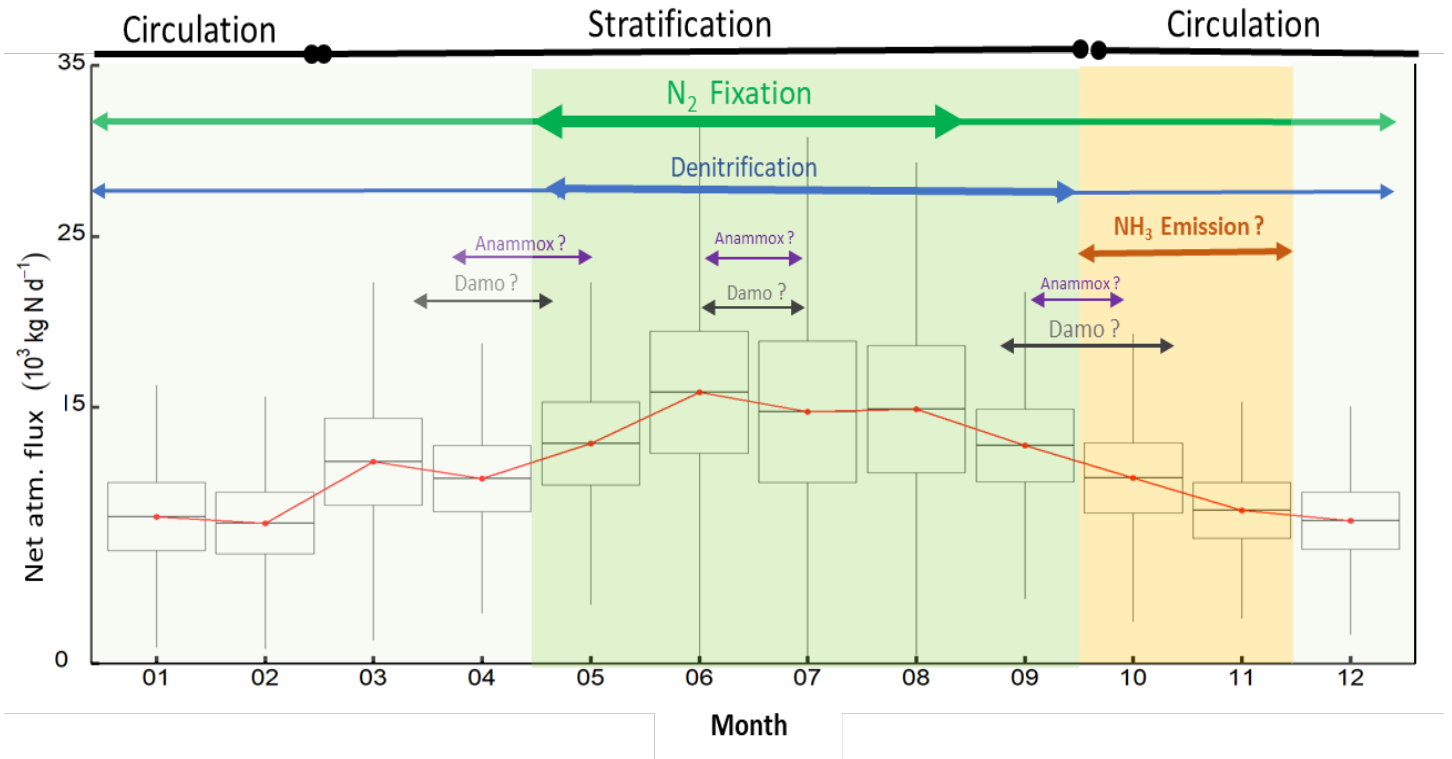
10.2.5. Evolución estacional de los flujos atmosféricos netos y los procesos asociados

Finalmente, buscamos vislumbrar la evolución anual de los flujos atmosféricos neto; para eliminar la variabilidad de los datos se realizó un suavizado con promedios corridos de tres ciclos, encontrando un claro patrón estacional asociado al ciclo anual de mezcla-estratificación (Figura 27).

Los flujos atmosféricos netos incrementaron durante el periodo de estratificación- con su máximo en Julio-, cuando se presentan las condiciones de limitación de N en el epilimnion. El primer descenso de los flujos atmosféricos netos ocurre, durante los meses del debilitamiento de la estratificación – septiembre a noviembre- que podrían: 1) evitar la limitación de N a través de los flujos verticales, 2) incrementar la posibilidad de que DAMO ocurra por la confluencia si confluyen el metano y el nitrato, o bien, anammox sin confluyen el amonio y el nitrito y 3) Que el todo amonio acumulado en el hipolimnion sea emitido como amoniaco a lo largo de estos meses. Después de este decremento, los flujos atmosféricos netos se mantienen positivos pero estables en sus valores mínimos anuales hasta el restablecimiento de la estratificación en mayo.

Aunque originalmente hipotetizamos que la desnitrificación aliviaría cierta presión ejercida por la fijación, a pesar de la desnitrificación se intensifica durante la estratificación, parece que no es determinante en los flujos atmosféricos netos, pues es 7 veces menor a ella; por tanto, la dinámica de los flujos atmosféricos está regida por la fijación de N_2 . Aún quedan interrogantes por responder con respecto a la presencia o ausencia de los diversos procesos que deben ser respondidas con técnicas de biología molecular e isotópicas, pero este proyecto sugiere las ventanas espacio temporales en las cuales estos procesos pueden ocurrir.

Figura 27. Evolución anual de los flujos atmosféricos netos, y de los procesos que podrían afectarlos, a lo largo del ciclo anual del embalse de Valle de Bravo entre 2002 y 2021. Los diagramas de cajas muestran el error y la desviación estándar. Se proponen los procesos más importantes con potencial de generar variaciones en los flujos atmosféricos netos a lo largo del ciclo de circulación estratificación de Valle de Bravo. El grosor de las flechas representa la magnitud relativa estimada para cada proceso.



