



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

GENERACIÓN DE GASES DE CARBONO CON EFECTO INVERNADERO EN
SEDIMENTOS SUJETOS A MÉTODOS PARA CONTROL DE LA
EUTROFICACIÓN

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

PRESENTA:
DANGELO ANTONIO SANDOVAL CHACÓN

TUTORA PRINCIPAL
DRA. ANNE M. HANSEN
INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA

COMITÉ TUTOR
DR. ARMANDO GONZÁLEZ SÁNCHEZ, INSTITUTO DE INGENIERÍA
DR. RODOLFO SOSA ECHEVERRÍA, INSTITUTO DE CIENCIAS DE LA
ATMÓSFERA Y CAMBIO CLIMÁTICO

MÉXICO, Cd. Mx. Marzo, 2023



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Frédéric Thalasso Siret
Secretario: Dr. Rodolfo Sosa Echeverría
1 er. Vocal: Dra. Georgina Fernández Villagómez
2 do. Vocal: Dr. Armando González Sánchez
3 er. Vocal: Dra. Anne Margrethe Hansen Hansen

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: Jiutepec, Morelos

Dra. Anne Margrethe Hansen Hansen:
NOMBRE

FIRMA

Agradecimientos

Agradezco a la Oficina de Asuntos Internacionales y Cooperación Externa de la Universidad de Costa Rica y a la Comisión Nacional de Ciencia y Tecnología de México por el apoyo brindado para desarrollar la investigación, así como a la Universidad Nacional Autónoma de México y al Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, por permitirme realizar los estudios de posgrado.

Quiero expresar mi agradecimiento a la Dra. Anne M. Hansen por permitirme desarrollar este trabajo bajo su dirección, por su apoyo y asesoría para realizar esta tesis.

Agradezco al Dr. Rodolfo Sosa y al Dr. Armando González por todo el apoyo recibido, aportes y tiempo invertido durante este periodo A la Dra. Georgina Fernández y al Dr. Frédéric Thalasso por sus aportes invaluable.

Al Laboratorio de Hidrogeoquímica del Instituto Mexicano de Tecnología del Agua por facilitar el espacio e instrumentos para realizar la fase experimental y muestreos en campo.

A mis compañeros y amigos del laboratorio y posgrado, a la I.Q Vanessa Moreno por todo el tiempo invertido y apoyo recibido.

A mi familia y en especial a Arabela por el apoyo incondicional.

Glosario

C:	Carbono
P:	Fósforo
OD:	Oxígeno disuelto
CO₂:	Dióxido de carbono
CH₄:	Metano
GCEI:	Gases de Carbono con Efecto Invernadero que corresponde al CO ₂ y CH ₄
CO₂ eq:	Dióxido de carbono equivalente, que corresponde a la masa de cada GCEI multiplicado por su potencial de calentamiento global
PHOS:	Phoslock, que es un adsorbente selectivo de P
HOS:	Sistema de Oxigenación del Hipolimnio
HOS+PHOS:	Combinación de métodos
BC:	Balance de cargas de carbono en materia orgánica

Contenido

Glosario	i
Índice	ii
Índice de Tablas	iv
Índice de Figuras	vi
Resumen	viii
Abstract	x
1. Introducción.....	13
1.1. Descripción del problema	16
1.2. Hipótesis	17
1.3. Objetivos	17
1.4. Alcances y limitaciones.....	18
2. Antecedentes	19
2.1. Carbono reactivo en cuerpos de agua.....	19
2.2. Saneamiento de cuerpos de agua	22
2.3. Técnicas para control de la eutroficación	24
3. Estructura del trabajo de investigación	28
4. Muestreo y caracterización de agua y sedimento.....	30
4.1. Metodología de muestreo y caracterización	31
4.2. Resultados de la caracterización	36
5. Calidad de agua y cargas contaminantes en la presa Valle de Bravo.....	39
5.1. Recopilación y organización de valores.....	40
5.2. Metodología para determinar cargas contaminantes.....	44
5.3. Análisis estadístico	44
5.4. Cargas de carbono en la presa Valle de Bravo	49
6. Evaluación experimental de la generación de GCEI.....	51
6.1. Metodología experimental.....	52
6.2. Resultados experimentales y discusión.....	55
7. Modelación hidrogeoquímica de la generación de GCEI.....	69
7.1. Metodología de modelación hidrogeoquímica	70

7.2.	Resultados y discusión de la modelación	72
7.3.	Aplicación para el cuerpo de agua.....	75
8.	Balance de cargas de carbono para la presa Valle de Bravo	78
8.1.	Metodología para el desarrollo del balance de cargas de carbono	79
8.2.	Resultados de la aplicación del balance de cargas de carbono	80
8.3.	Aplicación de balance en escenarios de control de la eutroficación.....	83
8.4.	Valoración económica y técnica de los escenarios de saneamiento.....	87
9.	Conclusiones.....	91
10.	Recomendaciones	92
11.	Referencias	93
Anexo I.	Caracterización del sedimento	107
Anexo II.	Determinación de CO ₂ en trampas alcalinas	112
Anexo III.	Programación para la modelación hidrogeoquímica	117
Anexo IV.	Manuscritos en publicados	122
Anexo V.	Informes técnicos.....	123
Anexo VI.	Congresos, cursos y visitas técnicas.....	124
Anexo VII.	Reconocimientos	128
Anexo VIII.	Certificado de calidad del gas estándar.....	130

Índice de Tablas

Tabla 1.	Reacciones de mineralización de materia orgánica.....	14
Tabla 2.	Métodos analíticos para la caracterización de muestras de agua	33
Tabla 3.	Métodos estándar para la caracterización de la muestra de sedimento	34
Tabla 4.	Composición química de la muestra compuesta de agua (mmol L^{-1}) ..	36
Tabla 5.	Caracterización de la muestra compuesta de sedimento	37
Tabla 6.	Variación isotópica en materia orgánica disuelta, biomasa y sedimento	37
Tabla 7.	Contribución de fuentes externas e internas a los sólidos suspendidos y sedimento de la presa Valle de Bravo.....	38
Tabla 8.	Variación temporal y espacial de parámetros de calidad del agua en la presa Valle de Bravo	42
Tabla 9.	Variación temporal del carbono, fósforo y nitrógeno en la presa Valle de Bravo	45
Tabla 10.	Variación temporal de parámetros de calidad del agua	46
Tabla 11.	Distribución espacial de parámetros de calidad de sedimento.....	49
Tabla 12.	Cargas externas de carbono en presa Valle de Bravo	49
Tabla 13.	Tratamiento aplicado en los reactores experimentales	52
Tabla 14.	Balance de masa de carbono en los reactores experimentales (mmol m^{-2})	56
Tabla 15.	Variaciones de Eh y pH en reactores experimentales.....	56
Tabla 16.	Emisión de GCEI expresado como CO_2 equivalente (mmol m^{-2})	61
Tabla 17.	Compuestos disueltos en reactores experimentales.	62
Tabla 18.	Comparación de los cuerpos de agua	64
Tabla 19.	Comparación de experimentos de incubación de agua y sedimento	65
Tabla 20.	Comparación de generación de GCEI (mmol m^{-2}) entre experimentos	66
Tabla 21.	Constante cinética en proceso degradación de materia orgánica....	70
Tabla 22.	Oxígeno y nutrientes suministrados en los reactores experimentales	71

Tabla 23.	Materia orgánica degradada durante el periodo experimental (mol)	71
Tabla 24.	Promedios ponderados y aplicación del modelo al cuerpo de agua	76
Tabla 25.	Estimación del efecto de los métodos para control de la eutroficación sobre la producción de GCEI en la presa Valle de Bravo.....	77
Tabla 26.	Balance de cargas de carbono en la presa Valle de Bravo.....	82
Tabla 27.	Balance de carga de carbono para el escenario de oxigenación al hipolimnio	84
Tabla 28.	Balance de carga de carbono para el escenario de aplicación de adsorbente selectivo	85
Tabla 29.	Balance de carga de carbono para el escenario de combinación de métodos	86
Tabla 30.	Comparación de emisiones entre escenarios de saneamiento	87
Tabla 31.	Costos de aplicación de métodos para control de la eutroficación en la presa Valle de Bravo.....	88
Tabla 32.	Escala y parámetros para la valoración de escenarios de saneamiento en la presa Valle de Bravo.....	89
Tabla 33.	Valoración técnica de los escenarios de saneamiento.....	90

Índice de Figuras

Figura 1.	Principales afluentes y usos del suelo en la cuenca del Valle de Bravo..	15
Figura 2.	Cuerpos de agua lénticos monitoreados en México, que presentan contaminación por DQO.....	21
Figura 3.	Cuerpos de agua lénticos monitoreados en México, que presentan contaminación de fósforo	22
Figura 4.	Límites Máximos Permisibles de demanda de oxígeno para descargas de agua residual en cuerpos de agua	23
Figura 5.	Límites Máximos Permisibles de fósforo total para descargas de agua residual en cuerpos de agua	24
Figura 6.	Estructura del trabajo de investigación	28
Figura 7.	Sitios de muestreo y distribución de contenido de materia orgánica en sedimento de la presa Valle de Bravo (CONAGUA e IMTA, 2010)	31
Figura 8.	Muestra de sedimento obtenida con draga Ekman.....	32
Figura 9.	Ubicación de los sitios de muestreo de agua, sedimento y biomasa.....	35
Figura 10.	Número de datos para diferentes parámetros	41
Figura 11.	Comparación entre valores promedios del agua en la presa Valle de Bravo con límites para agua como fuente de abastecimiento	47
Figura 12.	Comparación entre valores promedios del agua en la presa Valle de Bravo con los límites para protección de la vida acuática	48
Figura 13.	Sistema experimental de respiración y captura de gases	53
Figura 14.	Sistema de captura de gases en probetas invertidas.....	54
Figura 15.	Modelo de balance de masa de carbono en los reactores	55
Figura 16.	Variación temporal de Eh en función del tiempo en reactores experimentales.....	57
Figura 17.	Variación temporal de pH en función del tiempo en reactores experimentales.....	58
Figura 18.	Emisiones de GCEI en reactores experimentales en función de los eventos de aplicación de gases y nutrientes.	60
Figura 19.	Emisión de GCEI en reactores experimentales.....	60
Figura 20.	Variación temporal de los procesos de mineralización de materia orgánica en sedimento.....	61

Figura 21.	Comparación de generación de GCEI en experimentos de respirometría.....	67
Figura 22.	Comparación de reacciones de mineralización de materia orgánica en experimentos de respirometría	68
Figura 23.	Comparación entre las emisiones de GCEI obtenidas experimentalmente y mediante modelación hidrogeoquímica	72
Figura 24.	Comparación entre la emisión de GCEI modelados y resultados experimentales.....	74
Figura 25.	Comparación entre las reacciones de generación de modelados y experimentales.....	75
Figura 26.	Modelo conceptual de cargas de carbono en materia orgánica para el cuerpo de agua	79

Resumen

La acumulación de nutrientes en cuerpos de agua o eutroficación, es consecuencia del escurrimiento de suelo con diferentes usos y descargas de agua residual provenientes de fuentes tanto puntuales como difusas. El agua eutrónica en lagos y embalses se relaciona con mayores concentraciones de materia orgánica, misma que eventualmente se deposita en el sedimento donde parcialmente se mineraliza, generando los gases de carbono con efecto invernadero (GCEI): CO_2 y CH_4 .

En México, cerca de 50% de los cuerpos de agua lénticos monitoreados se encuentran contaminados por materia orgánica y 70% tienen agua (hiper)eutrónica. Se han propuesto diferentes métodos para controlar la eutroficación, de los cuales destacan la oxigenación en el hipolimnio (HOS) y la aplicación de adsorbente selectivo de fósforo (PHOS). Correctamente dimensionados estos métodos pueden mejorar la calidad del agua, sin embargo se desconoce el efecto que tendrían sobre la generación de GCEI. Se establece la hipótesis de que la aplicación de oxígeno y adsorbente selectivo de fósforo en el sistema agua-sedimento de la presa Valle de Bravo, aumenta la generación de GCEI.

En esta tesis se evaluó la generación de GCEI en sistemas agua-sedimento mediante aplicación de HOS, PHOS y la combinación de ambos (HOS+PHOS) a muestras previamente caracterizadas de agua y sedimento de la presa Valle de Bravo, donde se determinó y cuantificó la generación de GCEI, por procesos de respiración óxica, reducción de manganeso, desnitrificación, reducción de hierro, sulfato-reducción y metanogénesis. Se encontró que $90 \pm 5\%$ de los GCEI generados fue CO_2 y $10 \pm 5\%$, CH_4 ; las tasas de generación de GCEI fueron CONTROL ($15.6 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) > HOS (12.8) > HOS + PHOS (11.0) > PHOS ($9.7 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$).

Estos procesos ocurren por la elevada demanda de oxígeno en sedimento, lo que agota el oxígeno disuelto y empiezan a usarse los iones oxidados para degradar la materia orgánica, resultando en condiciones anaerobias y subsecuente degradación por fermentación y metanogénesis. Se encontró que para todos los tratamientos, los procesos que generan GCEI fueron: sulfato-reducción > desnitrificación > metanogénesis > degradación óxica > hierro reducción > manganeso reducción. La magnitud de estos procesos fue validada mediante modelación hidrogeoquímica.

La aplicación de métodos para control de la eutroficación, redujo entre 20 y 40% la generación de GCEI, debido principalmente a la disminución en la reacción de sulfato-reducción, resultado de la limitada disponibilidad de PO_4^{3-} en los reactores donde se aplicó adsorbente selectivo (HOS y HOS+PHOS), y la inhibición del metabolismo en microorganismos sulfato-reductores cuando se aplicó oxígeno (HOS y HOS+PHOS).

Para determinar las cargas de materia orgánico expresado como carbono en la presa Valle de Bravo (cargas externa, interna, acumulación, mineralización y de salida), se recopiló y realizó análisis estadístico de caudales y valores de calidad de agua y sedimento del embalse y sus principales afluentes (1992-2020) Se determinaron y modelaron variaciones en $\delta^{13}\text{C}$ en material suspendido, sedimento y algas, y se analizaron resultados de datación de núcleos de sedimento. Con esta información se describió el balance de cargas de carbono (BC) para la presa Valle de Bravo (situación actual) y se simuló la generación de GCEI bajo los tres escenarios de saneamiento: HOS, PHOS, HOS+PHOS.

Se encontró que actualmente se almacena más carbono en sedimento de la presa Valle de Bravo de lo que se emite como GCEI. Al aplicar métodos para control de la eutroficación se confirma el resultado experimental de menor generación de GCEI al aplicar métodos que limitan la disponibilidad de fósforo (PHOS y HOS+PHOS). Sin embargo, el BC pronostica mayor emisión de GCEI al aplicar oxigenación en comparación con la actual situación. No obstante, la emisión de CO_2 equivalente disminuye en todos los casos debido a la reducida emisión de metano, descartando la hipótesis de trabajo para esta tesis.

Abstract

The accumulation of nutrients in water bodies or eutrophication is the consequence of runoffs from different land uses and wastewater discharges from both point and diffuse sources. Eutrophic water in lakes and reservoirs is related to higher concentrations of organic matter, which is eventually deposited in the sediment where it is partially mineralized, generating greenhouse carbon gases (GHCG): CO₂ and CH₄.