10.3 Conclusiones

- I. La ocurrencia de los procesos de transformación del nitrato y amonio dependen, mayormente, del ciclo anual de circulación-estratificación, mientras que su magnitud varía con las fluctuaciones de nivel.
- II. Durante la circulación, el proceso que domina las transformaciones del nitrato es la nitrificación, impulsada por las concentraciones de oxígeno disuelto en la columna de agua. Aunque también hay desnitrificación, ésta no es significativa.
- III. Al inicio del período de circulación, el balance de amonio revela una disminución súbita de éste, que podría deberse a una posible emisión de NH_3 hacia la atmósfera, además de a los procesos de su asimilación y oxidación.
- IV. Durante la estratificación, el proceso que domina las transformaciones del nitrato es la desnitrificación, la cual aparentemente está sostenida a lo largo de todo el periodo por la carga externa de nitrato de los afluentes.
- V. Durante los años de altas fluctuaciones de nivel, la nitrificación, la desnitrificación y la amonificación aumentaron conforme el nivel disminuía, esto asociado al incremento de la disponibilidad de oxígeno disuelto y de nitrato a consecuencia del aumento de los flujos de transporte vertical, los cuales en conjunto favorecieron la oxidación de la materia orgánica- así como la amonificación- a través de la nitrificación-desnitrificación.
- VI. La fijación de N_2 es cinco veces más grande que la desnitrificación y, por lo tanto, es el proceso que domina el comportamiento de los flujos atmosféricos netos.
- VII. La fijación de N_2 disminuye con el decremento de nivel debido a la intensificación de los flujos de intercambio verticales entre epilimnion e hipolimnion, lo que aminora la limitación por N en el epilimnion.
- VIII. Es claro que tras el periodo de altas fluctuaciones de nivel de 2006 a 2013, el embalse sufrió cambios importantes en su dinámica, pues la fijación se redujo considerablemente, mientras que la nitrificación y la desnitrificación se incrementaron.
- IX. Aunque la fijación del sistema disminuyó durante el período aquí observado, los altos flujos de nutrientes inorgánicos desde el hipolimnion hacia el epilimnion sobre la comunidad fitoplanctónica pueden tener también efectos no deseados, por ejemplo, es posible también que su intensificación favorezca a las cianobacterias no fijadoras sobre las diatomeas y esto lleve a un detrimento de la calidad de agua.

11.0 Conclusiones generales

- I. A lo largo de los 21 años de estudio el embalse de Valle de Bravo actuó mayormente como un retenedor de P y N a través de la sedimentación neta.
- II. Las acciones de manejo para la disminución de las cargas de P de los afluentes redujeron la sedimentación neta de P en el embalse, lo cual sugiere una mejora en el estado trófico del sistema. Mientras que, para el N, el efecto de la reducción de las cargas de los afluentes no es claro, pues los procesos que rigen su dinámica son distintos.
- III. Asociado a los decrementos en el nivel del embalse se observó un incremento de los flujos verticales entre el hipolimnion y el epilimnion favoreciendo: la disminución de la fijación y el fortalecimiento de la nitrificación, desnitrificación, la oxidación de la materia orgánica y la amonificación.
- IV. Es claro que tras el periodo de altas fluctuaciones de nivel de 2006 a 2013, el embalse sufrió cambios importantes en su dinámica, pues la fijación se redujo considerablemente, mientras que la nitrificación y la desnitrificación se incrementaron.
- V. Los cambios drásticos de masa de P y N en el embalse podrían ser detonantes de florecimientos fitoplanctónicos importantes, como ocurrió en 2018, o bien, promuevan cambios en la comunidad fitoplanctónica que arriesguen la calidad e inocuidad del agua.

12.0 Perspectivas

Esta tesis exploró el comportamiento ecosistémico de los flujos de N entre los sedimentos, columna de agua y atmósfera; así como los tres principales procesos de transformación de las especies de nitrato y amonio. Si bien resolvió algunas hipótesis, dio lugar también a nuevas interrogantes acerca de la dinámica biogeoquímica del N del embalse de Valle de Bravo, como: ¿Se podrían regular las concentraciones y la disponibilidad de las especies de nitrógeno mediante las variaciones de nivel, para así, favorecer el desarrollo de las diatomeas sobre las cianobacterias fijadoras y no fijadoras?, ¿ocurre una emisión importante de NH_3 en Valle de Bravo?, ¿es posible hacer un estimación a escala ecosistémica de las tasas de asimilación de amonio y de nitrato y de serlo, es viable hacerlo continuamente en el tiempo?.

Aunque aún existen muchas interrogantes sobre la dinámica del ciclo del N no sólo en VB, sino en todos los sistemas acuáticos, estudiar los procesos a través de experimentos en todas las escalas temporales y espaciales es fundamental para su entendimiento. Como se presentó a lo largo de esta tesis, los sistemas epicontinentales, especialmente las presas, no son muy importantes en términos del área que ocupan en el planeta, pero sí lo son en términos de su relevancia en la gestión del agua superficial planetaria y en la dinámica del N, P y el C, por lo que cada vez es más común que el reflector científico los enfoque y busque potenciar su aprovechamiento sustentable en favor de la humanidad.

Actualmente, los cambios en los ciclos del P y N globales, provocados por la acción del hombre, han superado la frontera de seguridad para el desarrollo de la humanidad (Rockström et al., 2009). Es innegable la necesidad de fertilizantes para alimentar al mundo, como es innegable el compromiso en el que han sometido a los ecosistemas acuáticos y que han arriesgado, otro recurso, hasta ahora, finito y vital para los seres humanos, el agua. Ahora más que nunca, la cooperación entre la población, los gobiernos, la iniciativa privada y la comunidad científica es clave para desacelerar y amortiguar las consecuencias del cambio global cuyos efectos cada vez golpean con más fuerza a los seres del planeta Tierra.

Los esfuerzos, de todas dimensiones, enfocados en la preservación de nuestros invaluable sistemas acuáticos son loables. Ejemplo de esto, son las acciones -tanto en el ámbito científico, como gubernamental, y social- que cabalmente ha realizado el grupo de trabajo y los estudiantes del Laboratorio de Biogeoquímica Acuática de la UNAM por más de 22 años, y que, hasta ahora, se ven reflejadas en una mejora aparente de las condiciones tróficas del embalse de Valle de Bravo. Seguramente, aún estamos lejos de lo que en nuestra mente imaginamos podría llegar a ser Valle de Bravo con la gestión adecuada; sin embargo, estamos navegando el camino, esta tesis es parte de ello. En esa dirección, el viaje continúa.