In Mexico, around 50% of the monitored lentic bodies of water are contaminated with organic matter, and 70% have (hyper)eutrophic water. Different methods have been proposed to control eutrophication, from which hypolimnetic oxygenation (HOS) and the application of selective phosphorus adsorbent (PHOS) stand out. Correctly dimensioned, these methods may improve water quality but the effect they will have on the generation of GHCG is unknown.. The hypothesis is established that the application of oxygen and selective phosphorus adsorbent in the water-sediment system of the Valle de Bravo reservoir increases the generation of GHCG.

In this thesis, the generation of GHCG in water-sediment systems was evaluated through application of HOS, PHOS, and the combination of both (HOS+PHOS), applied to previously characterized water and sediment samples from the Valle de Bravo reservoir. Here, the generation of GHCG was determined and quantified due to oxic respiration processes, manganese-reduction, denitrification, iron-reduction, sulfate-reduction and methanogenesis. It was found that 90 ± 5% of the generated GHCG was CO₂ and 10 ± 5% was CH₄; the generation rates were: CONTROL (15.6 mmol m⁻² d⁻¹) > HOS (12.8) > HOS + PHOS (11.0) > PHOS (9.7 mmol m⁻² d⁻¹).

These processes occur due to the high oxygen demand in sediment as dissolved oxygen is depleted and oxidized ions are being used to degrade organic matter, resulting in anaerobic conditions and subsequent degradation by fermentation and methanogenesis. For all treatments, the processes that generate GHCG occurred in the following order: sulfate-reduction > denitrification > methanogenesis > oxic degradation > iron reduction > manganese reduction. The magnitude of these processes was validated by hydrogeochemical modeling.

The application of eutrophication control methods reduced between 20 and 40% the generation of GHCG, mainly due to the decrease in sulfate-reduction, most likely due to limited PO₄³⁻ availability in reactors where selective adsorbent was applied (PHOS and HOS+PHOS), and inhibition of metabolism in sulfate-reducing microorganisms when oxygen was applied (HOS and HOS+PHOS).

To determine the loads of organic matter expressed as carbon in the Valle de Bravo reservoir (external, internal, accumulation, mineralization, and extracted loads) a statistical analysis of flow rates, and water and sediment quality values for the reservoir and its main tributaries (1992 - 2020) was performed. Variations in δ¹³C for

suspended material, sediment and algae were determined and modeled, and sediment core dating results were analyzed. With this information, the carbon balance (CB) for the Valle de Bravo reservoir (current situation) was described and the generation of GHCG was simulated under the three sanitation scenarios: HOS, PHOS, HOS+PHOS.

It was found that more C is currently stored in the Valle de Bravo reservoir sediment than is emitted as GHCG. When applying eutrophication control methods, the lower generation of GHCG found experimentally is confirmed when phosphorus is being limited (PHOS and HOS+PHOS). However, the CB estimates higher GHCG emissions when applying oxygenation compared to the current situation. Nevertheless, equivalent CO₂ emission decreases in all cases due to the reduced methane emission, discarding the working hypothesis of this thesis.

1. Introducción

El aporte de contaminantes provenientes de fuentes de emisión puntuales y difusas en cuencas hidrológicas provoca acumulación de nutrientes y eutroficación de cuerpos de agua dulce (Smith et al., 2006). La eutroficación causa cambios en la estructura ecológica de los cuerpos de agua debido al crecimiento acelerado de organismos fotosintéticos, lo que aumenta los contenidos de materia orgánica en el agua y sedimento, con el consecuente incremento en la demanda de oxígeno, afectando negativamente la calidad del agua (Smith y Schindler, 2009).

El aumento de materia orgánica se debe a la captura y transformación de CO_2 a carbono (C) orgánico autóctono (Falkowski y Raven, 2007) que junto con las cargas externas o alóctonas de C se acumulan en los sedimentos, donde los organismos heterótrofos degradan y mineralizan parcialmente la materia orgánica acumulada, generando gases de carbono con efecto invernadero (GCEI).

La generación de GCEI es el resultado de procesos de respiración, relacionados con las concentraciones de oxígeno y compuestos oxidados como nitrato, oxihidróxido de hierro, dióxido de manganeso y sulfato (Burgin y Hamilton, 2007). En presencia de oxígeno disuelto el proceso de generación de GCEI se clasifica como aerobio, donde con $\text{O}_2(\text{aq})$ actúa como aceptor de electrones, oxidando el C orgánico a CO_2 (Thorbergssdóttir et al., 2004) ya que los microorganismos usan oxígeno para llevar a cabo procesos de respiración y obtener energía (Burgin et al., 2011).

El oxígeno disuelto es el principal aceptor de electrones en la secuencia de reacciones de mineralización que generan GCEI en cuerpos de agua. Sin embargo, la disponibilidad de $\text{O}_2(\text{aq})$ puede variar tanto temporal como espacialmente en lagos y embalses; y generalmente disminuyendo con la profundidad del agua y agotándose en la interfaz agua-sedimento (Müller et al., 2012; Petsch, 2014).

Cuando el $\text{O}_2(\text{aq})$ se agota, otros compuestos que contienen oxígeno ocupan la función de aceptores de electrones en el siguiente orden: dióxido de manganeso, nitrato, oxihidróxido de hierro y sulfato (Luu, 2003; Jørgensen et al., 2019). Estos aceptores se consumen posteriormente para oxidar el C orgánico en condiciones sub-óxicas y anóxicas generando CO_2 (Ouddane et al., 2001). Las reacciones de respiración se nombran de acuerdo con los aceptores de electrones correspondientes como se presenta en (Tabla 1).

Otro proceso de mineralización de materia orgánica, que se presenta en ambientes anóxicos, es la metanogénesis. En este proceso se forman CO_2 y CH_4 como resultado de la oxidación y reducción de materia orgánica, en la que intervienen diversos microorganismos que realizan procesos de hidrólisis, acidogénesis y acetogénesis, generando compuestos orgánicos menos complejos (Lovley, 1987;

Holmer and Storkholm, 2001; Borrel et al., 2011). De esta manera, la metanogénesis es el proceso predominante en cuerpos de agua anóxicos (Wilson et al., 2017).

Tabla 1. Reacciones de mineralización de materia orgánica

Proceso	ΔG (kJ mol ⁻¹)	Reacciones de mineralización
O ₂ (Ø)/(-II)	-3,190	$(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{PO}_4^{3-}) + 138\text{O}_2 \rightarrow 106\text{CO}_2 + 16\text{NO}_3^- + \text{PO}_4^{3-} + 122\text{H}_2\text{O}$
Mn(IV)/(II)	-3,090	$(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{PO}_4^{3-}) + 236\text{MnO}_2 + 472\text{H}^+ \rightarrow 236\text{Mn}^{2+} + 106\text{CO}_2 + 8\text{N}_2 + \text{PO}_4^{3-} + 366\text{H}_2\text{O}$
N(V)/(-III)	-3,030	$(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{PO}_4^{3-}) + 94.4\text{NO}_3^- + 94.4\text{H}^+ \rightarrow 106\text{CO}_2 + 55.2\text{N}_2 + \text{PO}_4^{3-} + 177.2\text{H}_2\text{O}$
Fe(III)/(II)	-1,330	$(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{PO}_4^{3-}) + 424\text{FeOOH} + 848\text{H}^+ \rightarrow 424\text{Fe}^{2+} + 106\text{CO}_2 + 16\text{NH}_3 + \text{PO}_4^{3-} + 742\text{H}_2\text{O}$
S(VI)/(-II)	-380	$(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{PO}_4^{3-}) + 53\text{SO}_4^{2-} \rightarrow 106\text{CO}_2 + 16\text{NH}_3 + 53\text{S}^{2-} + \text{PO}_4^{3-} + 106\text{H}_2\text{O}$
C(Ø)/(±IV)	-350	$(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{PO}_4^{3-}) \rightarrow 53\text{CO}_2 + 53\text{CH}_4 + 16\text{NH}_3 + \text{PO}_4^{3-}$

Mineralización aerobia: O(Ø)/(-II), manganeso-reducción: Mn(IV)/(II), desnitrificación: N(V)/(Ø), hierro-reducción: Fe(III)/(II), sulfato reducción: S(VI)/(-II), y metanogénesis: C(Ø)/(±IV).

Se han utilizado diferentes métodos para determinar las tasas de generación o emisión de GCEI desde los cuerpos de agua. Los métodos pueden ser tanto *in situ*, *ex situ* o numéricos. Los métodos *in situ* incluyen las cámaras estáticas en las cuales se capturan sobre la superficie del agua los gases que se liberan del sedimento y el agua en forma de burbujas así como las emisiones difusas (St. Louis et al., 2000) y el muestreo continuo de agua y la separación de gases, se basa en la determinación de la concentración superficial en agua, del gas de interés, y la determinación de la transferencia agua/aire mediante la determinación de la capa límite (Rochette and Eriksen-Hamel, 2008; DeSontro et al., 2011; Malyan et al., 2022).

Como métodos *ex situ* se utiliza la incubación en laboratorio, este método es conveniente debido a que se puede controlar factores como temperatura, cargas de nutrientes y el suministro de otros gases (Hansen et al., 2000; Van Afferden et al., 2006). Finalmente, un tercer método es a través de modelos matemáticos basados en resultados experimentales y simulando las reacciones en las que interviene el carbono (Chen et al., 2018; Seibert et al., 2019). Los experimentos de incubación

en laboratorio y los modelos matemáticos también pueden permitir evaluar la importancia relativa de cada proceso de mineralización involucrado en la generación de GCEI, mientras que el muestreo de campo no permite distinguir tales procesos.

Sánchez-Carrillo et al., 2022 determinaron las emisiones de GCEI en cuerpos de agua dulce de México. Del análisis de sus datos se deduce que los lagos y embalses emiten el 97% del total de GCEI por los cuerpos de agua dulce mexicanos. Uno de estos cuerpos de agua es el embalse Valle de Bravo, ubicado en el centro de México (Figura 1). Este lago es utilizado para actividades turísticas y como reservorio para el abastecimiento de agua al Área Metropolitana del Valle de México (AMVM), aportando aproximadamente el 25% del suministro de agua de los $60 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, caudal que abastece alrededor de 22 millones de habitantes en el AMVM (SINA, 2019; INEGI, 2020).

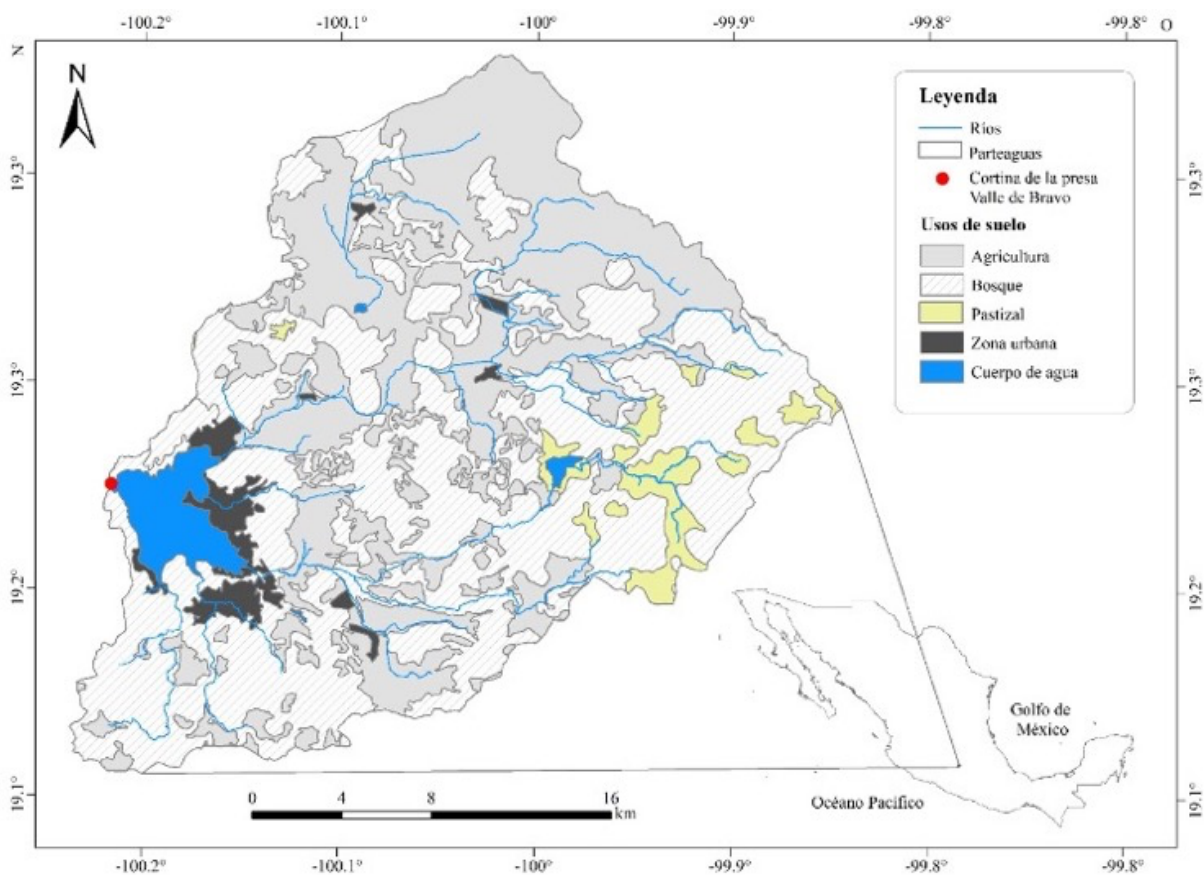


Figura 1. Principales afluentes y usos del suelo en la cuenca del Valle de Bravo. Elaborado con datos 1: 250.000 (INEGI, 2015)

El embalse de Valle de Bravo es monomítico con agua eutrófica y estratificación térmica entre mayo y agosto (Márquez-Pacheco et al., 2013). Debido al estado eutrófico del agua en el embalse y el consiguiente deterioro en la calidad del agua, se observan comúnmente la proliferación de algas y el crecimiento de cianobacterias (Nandini et al., 2019). Existe interés por mejorar la calidad del agua

en este embalse (World Bank y CONAGUA, 2015); sin embargo, se desconoce cómo los métodos de control de la eutroficación puedan afectar la generación de GCEI en este cuerpo de agua.

Reducir las concentraciones de fósforo disponible es una estrategia efectiva para controlar la eutroficación en cuerpos de agua. Para este estudio, se investigaron dos tratamientos: suministro oxígeno para fomentar condiciones óxicas y formación de sustrato capaz de adsorber fósforo; aplicación de adsorbente selectivo de fósforo (Beutel y Horne, 1999; Bishop y Richardson, 2018; Epe et al., 2017; Gantzer et al., 2009; Lürling y Faassen, 2012). Se investigó también la combinación de ambos tratamientos.

Se espera que la aplicación de estos métodos para el control de la eutroficación mejore la calidad del agua, no obstante, tendrían diferentes efectos en la generación de GCEI. La oxigenación en el hipolimnion aumentaría la generación de GCEI, debido a que provocaría condiciones óxicas para la degradación de materia orgánica mientras que la aplicación de adsorbente selectivo de P causaría una disminución en la producción de materia orgánica autóctona, o carga interna, reduciendo la acumulación de carbono orgánico precursor de GCEI en el cuerpo de agua.