13.0. Referencias

- Alcocer, Javier, Martín Merino-Ibarra y Elva Escobar-Briones (2015), *Tendencias de Investigación en Limnología Tropical*, Asociación Mexicana de Limnología, A.C., Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, UNAM, y Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología. México.
- Alillo-Sánchez, José L., Martha L. Gaytán-Herrera, Víctor M. Martínez-Almeida y Pedro Ramírez-García (2014), "Microcystin-LR equivalents and their correlation with *Anabaena* spp. in the main reservoir of a hydraulic system of Central Mexico", *Inland Waters*, pp. 327–336, <10.5268/IW-4.3.573>, de 2014.
- Allison, Franklin Elmer (1955), "The enigma of soil nitrogen balance sheets", *Advances in Agronomy*, Elsevier, pp. 213–250.
- Barjau-Aguilar, Mariel (2018), "Estimación de los Procesos Internos Netos (NIP) de P y N mediante Balances de masa en el embalse tropical de Valle de Bravo durante 2011-2015.", Mexico City, Universidad Nacional Autónoma de México.
- Berga, Luis, J. M. Buil, Eugeni Bofill, J. C. de Cea, J. A. Garcia Perez, Gabriel Mañueco, J. Polimon, A. Soriano y J. Yagüe (2006), "Dams and Reservoirs, Societies and Environment in the 21st Century, Two Volume Set: Proceedings of the International Symposium on Dams in the Societies of the 21st Century, 22nd International Congress on Large Dams (ICOLD), Barcelona, Spain, 18 June 2006", CRC Press.
- Boynnton, Walter Raymond, James D. Hagy, Jeffrey Clayton Cornwell, William Michael Kemp, S. M. Greene, M. S. Owens, Joel E. Baker y Randolph Kenneth Larsen (2008), "Nutrient budgets and management actions in the Patuxent River estuary, Maryland", *Estuaries and Coasts*, Springer, pp. 623–651, de 2008.
- Bronk, Deborah A. y Deborah K. Steinberg (2008), "Chapter 8 - Nitrogen Regeneration", eds. Douglas G Capone et al., San Diego, Academic Press, pp. 385–467.
- Burgin, Amy J. y Stephen K. Hamilton (2007), "Have we overemphasized the role of denitrification in aquatic ecosystems? A review of nitrate removal pathways", *Frontiers in Ecology and the Environment*, John Wiley & Sons, Ltd, pp. 89–96, <[https://doi.org/10.1890/1540-9295\(2007\)5\[89:HWOTRO\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1890/1540-9295(2007)5[89:HWOTRO]2.0.CO;2)>, <[https://doi.org/10.1890/1540-9295\(2007\)5\[89:HWOTRO\]2.0.CO](https://doi.org/10.1890/1540-9295(2007)5[89:HWOTRO]2.0.CO)>, consultado el 1 de marzo de 2007.
- Calderón Cendejas, Julia, Lucía Madrid Ramírez, Jorge Ramírez Zierold, Julio Díaz Valenzuela, Martín Merino Ibarra, Santiago Morató Sánchez de Tagle y Alejandro Chino Téllez (2021), "Evaluation of the Impacts of Land Use in Water Quality and the Role of Nature-Based Solutions: A Citizen Science-Based Study", *Sustainability*, pp. 10519, <10.3390/su131910519>, <<https://www.mdpi.com/2071-1050/13/19/10519>>, consultado el 22 de septiembre de 2021.
- Canavan, Richard W., Caroline P. Slomp, Parisa Jourabchi, Philippe van Cappellen, Annet M. Laverman y Gerard A. van den Berg (2006), "Organic matter mineralization in sediment of a coastal freshwater lake and response to salinization", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, pp. 2836–2855, <<https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.03.012>>, <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016703706001463>>, de 2006.
- Canfield, Donald E., Erik Kristensen y Bo Thamdrup (2005), "The Nitrogen Cycle", *Aquatic Geomicrobiology*, eds. Donald E Canfield, Erik Kristensen, y Bo B T - *Advances in Marine Biology* Thamdrup, Cambridge, MA, Academic Press, pp. 205–267.
- Carini, Stephen A. y Samantha B. Joye (2008), "Nitrification in Mono Lake, California: Activity and community composition during contrasting hydrological regimes", *Limnology and Oceanography*, pp. 2546–2557, <10.4319/lo.2008.53.6.2546>, de 2008.
- Carnero-Bravo, Vladislav, Martín Merino-Ibarra, Ana Carolina Ruiz-Fernández, Joan Albert Sanchez-Cabeza y Bassam Ghaleb (2015), "Sedimentary record of water column trophic conditions and sediment carbon fluxes in a tropical water reservoir (Valle de Bravo, Mexico)", *Environmental Science and Pollution Research*, pp. 4680–4694, <10.1007/s11356-014-3703-0>, de 2015.
- Chen, Jianan, Weijun Li, Peng Qiao, Yongzhi Li, Kai Zheng, Yanjun Wang, Xinmin Dong, Shuguang Wang, Lekun Tan, Fengming Chu, Ning Fang y Yang Zeng (2021), "Characterizing ammonia emissions from water bodies using dynamic floating chambers", *Science of The Total Environment*, pp. 148978, <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148978>>, <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004896972104050X>>, de 2021.

- Chislock, Michael F., Enrique Doster, Rachel A. Zitomer y Alan E. Wilson (2013), "Eutrophication: causes, consequences, and controls in aquatic ecosystems", *Nature Education Knowledge*, pp. 10, de 2013.
- Comisión Nacional del Agua (2017), "Estadísticas del Agua en México", Mexico City, Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales.
- Conley, Daniel J., Hans W. Paerl, Robert W. Howarth, Donald F. Boesch, Sybil P. Seitzinger, Karl E. Havens, Christiane Lancelot y Gene E. Likens (2009), "Controlling eutrophication: nitrogen and phosphorus", American Association for the Advancement of Science.
- Cooley, Sarah W., Jonathan C. Ryan y Laurence C. Smith (2021), "Human alteration of global surface water storage variability", *Nature*, pp. 78–81, <10.1038/s41586-021-03262-3>, <https://doi.org/10.1038/s41586-021-03262-3>, de 2021.
- Ding, Jing, Fan Qin, Changxin Li, Mingfang Tang y G. Daniel Sheng (2022), "Niche differentiation of denitrifying anaerobic methane oxidation microbes in Taihu Lake of China", *Environmental Technology & Innovation*, pp. 102670, <https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102670>, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352186422002097>, de 2022.
- Durand, Patrick, Lutz Breuer, Penny J. Johnes, Gilles Billen, Andrea Butturini, Gilles Pinay, Hans Van Grinsven, Josette Garnier, Michael Rivett y David S. Reay (2011), "Nitrogen processes in aquatic ecosystems", Cambridge University Press, de 2011.
- Enrich-Prast, Alex, Viviane Figueiredo, Francisco Assis de Esteves y Lars Peter Nielsen (2016), "Controls of sediment nitrogen dynamics in tropical coastal lagoons", *PLoS ONE*, pp. 1–17, <10.1371/journal.pone.0155586>, de 2016.
- Escolero, Oscar, Stefanie Kralisch, Sandra E. Martínez y María Perevochtchikova (2016), "Diagnóstico y análisis de los factores que influyen en la vulnerabilidad de las fuentes de abastecimiento de agua potable a la Ciudad de México, México", *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, Sociedad Geológica Mexicana & Instituto de Geología UNAM, pp. 409–427, consultado el 24 de junio de 2016.
- Fee, E. J., R. E. Hecky, G. W. Regehr, L. L. Hendzel y P. Wilkinson (1994), "Effects of Lake Size on Nutrient Availability in the Mixed Layer during Summer Stratification", *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, NRC Research Press, pp. 2756–2768, <10.1139/f94-276>, <https://doi.org/10.1139/f94-276>, consultado el 1 de diciembre de 1994.
- Flores, E. y A. Herrero (2005), "Nitrogen assimilation and nitrogen control in cyanobacteria", *Biochemical Society Transactions*, pp. 164–167, <10.1042/BST0330164>, <https://doi.org/10.1042/BST0330164>, de 2005.
- Friedl, Johannes, Daniele de Rosa, David Rowlings, Peter Grace, Christoph Müller y Clemens Scheer (2018), "Dissimilatory nitrate reduction to ammonium (DNRA), not denitrification dominates nitrate reduction in subtropical pasture soils upon rewetting", *Soil Biology and Biochemistry*, pp. 340–349, <10.1016/j.soilbio.2018.07.024>, consultado el 12 de agosto de 2018.
- Gaytan-Herrera, Martha Leticia, Victor Martinez-Almeida, Maria Guadalupe Oliva-Martinez, Ángel Duran-Diaz y Pedro Ramirez-Garcia (2011), "Temporal variation of phytoplankton from the tropical reservoir Valle de Bravo, Mexico", *Journal of Environmental Biology*, pp. 117–126, de 2011.
- Gaytán-Herrera, Martha y Gloria Vilaclara-Fajó (2022), "Comunicación personal".
- Glibert, Patricia M. (2017), "Eutrophication, harmful algae and biodiversity — Challenging paradigms in a world of complex nutrient changes", *Marine Pollution Bulletin*, pp. 591–606, <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.04.027>, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X1730334X>, de 2017.
- Golden Software, LLC (2020), "Surfer®", Golden, CO, Golden Software, LLC.
- Groffman, Peter M., Mark a. Altabet, J. K. Bohlke, Klaus Butterbach-Bahl, Mark B. David, Mary K. Firestone, Anne E. Giblin, Todd M. Kana, Lars Peter Nielsen y Mary a. Voyteck (2006), "Methods for Measuring Denitrification :", *Ecological Applications*, pp. 2091–2122, <10.1890/1051-0761(2006)016[2091:MFMDDA]2.0.CO;2>, de 2006.
- Groffman, Peter M., Mark A. Altabet, J. K. Böhlke, Klaus Butterbach-Bahl, Mark B. David, Mary K. Firestone, Anne E. Giblin, Todd M. Kana, Lars Peter Nielsen y Mary A. Voytek (2006), "Methods for measuring denitrification: Diverse approaches to a difficult problem", *Ecological Applications*, pp. 2091–2122, <10.1890/1051-0761(2006)016[2091:MFMDDA]2.0.CO;2>, de 2006.

- Groffman, Peter M. y Emma J. Rosi-Marshall (2013), *Chapter 7: The Nitrogen Cycle*, Fundamentals of Ecosystem Science.
- Gruber, Nicolas (2008), *The Marine Nitrogen Cycle: Overview and Challenges*, Nitrogen in the Marine Environment.
- Gruber, Nicolas y James N. Galloway (2008), "An Earth-system perspective of the global nitrogen cycle", *Nature*, pp. 293–296, <10.1038/nature06592>, de 2008.
- Guimaraes-Bermejo, Mayrene O., Martin Merino-Ibarra, Patricia M. Valdespino-Castillo, Fermín S. Castillo-Sandoval y Jorge A. Ramírez-Zierold (2018), "Metabolism in a deep hypertrophic aquatic ecosystem with high water-level fluctuations: A decade of records confirms sustained net heterotrophy", *PeerJ*, <10.7717/peerj.5205>, de 2018.
- Håkanson, Lars (2004), "Internal loading: A new solution to an old problem in aquatic sciences", *Lakes and Reservoirs: Research and Management*, pp. 3–23, <10.1111/j.1440-1770.2004.00230.x>, de 2004.
- Hannig, M., G. Lavik, M. M. M. Kuypers, D. Woebken, W. Martens-Habbena y K. Jürgens (2007), "Shift from denitrification to anammox after inflow events in the central Baltic Sea", *Limnology and Oceanography*, John Wiley & Sons, Ltd, pp. 1336–1345, <https://doi.org/10.4319/lo.2007.52.4.1336>, <https://doi.org/10.4319/lo.2007.52.4.1336>, consultado el 1 de julio de 2007.
- Harrison, John A., Roxane J. Maranger, Richard B. Alexander, Anne E. Giblin, Pierre Andre Jacinthe, Emilio Mayorga, Sybil P. Seitzinger, Daniel J. Sobota y Wilfred M. Wollheim (2009), "The regional and global significance of nitrogen removal in lakes and reservoirs", *Biogeochemistry*, pp. 143–157, <10.1007/s10533-008-9272-x>, de 2009.
- Howarth, R. (2009), "4Forms and Transformations of Nitrogen", *Earth*, pp. 57–64, de 2009.
- Hu, Jinlong, Xuejia Ke, Binghan Wang, Yuxia Mei, Naidong Xiao, Xiaoqing Wan, Guanglong Liu, Mingming Hu y Jianwei Zhao (2022), "The coexistence and diversity of Candidatus methylomirabilis oxyfera-like and anammox bacteria in sediments of an urban eutrophic lake", *International Microbiology*, <10.1007/s10123-021-00230-9>, <https://doi.org/10.1007/s10123-021-00230-9>, de 2022.
- Imberger, J. (1998), "Flux paths in a stratified lake: A review", *Physical Processes in Lakes and Oceans*, Coastal and Estuarine Studies, pp. 1–17.
- IMTA (2012), "Plan estratégico para la recuperación ambiental de la Cuenca Amanalco-Valle de Bravo: Actualización".
- Jossette, Garnier, Bruno Leporcq y Nathalie Sanchez (1999), "Biogeochemical mass-balances (C, N, P, Si) in three large reservoirs of the Seine Basin (France)", *Biogeochemistry*, Springer, pp. 119–146, de 1999.
- Kalff, Jacob (2002), *Limnology: inland water ecosystems*.
- Karl, D. M. y A. F. Michaels (2001), "Nitrogen Cycle", *Encyclopedia of Ocean Sciences*, Academic Press, pp. 32–39, <10.1016/B978-012374473-9.00275-7>, consultado el 1 de enero de 2001.
- Kirkwood, D. S. (1994), "Sanplus segmented flow analyzer and its applications. Seawater analysis", *Skalar. Amsterdam*, de 1994.
- Kõiv, Toomas, Tiina Nõges y Alo Laas (2011), "Phosphorus retention as a function of external loading, hydraulic turnover time, area and relative depth in 54 lakes and reservoirs", *Hydrobiologia*, pp. 105–115, <10.1007/s10750-010-0411-8>, <https://doi.org/10.1007/s10750-010-0411-8>, de 2011.
- Kuenen, J. Gijs y Lesley A. Robertson (1994), "Combined nitrification-denitrification processes", *FEMS Microbiology Reviews*, pp. 109–117, <10.1111/j.1574-6976.1994.tb00129.x>, <https://doi.org/10.1111/j.1574-6976.1994.tb00129.x>, consultado el 1 de octubre de 1994.
- Kumar, Sanjeev, Robert W. Sterner y Jacques C. Finlay (2008), "Nitrogen and carbon uptake dynamics in Lake Superior", *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, pp. 1–15, <10.1029/2008JG000720>, de 2008.
- Kunz, Manuel J., Flavio S. Anselmetti, Alfred West, Bernhard Wehrli, Adrian Vollenweider, Silvan Thüring y David B. Senn (2011), "Sediment accumulation and carbon, nitrogen, and phosphorus deposition in the large tropical reservoir Lake Kariba (Zambia/Zimbabwe)", *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, pp. 1–13, <10.1029/2010JG001538>, de 2011.
- Kuypers, Marcel M. M., Hannah K. Marchant y Boran Kartal (2018a), "The microbial nitrogen-cycling network", *Nature Reviews Microbiology*, Nature Publishing Group, pp. 263–276, <10.1038/nrmicro.2018.9>, de 2018.