1.1. Descripción del problema

Los procesos de mineralización de materia orgánica en los cuerpos de agua generan principalmente CO_2 y CH_4 , gases que en la atmósfera atrapan radiación en el rango infrarrojo, provocando un efecto invernadero. Estos gases de carbono con efecto invernadero (GCEI) se generan desde los cuerpos de agua por organismos que obtienen energía de procesos óxido-reducción de materia orgánica en los que participan compuestos químicos que aceptan de electrones (Heinrich et al., 2021; Mishra, 2023).

El oxígeno es el principal aceptor de electrones, sin embargo el exceso de materia orgánica causa un incremento de la demanda de la oxígeno (O_2), que aunado a los cambios temporales en la columna de agua, llevan al agotamiento del O_2 (Steinsberger et al., 2020), lo que provoca que otros compuestos como los oxihidróxidos de hierro y manganeso, nitrato y sulfato sean utilizados en la mineralización, dando como resultado la emisión de CO_2 y de compuestos reducidos que llevan a la pérdida en la calidad del agua y los ecosistemas (Heinrich et al., 2021).

La materia orgánica se encuentra en los cuerpos de agua como consecuencia de cargas alóctonas y las autóctonas, esta última promovida por el P disuelto. La situación actual en México es alarmante, hasta 2021 cerca del 50% de los cuerpos de agua monitoreados se encuentran contaminados y fuertemente contaminadas

por materia orgánica, mientras que el 70% sobrepasa el límite máximo de (P) necesarios para un ecosistema equilibrado (CONAGUA, 2022).

Para recuperar o mejorar la calidad del agua se pueden aplicar una serie de tecnologías de saneamiento, que se basan principalmente en la limitación de las cargas internas y externas de P, resultando eficientes la aplicación de adsorbente selectivo de P y el suministro de oxigenación en el hipolimnio (Zamparas, 2021).

Aunque se conoce el efecto que tienen estos dos métodos sobre la calidad del agua, no es bien conocido cual el efecto sobre la generación de GCEI. Se ha observado que el control de P reduce la producción de materia orgánica, pero no limita por completo la mineralización de la materia orgánica, mientras que el suministro de O₂ eliminaría la anoxia, con lo que se reduce la producción CH₄ (Zhan et al., 2021; Zimmermann et al., 2021).

La presente investigación busca establecer que procesos intervienen en la generación de GCEI desde el sedimento y cómo los métodos para el control de la eutroficación afectan la producción de GCEI. A través de un balance de masas de carbono se determina cual es la relación entre las cargas alóctonas, autóctonas, sedimentación.

1.2. Hipótesis

La aplicación de oxígeno en zonas profundas y de adsorbente selectivo de fósforo en la presa Valle de Bravo, aumenta la generación de gases de carbono con efecto invernadero

1.3. Objetivos

Objetivo general

Evaluar la generación de gases de carbono con efecto invernadero en sistemas agua-sedimento aplicando métodos para el control de la eutroficación.

Objetivos Específicos

- a) Cuantificar los procesos de mineralización y de generación de gases de carbono con efecto invernadero en el sistema agua-sedimento de la presa Valle de Bravo, con aplicación de tratamientos para control de la eutroficación
- b) Determinar la situación actual de carbono en la presa Valle de Bravo mediante desarrollo de un balance de cargas
- c) Evaluar mediante el balance de cargas de carbono el efecto del control de la eutroficación sobre la generación de gases de carbono con efecto invernadero.

1.4. Alcances y limitaciones

- a) La evaluación experimental se realizó con muestras de agua y sedimento de la presa Valle de Bravo, en reactores a nivel laboratorio. Los resultados obtenidos fueron validados con información de campo.
- b) Se utilizó la metodología desarrollada en la investigación para determinar los procesos de mineralización y generación de GCEI con muestras de la presa Endhó, para fines comparativos con muestras de la presa Valle de Bravo.
- c) La modelación hidrogeoquímica fue realizada a partir del modelo conceptual de los procesos redox y con información termodinámica publicada en la literatura.
- d) El balance de cargas de carbono para la situación actual fue validado con datos de campo y aplicado para simular diferentes métodos de saneamiento: oxigenación en el hipolimnio, inmovilización de fósforo y combinación de ambos.

2. Antecedentes

2.1. Carbono reactivo en cuerpos de agua

El carbono es un elemento que se encuentra presente desde la corteza terrestre hasta en la atmósfera, y es parte fundamental de todos los organismos vivos (Ajani et al., 2013). El carbono reacciona con otros elementos como el hidrógeno, oxígeno, nitrógeno entre otros, para formar compuestos orgánicos e inorgánicos que son parte fundamental de procesos biológicos, físicos y químicos.

La abundancia de carbono y su dinámica ha sido motivo de discusión para la ciencia en las últimas décadas, pero se reconoce que actualmente el incremento en la concentración de gases de C en la atmósfera se relaciona con el incremento de temperatura, debido al efecto invernadero que tienen estos gases al absorber radiación en la atmósfera (Wallace y Hobbe, 2006).

Los gases de carbono corresponden aproximadamente al 0.03% de la composición química de la atmósfera, siendo mayoritariamente el dióxido de carbono (CO_2) y en menor medida el metano (CH_4) los gases de carbono con efecto invernadero (GCEI) (Friedlingstein et al., 2020).

Desde la atmósfera se presenta un intercambio de GCEI con los sistemas naturales presentes en la biosfera que incluye a los cuerpos de agua de dulce (Le Quéré et al., 2018), en los cuales los GCEI se relacionan con las reacciones bioquímicas de organismos Pro y Eu-(cariota), así como por el proceso ácido-base de especies de C en agua (Cole y Prairie, 2014).

La relación entre cargas entrantes y salientes de GCEI desde los cuerpos de agua actualmente se discute, debido a la complejidad que representa la dinámica del carbono y las múltiples relaciones que se presentan con características geográficas, climatológicas, morfométricas, sociales, de calidad del agua y ecológicas (Tranvik et al., 2009; Weyhenmeyer et al., 2015; Zamparas, 2021).

Se presenta una carga de entrada de CO_2 hacia los cuerpos de agua, que ocurre por diferentes procesos. El equilibrio ácido-base entre el CO_2 con los iones bicarbonato y carbonato, donde la solubilidad y la especie predominante depende del pH y la presión parcial. Este proceso es de importancia, debido a que el equilibrio del CO_2 se relaciona con la alcalinidad, así como con la solubilidad o precipitación de algunos minerales (Butler, 2019).

Un segundo proceso de entrada del CO_2 ocurre por la absorción por organismos fotosintéticos, los cuales convierten este GCEI en materia orgánica. Esta materia orgánica de origen autóctono es la base para que otros organismos realicen su metabolismo dando como resultado procesos de respiración donde se generan nuevamente CO_2 y CH_4 (Tabla 1). Por último, otra carga relacionada con los GCEI es la materia orgánica por fuentes alóctonas, los cuales son transportados y

depositados en los cuerpos de agua, siendo acompañados de otros nutrientes como el nitrógeno y el fósforo (Drake et al., 2018; Hansen et al., 2022).

En los cuerpos de agua en los cuales se presentan condiciones aerobias o en las cuales no se agota el oxígeno disuelto, los procesos de mineralización conducirán a la formación de CO₂ (Gruca-Rokosz and Cieśła, 2021), al agotarse el oxígeno se generan condiciones anóxicas en las que se propicia la generación de CH₄ (Grasset et al., 2021).

Aunque las magnitudes entre los cargas son variadas, la acumulación de carbono principalmente orgánico en los cuerpos de agua, se relaciona con la disminución en la concentración del oxígeno disuelto, por el aumento en la demanda de oxígeno que ocurre por el incremento de la respiración (Fonseca et al., 2022). Posterior a la producción de CO₂ y CH₄, parte de estos GCEI se acumulan en el agua y sedimento (Blodau et al., 2018), lo que puede llevar a la sobresaturación de CO₂ en agua y su posterior emisión (Weyhenmeyer et al., 2015).