- Kuypers, Marcel M. M., Hannah K. Marchant y Boran Kartal (2018b), "The microbial nitrogen-cycling network", *Nature Reviews Microbiology*, Nature Publishing Group, pp. 263–276, <10.1038/nrmicro.2018.9>, <<http://dx.doi.org/10.1038/nrmicro.2018.9>>, de 2018.
- Lam, Phyllis y Marcel M. M. Kuypers (2011), "Microbial nitrogen cycling processes in oxygen minimum zones", *Annual Review of Marine Science*, pp. 317–345, <10.1146/annurev-marine-120709-142814>, de 2011.
- Lewis, W. M. (1996), "Tropical lakes: how latitude makes a difference", *Perspectives in tropical limnology*, Amsterdam, The Netherlands, SPB Academic Publishing, pp. 43–64, de 1996.
- Lewis, William M. (2000), "Basis for the protection and management of tropical lakes", *Lakes and Reservoirs: Research and Management*, pp. 35–48, <10.1046/j.1440-1770.2000.00091.x>.
- Lipschultz, Fredric, Steven C. Wofsy y Lewis E. Fox (1986), "Nitrogen metabolism of the eutrophic Delaware River ecosystem 1", *Limnology and Oceanography*, Wiley Online Library, pp. 701–716, de 1986.
- Liu, Ting, Xinghui Xia, Shaoda Liu, Xinli Mou y Yiwen Qiu (2013), "Acceleration of Denitrification in Turbid Rivers Due to Denitrification Occurring on Suspended Sediment in Oxidic Waters", *Environmental Science & Technology*, American Chemical Society, pp. 4053–4061, <10.1021/es304504m>, <<https://doi.org/10.1021/es304504m>>, consultado el 7 de mayo de 2013.
- MacIntyre, Sally, Kevin M. Flynn, Robert Jellison y José R. Romero (1999), "Boundary mixing and nutrient fluxes in Mono Lake, California", *Limnology and Oceanography*, John Wiley & Sons, Ltd, pp. 512–529, <10.4319/lo.1999.44.3.0512>, <<https://doi.org/10.4319/lo.1999.44.3.0512>>, consultado el 1 de mayo de 1999.
- MacIntyre, Sally (1993), "Vertical mixing in a shallow, eutrophic lake: Possible consequences for the light climate of phytoplankton", *Limnology and Oceanography*, John Wiley & Sons, Ltd, pp. 798–817, <<https://doi.org/10.4319/lo.1993.38.4.0798>>, <<https://doi.org/10.4319/lo.1993.38.4.0798>>, consultado el 1 de junio de 1993.
- MacIntyre, Sally y John M. Melack (1995), "Vertical and Horizontal Transport in Lakes: Linking Littoral, Benthic, and Pelagic Habitats", *Journal of the North American Benthological Society*, [University of Chicago Press, Society for Freshwater Science], pp. 599–615, <10.2307/1467544>, <<http://www.jstor.org/stable/1467544>>, consultado el 14 de mayo de 1995.
- Marino, R. W. y R. Howarth (2009), "Nitrogen Fixation: Introduction to Biological Nitrogen Fixation in Aquatic Systems", *Inorganic Chemicals*, pp. 65–72, de 2009.
- Merino-Ibarra, Martín, Jorge A. Ramírez-Zierold, Patricia M. Valdespino-Castillo, Fermin S. Castillo-Sandoval, Andrea P. Guzmán-Arias, Mariel Barjau-Aguilar, Emiliano Monroy-Ríos, Luz M. López-Gómez, Arantxa Sacristán-Ramírez, José G. Quintanilla-Terminel, Roberto González-De Zayas, Jorge Jimenez-Contreras, María E. Valeriano-Riveros, Gloria Vilaclara-Fatjó y Salvador Sánchez-Carrillo (2021), "Vertical Boundary Mixing Events during Stratification Govern Heat and Nutrient Dynamics in a Windy Tropical Reservoir Lake with Important Water-Level Fluctuations: A Long-Term (2001–2021) Study", *Water*, Preprints, pp. 3011, <10.3390/w13213011>, <<https://www.mdpi.com/2073-4441/13/21/3011>>, consultado el 27 de octubre de 2021.
- Merino-Ibarra, Martín, Emiliano Monroy-Ríos, Gloria Vilaclara, Fermin S. Castillo, Margarita E. Gallegos y Jorge Ramírez-Zierold (2008), "Physical and chemical limnology of a wind-swept tropical highland reservoir", *Aquatic Ecology*, pp. 335–345, <10.1007/s10452-007-9111-5>, <<http://link.springer.com/10.1007/s10452-007-9111-5>>, consultado el 25 de septiembre de 2008.
- Messer, Jay y Patrick L. Brezonik (1983), "Comparison of denitrification rate estimation techniques in a large, shallow lake", *Water Research*, pp. 631–640, <10.1016/0043-1354(83)90232-4>, de 1983.
- Microsoft Corporation (2019), "Microsoft Excel".
- Middelburg, Jack J., Tom Vlug, F. Jaco y W. A. van der Nat (1993), "Organic matter mineralization in marine systems", *Global and Planetary Change*, pp. 47–58, <10.1016/0921-8181(93)90062-S>, de 1993.
- Molot, Lewis A. y Peter J. Dillon (1993), "Nitrogen mass balances and denitrification rates in central Ontario Lakes", *Biogeochemistry*, pp. 195–212, <10.1007/BF00000787>, de 1993.

- Monroy-Ríos, Emiliano (2004), "Hidrología del embalse de Valle de Bravo, Mexico / tesis que para obtener el grado de Maestro en Ciencias del Mar y Limnología, presenta Emiliano Monroy Rios ; asesor Martin Merino Ibarra", México, Universidad Nacional Autónoma de México.
- Mulholland, Margaret R. y Michael W. Lomas (2008), "Chapter 7 - Nitrogen Uptake and Assimilation", *Nitrogen in the Marine Environment (Second Edition)*, eds. Douglas G Capone et al., San Diego, Academic Press, pp. 303–384.
- Nandini, S., Martín Merino-Ibarra y S. S. S. Sarma (2008), "Seasonal changes in the zooplankton abundances of the reservoir Valle de Bravo (State of Mexico, Mexico)", *Lake and Reservoir Management*, Taylor & Francis, pp. 321–330, <10.1080/07438140809354842>, <<https://doi.org/10.1080/07438140809354842>>, consultado el 1 de diciembre de 2008.
- Nandini, S., C. Sánchez-Zamora y S. S. S. Sarma (2019), "Toxicity of cyanobacterial blooms from the reservoir Valle de Bravo (Mexico): A case study on the rotifer *Brachionus calyciflorus*", *Science of the Total Environment*, Elsevier B.V., pp. 1348–1358, <10.1016/j.scitotenv.2019.06.297>, <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.297>>, de 2019.
- NASA, Earth Observatory y Joshua Stevens (2021), "Widespread Drought in Mexico", [en línea] <<https://earthobservatory.nasa.gov/images/148270/widespread-drought-in-mexico>> consultado el 29 de mayo de 2022.
- Némery, J., Nicolas Gratiot, P. T. K. Doan, C. Duvert, R. Alvarado-Villanueva y Céline Duwig (2016), "Carbon, nitrogen, phosphorus, and sediment sources and retention in a small eutrophic tropical reservoir", *Aquatic sciences*, Springer, pp. 171–189, de 2016.
- Nixon, S. W., J. W. Ammerman, L. P. Atkinson, V. M. Berounsky, G. Billen, W. C. Boicourt, W. R. Boynton, T. M. Church, D. M. Ditoro y R. Elmgren (1996), "The fate of nitrogen and phosphorus at the land-sea margin of the North Atlantic Ocean", *Biogeochemistry*, Springer, pp. 141–180, de 1996.
- Nowicki, Barbara L., John R. Kelly, Edwin Requentina y Donna van Keuren (1997), "Nitrogen losses through sediment denitrification in Boston Harbor and Massachusetts Bay", *Estuaries*, Springer, pp. 626–639, de 1997.
- Olvera Viascán, Víctor (1992), "Estudio de eutroficación de la presa Valle de Bravo, México", Mexico City, diciembre.
- Orihe, Diane M., Helen M. Baulch, Nora J. Casson, Rebecca L. North, Chris T. Parsons, Dalila C. M. Seckar y Jason J. Venkiteswaran (2017), "Internal phosphorus loading in canadian fresh waters: A critical review and data analysis", *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, pp. 2005–2029, <10.1139/cjfas-2016-0500>, de 2017.
- Ostrovsky, I., Y. Z. Yacobi, P. Walline y I. Kalikhman (1996), "Seiche-induced mixing: Its impact on lake productivity", *Limnology and Oceanography*, John Wiley & Sons, Ltd, pp. 323–332, <<https://doi.org/10.4319/lo.1996.41.2.0323>>, <<https://doi.org/10.4319/lo.1996.41.2.0323>>, consultado el 1 de marzo de 1996.
- Piña-Ochoa, E. y M. Álvarez-Cobelas (2006), "Denitrification in Aquatic Environments: A Cross-system Analysis", *Biogeochemistry*, pp. 111–130, <10.1007/s10533-006-9033-7>, <<https://doi.org/10.1007/s10533-006-9033-7>>, de 2006.
- Quintanilla-Terminel, Gerardo (2012), "Estudio de las variaciones de elementos biolimitantes (nitrógeno y fósforo) en la fuente de agua superficial más importante que abastece al Valle de México (Valle de Bravo , Estado de México).", Universidad Nacional Autónoma de México.
- Ramírez-Zierold, Jorge, Martín Merino-Ibarra, Patricia Valdespino-Castillo, Fermín S. Castillo-Sandoval, V. Ardiles, Emiliano Monroy-Ríos, Luz M. López-Gómez, José G. Quintanilla-Terminel, J. Jiménez, ME Valeriano-Riveros, Gloria Vilaclara- Fatjó y J. Carmona (2013), "Nuestro Lago 6ta Parte: El valor del monitoreo en Nuestro Lago", *Boletín del Patronato Pro-Valle de Bravo*, Valle de Bravo, pp. 2–12, de 2013.
- Ramírez-Zierold, Jorge, Martín Merino-Ibarra, Fermín S. Castillo-Sandoval, Gloria Vilaclara-Fatjó, Emiliano Monroy-Ríos, ME Gallegos, M. Olson y Luz María López-Gómez (2007), "Aportes externos de nitrógeno y fósforo en Nuestro Lago", *Boletín del Patronato Pro-Valle de Bravo*, Valle de Bravo, pp. 6–9, de 2007.
- Ramírez-Zierold, Jorge A., Martín Merino-Ibarra, Emiliano Monroy-Ríos, Monica Olson, Fermín S. Castillo, Margarita E. Gallegos y Gloria Vilaclara (2010), "Changing water, phosphorus and nitrogen budgets for Valle de Bravo reservoir, water supply for Mexico City Metropolitan Area", *Lake and Reservoir Management*, pp. 23–34, <10.1080/07438140903539790>, de 2010.