Los procesos de emisión de GCEI hacia la atmósfera presentan variaciones temporales y espaciales dentro de los cuerpos de agua. Las variaciones temporales pueden ocurrir debido a las condiciones climáticas, como el aumento de las emisiones debido al incremento en la velocidad del viento (Rudberg et al., 2021). Además, se ha observado que los cambios de temperatura también pueden afectar las emisiones de GCEI, por ejemplo, en casos de agua congelada, se acumulan GCEI que son liberados al derretirse y romperse el hielo (Sawakuchi et al., 2021).

Asimismo, se han observado variaciones temporales en las emisiones de GCEI relacionadas con cambios de temperatura verticales en la columna de agua. Estos cambios favorecen las emisiones durante el periodo de mezcla en comparación con el periodo de estratificación térmica (Søndergaard et al., 2023).

Por su parte, la acumulación de carbono causa cambios en la estructura ecológica de los cuerpos de agua, los cuales se relacionan con el aumento de la turbiedad, disminución de la zona fótica, así como reducción de la fauna nativa, lo que conlleva la reducción de la calidad del agua para usos desde la protección de la vida acuática, recreación y como fuente de abastecimiento de agua para consumo humano (Yuan y Pollard, 2018; Salk et al., 2022).

Consecuentemente con la acumulación y contaminación por carbono en cuerpos de agua se han generado múltiples problemas en la calidad del agua. Inicialmente, el carbono fue estudiado por su relación con compuestos orgánicos y fecales que ocasionaron problemas de salud humana, posteriormente el enriquecimiento con nutrientes y la generación de materia orgánica, impactó principalmente en los ecosistemas lénticos y actualmente las investigaciones giran sobre las emisiones GCEI y cambio climático (Tundisi et al., 2015).

En países como México donde existe una dependencia de sistemas lénticos para el abastecimiento de agua para diferentes usos y donde la normatividad no ha protegido a los cuerpos de agua, estos se han convertido en receptores de altas cargas principalmente de materia orgánica que junto con nutrientes y otros compuestos que demandan oxígeno, han llevado a una consecuente pérdida de la calidad de agua para diferentes usos.

Al analizar la Red Nacional de Medición de la Calidad del Agua (CONAGUA, 2022), se determinó que entre 2012-2021 se monitorearon 334 ± 78 cuerpos de agua lénticos. Aproximadamente el 50% de estos cuerpos de agua presentan DQO mayor a 40 mg L^{-1} , según los criterios de calidad de agua SEMARNAT (2013) los clasifica como contaminados o fuertemente contaminados (Figura 2), mientras, que el 70% sobrepasan el límite de CEPIS (2001) para fósforo en agua eutrófica ($P > 0.06 \text{ mg L}^{-1}$), como se presenta en (Figura 3).

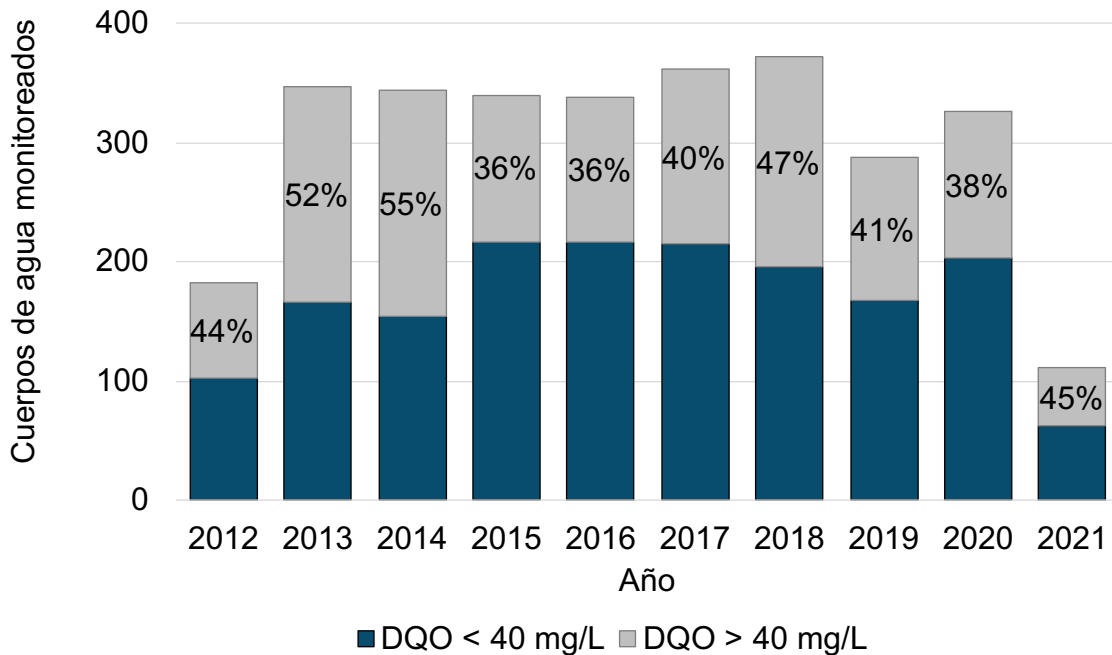


Figura 2. Cuerpos de agua lénticos monitoreados en México, que presentan contaminación por DQO

Elaborado con información de CONAGUA (2022)

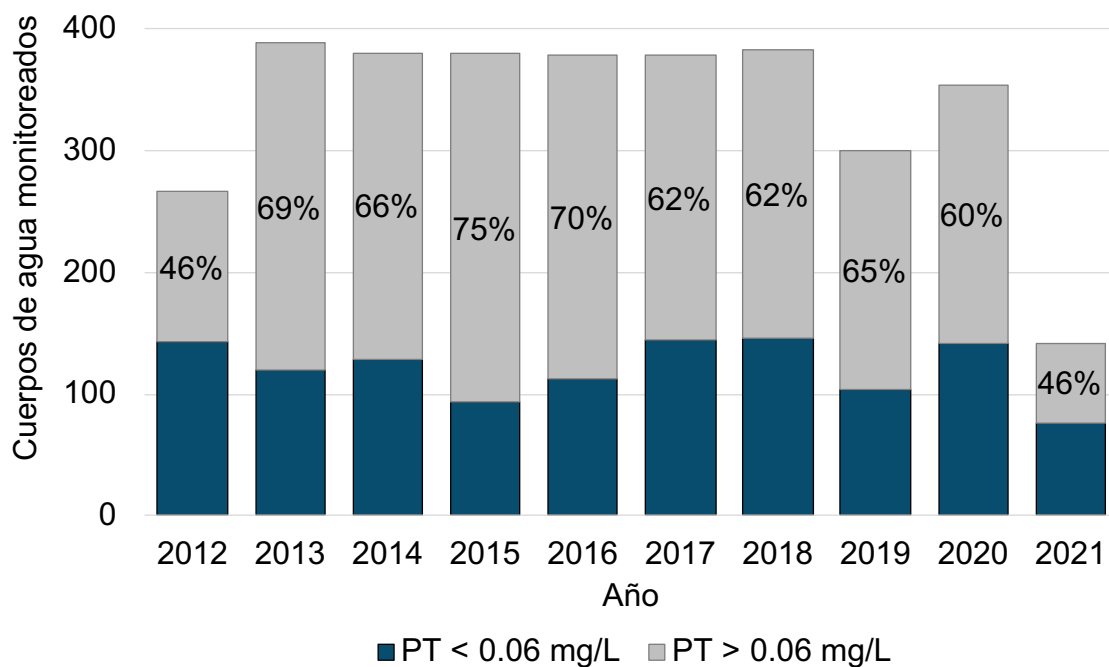


Figura 3. Cuerpos de agua lénticos monitoreados en México, que presentan contaminación de fósforo