- Robert Hamersley, M., Dagmar Woebken, Bertram Boehrer, Martin Schultze, Gaute Lavik y Marcel M. M. Kuypers (2009), "Water column anammox and denitrification in a temperate permanently stratified lake (Lake Rassnitzer, Germany)", *Systematic and Applied Microbiology*, pp. 571–582, <10.1016/j.syapm.2009.07.009>, de 2009.
- Rockström, Johan, Will Steffen, Kevin Noone, Åsa Persson, F. Stuart Chapin, Eric F. Lambin, Timothy M. Lenton, Marten Scheffer, Carl Folke, Hans Joachim Schellnhuber, Björn Nykvist, Cynthia A. de Wit, Terry Hughes, Sander van der Leeuw, Henning Rodhe, Sverker Sörlin, Peter K. Snyder, Robert Costanza, Uno Svedin et al. (2009), "A safe operating space for humanity", *Nature*, pp. 472–475, <10.1038/461472a>, <<https://doi.org/10.1038/461472a>>, de 2009.
- RStudio Team (2020), "RStudio: Integrated Development for R", [en línea] <<http://www.rstudio.com/>> consultado el 11 de mayo de 2022.
- Rysgaard, Søren, Peter Bondo Christensen y Lars Peter Nielsen (1995), "Seasonal variation in nitrification and denitrification in estuarine sediment colonized by benthic microalgae and bioturbating infauna", *Marine Ecology Progress Series*, pp. 111–121, de 1995.
- Ryzhakov, A. v, N. A. Kukkonen y P. A. Lozovik (2010), "Determination of the rate of ammonification and nitrification in natural water by kinetic method", *Water Resources*, pp. 70–74, <10.1134/S0097807810010069>, <<https://doi.org/10.1134/S0097807810010069>>, de 2010.
- Sacristán-Ramírez, Arantxa (2020), "Evaluación temporal de la carga de P y su balance de masas en el embalse Valle de Bravo: Un sistema eutrófico y con variaciones importantes de nivel del agua debido al impacto antrópico.", National Autonomous University of México.
- Saunders, D. L. y J. Kalff (2001), "Nitrogen retention in wetlands, lakes and rivers", *Hydrobiologia*, pp. 205–212, <10.1023/A:1017506914063>, <<https://doi.org/10.1023/A:1017506914063>>, de 2001.
- Schindler, W. David, R. E. Hecky, D. L. Findlay, M. P. Stainton, B. R. Parker, M. J. Paterson, K. G. Beaty, M. Lyng y S. E. M. Kasian (2008), "Eutrophication of lakes cannot be controlled by reducing nitrogen input: Results of a 37-year whole-ecosystem experiment", *Proceedings of the National Academy of Sciences*, Proceedings of the National Academy of Sciences, pp. 11254–11258, <10.1073/pnas.0805108105>, <<https://doi.org/10.1073/pnas.0805108105>>, consultado el 12 de agosto de 2008.
- Schubert, Carsten J., Edith Durisch-Kaiser, Bernhard Wehrli, Bo Thamdrup, Phyllis Lam y Marcel M. M. Kuypers (2006), "Anaerobic ammonium oxidation in a tropical freshwater system (Lake Tanganyika)", *Environmental microbiology*, Wiley Online Library, pp. 1857–1863, de 2006.
- Segarra, K. E. A., F. Schubotz, V. Samarkin, M. Y. Yoshinaga, K. U. Hinrichs y S. B. Joye (2015), "High rates of anaerobic methane oxidation in freshwater wetlands reduce potential atmospheric methane emissions", *Nature Communications*, pp. 7477, <10.1038/ncomms8477>, <<https://doi.org/10.1038/ncomms8477>>, de 2015.
- Seitzinger, S., J. A. Harrison, J. K. Böhlke, A. F. Bouwman, R. Lowrance, B. Peterson, C. Tobias y G. van Drecht (2006), "Denitrification across landscapes and waterscapes: A synthesis", *Ecological Applications*, pp. 2064–2090, <10.1890/1051-0761(2006)016[2064:DALAWA]2.0.CO;2>, de 2006.
- Seitzinger, Sybil P. (1988), "Denitrification in freshwater and coastal marine ecosystems: Ecological and geochemical significance", *Limnology and Oceanography*, pp. 702–724, <10.4319/lo.1988.33.4part2.0702>, de 1988.
- Shen, Li-dong, Hong-sheng Wu y Zhi-qiu Gao (2015), "Distribution and environmental significance of nitrite-dependent anaerobic methane-oxidising bacteria in natural ecosystems", *Applied Microbiology and Biotechnology*, pp. 133–142, <10.1007/s00253-014-6200-y>, <<https://doi.org/10.1007/s00253-014-6200-y>>, de 2015.
- Silver, Whendee L., Donald J. Herman y Mary K. Firestone (2001), "Dissimilatory Nitrate Reduction to Ammonium in Upland Tropical Forest Soils", *Ecology*, Ecological Society of America, pp. 2410–2416, <10.2307/2679925>, <<http://www.jstor.org/stable/2679925>>, de 2001.
- Small, Gaston E., George S. Bullerjahn, Robert W. Sterner, Benjamin F. N. Beall, Sandra Brovold, Jacques C. Finlay, Robert M. L. McKay y Maitreyee Mukherjee (2013), "Rates and controls of nitrification in a large oligotrophic lake", *Limnology and Oceanography*, pp. 276–286, <10.4319/lo.2013.58.1.0276>, de 2013.
- Sondergaard, M., P. J. Jensen y E. Jeppesen (2001), "Retention and internal loading of phosphorus in shallow, eutrophic lakes.", *TheScientificWorldJournal*, pp. 427–442, <10.1100/tsw.2001.72>, de 2001.

- Stauffer, Robert E. (1987), "Vertical nutrient transport and its effects on epilimnetic phosphorus in four calcareous lakes", *Hydrobiologia*, pp. 87–102, <10.1007/BF00026833>, <https://doi.org/10.1007/BF00026833>, noviembre de 1987.
- Stein, Lisa Y. y Martin G. Klotz (2016), "The nitrogen cycle", *Current Biology*, Elsevier, pp. R94–R98, <10.1016/j.cub.2015.12.021>, de 2016.
- Sterner, Robert W., Eleni Anagnostou, Sandra Brovold, George S. Bullerjahn, Jacques C. Finlay, Sanjeev Kumar, Michael L. McKay y Robert M. Sherrell (2007), "Increasing stoichiometric imbalance in North America's largest lake: Nitrification in Lake Superior", *Geophysical Research Letters*, pp. 1–5, <10.1029/2006GL028861>, de 2007.
- Strock, J. S. (2008), *Ammonification*, Encyclopedia of Ecology, Five-Volume Set.
- Talling, J. F. (2001), "Environmental controls on the functioning of shallow tropical lakes", *Hydrobiologia*, pp. 1–8, <10.1023/A:1013121522321>, de 2001.
- Tanner, Chris C., Joachim D'Eugenio, Graham B. McBride, James P. S. Sukias y Keith Thompson (1999), "Effect of water level fluctuation on nitrogen removal from constructed wetland mesocosms", *Ecological Engineering*, pp. 67–92, <https://doi.org/10.1016/S0925-8574(98)00055-X>, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092585749800055X>, de 1999.
- Teixeira, Catarina, Catarina Magalhães, Samantha B. Joye y Adriano A. Bordalo (2014), "The contribution of anaerobic ammonium oxidation to nitrogen loss in two temperate eutrophic estuaries", *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, pp. 41–47, <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2014.03.023>, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272771414000717>, de 2014.
- TERAI, Hisayoshi, Muneoki YOH y Yatsuka SAIJO (1987), "Active Denitrification in the Hypolimnetic Water Column in Lake Kizaki", *Japanese Journal of Limnology (Rikusuigaku Zasshi)*, pp. 219–224, <10.3739/rikusui.48.219>, de 1987.
- Thamdrup, Bo (2012), "New Pathways and Processes in the Global Nitrogen Cycle", *Annual Review of Ecology, Evolution, and Systematics*, pp. 407–428, <10.1146/annurev-ecolsys-102710-145048>, de 2012.
- Tiedje, James (1988), "Ecology of denitrification and dissimilatory nitrate reduction to ammonium", *Methods of Soil Analysis. Part 2. Chemical and Microbiological Properties*, pp. 179–244.
- Tomaszek, Janusz A. y Piotr Koszelnik (2003), "A simple model of nitrogen retention in reservoirs", *Hydrobiologia*, Springer, pp. 51–58, de 2003.
- Valderrama, Jorge C. (1981), "The simultaneous analysis of total nitrogen and total phosphorus in natural waters", *Marine Chemistry*, pp. 109–122, <https://doi.org/10.1016/0304-4203(81)90027-X>, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/030442038190027X>, de 1981.
- Valdespino-Castillo, Patricia M., Martín Merino-Ibarra, Fermín S. Castillo-Sandoval, Jorge A. Ramírez-Zierold, Gloria Vilaclara-Fatjó, Mariel Barjau-Aguilar, Martha L. Gaytán-Herrera, Rocío J. Alcántara-Hernández, Chen L y H.Y. Holman (2022), "In-situ chemical transformation of cyanobacterial bloom biomass", *In revision*, Nature communications .
- Valdespino-Castillo, Patricia M., Martín Merino-Ibarra, Jorge Jiménez-Contreras, Fermín S. Castillo-Sandoval y Jorge A. Ramírez-Zierold (2014), "Community metabolism in a deep (stratified) tropical reservoir during a period of high water-level fluctuations", *Environmental Monitoring and Assessment*, pp. 6505–6520, <10.1007/s10661-014-3870-y>, <https://doi.org/10.1007/s10661-014-3870-y>, de 2014.
- Valeriano-Riveros, Ramírez-Zierold Gloria, Vilaclara-Fatjó, Jorge, Merino-Ibarra Martín, Castillo-Sandoval F. Sergio, Monroy-Ríos Emiliano, López-Gómez Luz, Quintanilla-Terminel José, Valdespino-Castillo Patricia, Jiménez-Contreras Jorge y María (2010), "Variabilidad de la mezcla vertical y el flujo de nutrientes asociado en un embalse estratificado, Valle de Bravo, México", *Tendencias de Investigación*, Mexico City, Mexico, pp. 39.
- Valeriano-Riveros, María Elena, Gloria Vilaclara, Fermín Sergio Castillo-Sandoval y Martín Merino-Ibarra (2014), "Phytoplankton composition changes during water level fluctuations in a high-altitude, tropical reservoir", *Inland Waters*, Taylor & Francis, pp. 337–348, <10.5268/IW-4.3.598>, <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.5268/IW-4.3.598>, consultado el 1 de enero de 2014.
- Vitousek, Peter M., John D. Aber, Robert W. Howarth, Gene E. Likens, Pamela A. Matson, David W. Schindler, William H. Schlesinger y David G. Tilman (1997), "HUMAN ALTERATION OF THE GLOBAL NITROGEN CYCLE: SOURCES

- AND CONSEQUENCES", *Ecological Applications*, John Wiley & Sons, Ltd, pp. 737–750, <10.1890/1051-0761(1997)007[0737:HAOTGN]2.0.CO;2>, consultado el 1 de agosto de 1997.
- Voss, Maren, Hermann W. Bange, Joachim W. Dippner, Jack J. Middelburg, Joseph P. Montoya y Bess Ward (2013), "The marine nitrogen cycle: recent discoveries, uncertainties and the potential relevance of climate change", *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, Royal Society, pp. 20130121, <10.1098/rstb.2013.0121>, consultado el 5 de julio de 2013.
- Wang, Yanping, Xiangzhen Kong, Zhaoliang Peng, Hui Zhang, Gang Liu, Weiping Hu y Xiangqian Zhou (2020), "Retention of nitrogen and phosphorus in Lake Chaohu, China: implications for eutrophication management", *Environmental Science and Pollution Research*, pp. 41488–41502, <10.1007/s11356-020-10024-7>, <<https://doi.org/10.1007/s11356-020-10024-7>>, de 2020.
- Ward, B. B. y D. A. Bronk (2001), "Net nitrogen uptake and DON release in surface waters: importance of trophic interactions implied from size fractionation experiments", *Marine Ecology Progress Series*, pp. 11–24, de 2001.
- Ward, Bess B. (2008), *Nitrification in Marine Systems*, Nitrogen in the Marine Environment.
- Wickham, Hadley, Mara Averick, Jennifer Bryan, Winston Chang, Lucy McGowan, Romain François, Garrett Grolmund, Alex Hayes, Lionel Henry, Jim Hester, Max Kuhn, Thomas Pedersen, Evan Miller, Stephan Bache, Kirill Müller, Jeroen Ooms, David Robinson, Dana Seidel, Vitalie Spinu et al. (2019), "Welcome to the Tidyverse", *Journal of Open Source Software*, pp. 1686, <10.21105/joss.01686>, consultado el 21 de noviembre de 2019.
- Wickham, Hadley (2009), *ggplot2*, New York, NY, Springer New York, junio.
- Wong-Chong, G. M. y R. C. Loehr (1975), "The kinetics of microbial nitrification", *Water Research*, pp. 1099–1106, <[https://doi.org/10.1016/0043-1354\(75\)90108-6](https://doi.org/10.1016/0043-1354(75)90108-6)>, <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0043135475901086>>, de 1975.
- Wu, Zhen, Yong Liu, Zhongyao Liang, Sifeng Wu y Huaicheng Guo (2017), "Internal cycling, not external loading, decides the nutrient limitation in eutrophic lake: A dynamic model with temporal Bayesian hierarchical inference", *Water Research*, Elsevier Ltd, pp. 231–240, <10.1016/j.watres.2017.03.039>, de 2017.
- Xue, Yuanyuan, Zheng Yu, Huihuang Chen, Jun R. Yang, Min Liu, Lemian Liu, Bangqing Huang y Jun Yang (2017), "Cyanobacterial bloom significantly boosts hypolimnetic anammox bacterial abundance in a subtropical stratified reservoir", *FEMS Microbiology Ecology*, pp. fix118, <10.1093/femsec/fix118>, <<https://doi.org/10.1093/femsec/fix118>>, consultado el 1 de octubre de 2017.
- Yang, Peipei, Derek A. Fong, Edmond Yat-Man Lo y Stephen G. Monismith (2019), "Vertical mixing in a shallow tropical reservoir", *Limnology*, pp. 279–296, <10.1007/s10201-019-00577-z>, <<https://doi.org/10.1007/s10201-019-00577-z>>, de 2019.
- Yin, Xingjia, Lijuan Chen, Danqing Tang, Yu Zhang, Guanglong Liu, Yumei Hua, Xiaoqiong Wan, Wenbing Zhou, Jianwei Zhao y Duanwei Zhu (2019), "Seasonal and vertical variations in the characteristics of the nitrogen-related functional genes in sediments from urban eutrophic lakes", *Applied Soil Ecology*, pp. 80–88, <<https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2019.05.027>>, <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0929139318313714>>, de 2019.
- Zehr, Jonathan P. y Raphael M. Kudela (2011), "Nitrogen Cycle of the Open Ocean: From Genes to Ecosystems", *Annual Review of Marine Science*, pp. 197–225, <10.1146/annurev-marine-120709-142819>, de 2011.
- Zhang, Lin, Youfan Chen, Yuanhong Zhao, Daven K. Henze, Liye Zhu, Yu Song, Fabien Paulot, Xuejun Liu, Yuepeng Pan, Yi Lin y Binxiang Huang (2018), "Agricultural ammonia emissions in China: reconciling bottom-up and top-down estimates", *Atmospheric Chemistry and Physics*, pp. 339–355, <10.5194/acp-18-339-2018>, consultado el 12 de enero de 2018.
- ZHAO, Jianwei, Duanwei ZHU, Junnan FAN, Yumei HUA y Wenbing ZHOU (2015), "Seasonal Variation of Anammox and Denitrification in Sediments of Two Eutrophic Urban Lakes", *Polish Journal of Environmental Studies*, pp. 2779–2783, <10.15244/pjoes/59237>, <<https://doi.org/10.15244/pjoes/59237>>, de 2015.