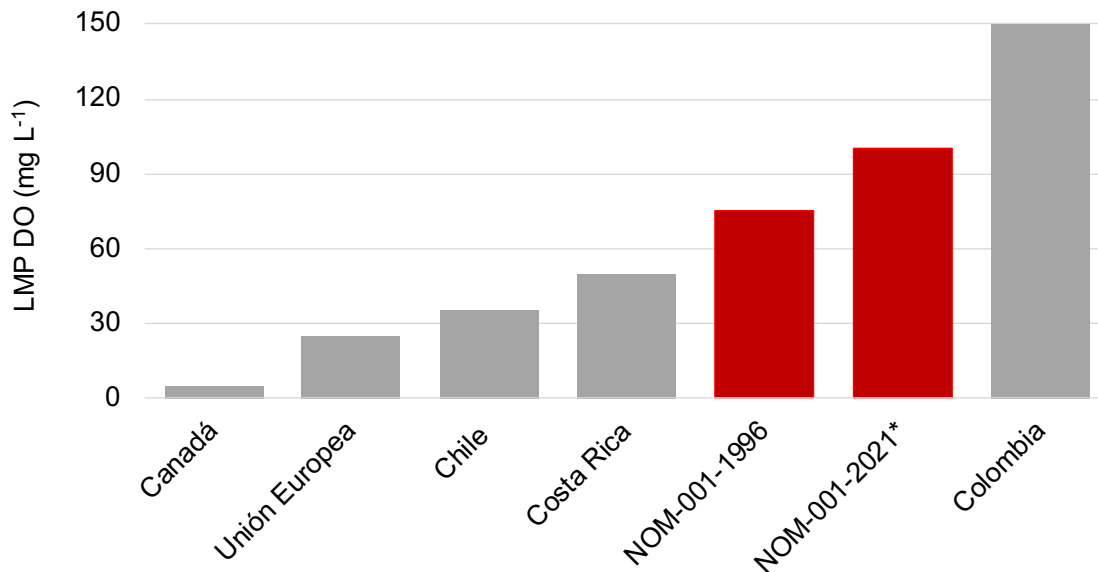
Elaborado con información de (CONAGUA, 2022).

2.2. Saneamiento de cuerpos de agua

Actualmente el 50% de lagos y embalses monitoreados en México se encuentran contaminados o altamente contaminados por C (materia orgánica) lo que resulta en una alta demanda de oxígeno; así como cerca del 70% de estos cuerpos de agua exceden la concentración de P (eutroficados) (CONAGUA, 2022).

El alto número de lagos y embalses contaminados y eutroficados en México, es consecuencia de que las leyes ambientales no protegen a los cuerpos de agua de recibir una alta carga de contaminantes. Al analizar la Norma Oficial Mexicana (NOM-001-SEMARNAT) que establece los límites máximos permisibles (LMP) de descargas de aguas residuales en cuerpos receptores como embalses naturales y artificiales, se observa que los LMP para C y P son elevados en comparación con normatividades de países de la región y otros miembros de la OCDE (Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos).

Para demanda de oxígeno, la NOM-001-SEMARNAT-1996 considera como LMP de DBO de 75 mg L^{-1} como promedio diario, sin embargo en la actualización de la norma (2021) se observan LMP es de 100 mg L^{-1} de promedio mensual de DQO (SEMARNAT, 1996, 2021). En comparación estos LMP son mayores 50% con Costa Rica, 65% con Chile, 75% con la Unión Europea y 95% con Canadá, únicamente Colombia presentó LMP mayores a los mexicanos (Figura 4).



Todas las demandas de oxígeno son establecidas como demanda bioquímica de oxígeno. En el caso de la NOM-001-2021* corresponde a demanda química de oxígeno.

Figura 4. Límites Máximos Permisibles de demanda de oxígeno para descargas de agua residual en cuerpos de agua

En el caso de los LMP para P, la actualización de la NOM-001-SEMANART-2021 presentó una disminución de 10 a 5 mg L⁻¹. Pese a la reducción en la concentración, las normas ambientales más rigurosas establecen LMP menores o iguales a 1 mg L⁻¹ como es el caso de las leyes de Canadá y la Unión Europea. En la región latinoamericana el nuevo LMP de la norma mexicana tiene el mismo valor que la norma chilena, las cuales son menores en un 50 % a la norma costarricense, mientras que en el caso de Colombia, no se reporta LMP (Figura 5).

Adicional a la NOM-001-SEMANART-2021, México se ha comprometido con acuerdos internacionales como las metas de Aichi y los objetivo de desarrollo sostenible, donde se incluyen control de la carga de nutrientes para permitir el funcionamiento de los ecosistemas y la diversidad biológica (CONABIO, 2021) así como la gestión sostenible y el saneamiento del agua (Gobernación, 2015) sin embargo, es necesario implementar acciones que tengan como objetivo alcanzar un nivel de salud ambiental.

La Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente (LGEEPA) establece criterios ecológicos, los cuales son una serie de lineamientos para orientar acciones en la preservación y restauración del equilibrio ecológico (SEMARNAT, 2015). Estos criterios ecológicos establecen las condiciones mínimas que debe de tener un cuerpo de agua para ser fuente de abastecimiento de agua potable, así como para la protección de la vida acuática y (Gobernación, 2015), con lo cual establecen que la concentración de oxígeno disuelto mínima en el agua debe estar

entre 5 a 8 mg L⁻¹ y una concentración de P menor a 0.025 mg/L. Para alcanzar las condiciones establecidas en la LGEEPA se deberán de aplicar técnicas de saneamiento, basadas en control de la eutroficación y la disminuyan de la demanda de oxígeno en los cuerpos de agua.

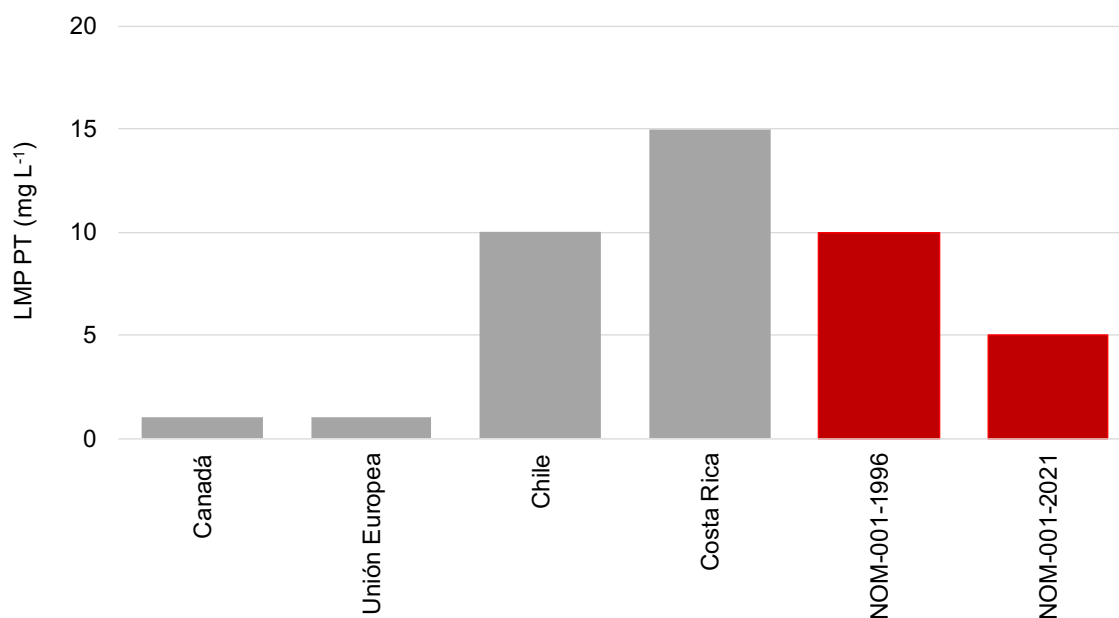


Figura 5. Límites Máximos Permisibles de fósforo total para descargas de agua residual en cuerpos de agua

2.3. Técnicas para control de la eutroficación

Las técnicas para el control de la eutroficación tienen como objetivo rehabilitar y sanear los cuerpos de agua, para que alcancen funciones naturales, económicas o históricas previas a su contaminación (USEPA, 2022). El saneamiento se realiza a través de la manipulación de características físicas, químicas o biológicas que presentan los cuerpos de agua.

Se han reportado al menos una decena de técnicas para el control de la eutroficación, las cuales buscan reducir la concentración de nutrientes, principalmente P (Hansen et al., 2020). El P es un nutriente esencial para todos los organismos, y forma parte de la materia orgánica representada mediante la relación 106C:16N:1P (Tabla 1). Es un nutriente que se encuentra de manera general en una menor concentración en el agua en relación al N y C, y condiciona la formación de materia orgánica, actuando como un factor limitante para el crecimiento biológico (Liang et al., 2020).

Este nutriente puede alcanzar elevadas concentraciones en el agua debido al aporte externo (carga externa) así como a la acumulación y posterior liberación desde el sedimento (carga interna) relacionado con los procesos de redox causados por la degradación de materia orgánica, disolución reductiva del hierro, agotamiento de

oxígeno y consecuentemente generación y liberación de GCEI (Hansen and Márquez-Pacheco, 2015; Søndergaard et al., 2003, 2023).

Las técnicas para control de la eutroficación se pueden enfocar tanto en el control de cargas externas como internas de P. El tratamiento de la carga externa se basa en control de emisiones de fuentes puntuales y difusas, siendo las fuentes puntuales las que se han controlado mayormente, esto principalmente a través del tratamiento del agua residual (Kagalou et al., 2008; Zurita et al., 2012), para lo cual existen métodos biológicos, fisicoquímicos y combinados para la remoción de materia orgánica, N y P con eficiencias de remoción de hasta un 95% (Fuentes et al., 2020).

El control de fuentes difusas es complejo, debido a que consiste en implementar políticas o acciones para la reducción desde el origen las cargas contaminantes, por ejemplo la disminución de dosis fertilizantes químicos u orgánicos, reducción de la escorrentía o el pago de compensaciones por mantener el suelo con cobertura y no utilizarlo para actividades agropecuarias (Andersen et al., 2008; Sommer and Knudsen, 2021). En países donde han implementado el control de cargas difusas han tardado en hasta 30 años en observar alguna mejora en la calidad de los cuerpos de agua (Kragh et al., 2022).

Se ha observado que las cargas externas de materia orgánica, P y N conjuntamente contribuyen con la acumulación de estos nutrientes en sedimento (Lin et al., 2022), en el cual activa y mantiene los procesos de mineralización así como resuspensión de P y N, denominada carga interna (Søndergaard et al., 2003; Zhan et al., 2021). Durante periodos de estratificación térmica es común que se agote el oxígeno disuelto en el hipolimnio de los cuerpos de agua. Esto conduce a condiciones anaeróbicas, donde los microorganismos utilizan los otros aceptores de electrones (Tabla 1). Cuando los aceptores son los sustratos de hierro y manganeso, estos se disuelven liberándose también los iones adsorbidos como el fosfato (Gächter and Müller, 2003; Márquez-Pacheco et al., 2013).

La carga interna de P contribuye a la generación de nueva materia orgánica dentro del cuerpo de agua (C autóctono), la cual mantiene el ciclo de producción, acumulación, mineralización (Zhou et al., 2022). Por esta razón, otra parte de las técnicas para el control de la eutroficación se basan en el control de la carga interna de P, con el objetivo de limitar el crecimiento de nueva materia orgánica (Zamparas and Zacharias, 2014).

Como técnicas para el control de la carga interna se utilizan métodos físicos como el dragado (van Afferden et al., 2008), cobertura de sedimentos con membranas impermeables (Zhang et al., 2020), destrucción de paredes celulares de algas (Huang et al., 2021); así como métodos químicos basados en la inactivación de P por precipitación o adsorción (Kelly-Vargas and Qi, 2019), oxigenación en el hipolimnio (Beutel and Horne, 1999; Bormans et al., 2016) y otros métodos como la dilución de contaminantes (Xiao et al., 2021) y biorremediación (Kohl et al., 2018).

La eficiencia en la aplicación de estos métodos dependerá de las cargas contaminantes externas e internas de los lagos, características morfométricas como tamaño, profundidad, volumen de almacenamiento, tiempo de retención hidráulica, objetivo del saneamiento y presupuesto (Cooke et al., 2016).

Para evaluar la factibilidad la eficiencia para la aplicación de los diferentes métodos para control de la eutroficación. Hansen et al., (2020) analizaron la viabilidad técnica mediante un sistema de puntuación basado en ventajas, desventajas, eficiencia, tiempo y costo de implementación. Mediante este sistema se determinó que la mayor puntuación la obtuvieron la inactivación química de P y la oxigenación en el hipolimnio, por sus eficiencias en la inmovilización de P y el aumento en el oxígeno disuelto en el fondo del cuerpo de agua, respectivamente.

La inactivación química de P se consigue utilizando algunos compuestos como óxidos de hierro, carbonatos, zeolitas modificadas, alumbre (sal con sulfato y aluminio) y arcillas modificadas, las cuales tienen superficies de adsorción afines con el fosfato (Cueto and Hansen, 2020; Zahed et al., 2022), sin embargo, el rendimiento de algunos de estos compuestos dependerá de las condiciones de pH y redox en los cuerpos de agua (Molot et al., 2014; Heinrich et al., 2021). Sustancias como los óxidos de hierro, carbonatos y alumbre solo son eficientes entre pH 5 a 8 y en general bajo condiciones oxidadas (Zamparas and Zacharias, 2014).

Un compuesto que ha mostrado alta eficiencia en la inactivación de P en cuerpos de agua es Phoslock (Spears et al., 2013), que es una arcilla tipo bentonita modificada con lantano (La), la cual tiene alta afinidad para adsorber el fosfato (Haghseresht et al., 2009). En la relación molar 1:1 La:PO₄³⁻ da como resultado un compuesto llamado rhadofano (LaPO₄) el cual es poco soluble (K_{ps} 10^{-24,7} a 10^{-25,7} a 25°C) (Johannesson et al., 1995). La presencia de La ha sido motivo de estudios de ecotoxicidad, observando lixiviación de La, únicamente en agua con baja alcalinidad (<20 mg L⁻¹) y concentraciones de P menores a 0.005 mg L⁻¹ (Afsar Y Groves, 2009), actualmente los estudios en aguas naturales no han reportado incidencia relacionadas con el Phoslock (Kang et al., 2022; McCright et al., 2023).

En cuanto a la técnica de oxigenación del hipolimnio consiste en la inyección de oxígeno (O₂) en la zonas de mayor profundidad, en la cuales la solubilidad de O₂ es mayor debido a la presión y la menor temperatura (Haynes, 2014). En cuerpos de agua como la presa Valle de Bravo, el déficit de O₂ en el fondo se puede revertir con esta técnica, debido a que se ha observado la reversión de la anoxia en periodo de mezcla (Beutel y Horne, 1999; Gerling et al., 2014).

La técnica de oxigenación consiste en bombear agua del hipolimnio a través de un cono de transferencia de O₂ (cono de Speece), dentro del que se produce un burbujeo fino que permite una transferencia de O₂(g) a oxígeno disuelto (OD) con eficiencia mayor a 90%. Posteriormente, el agua saturada es inyectada horizontalmente en el hipolimnio (CONAGUA e IMTA, 2015). Cada uno de los conos

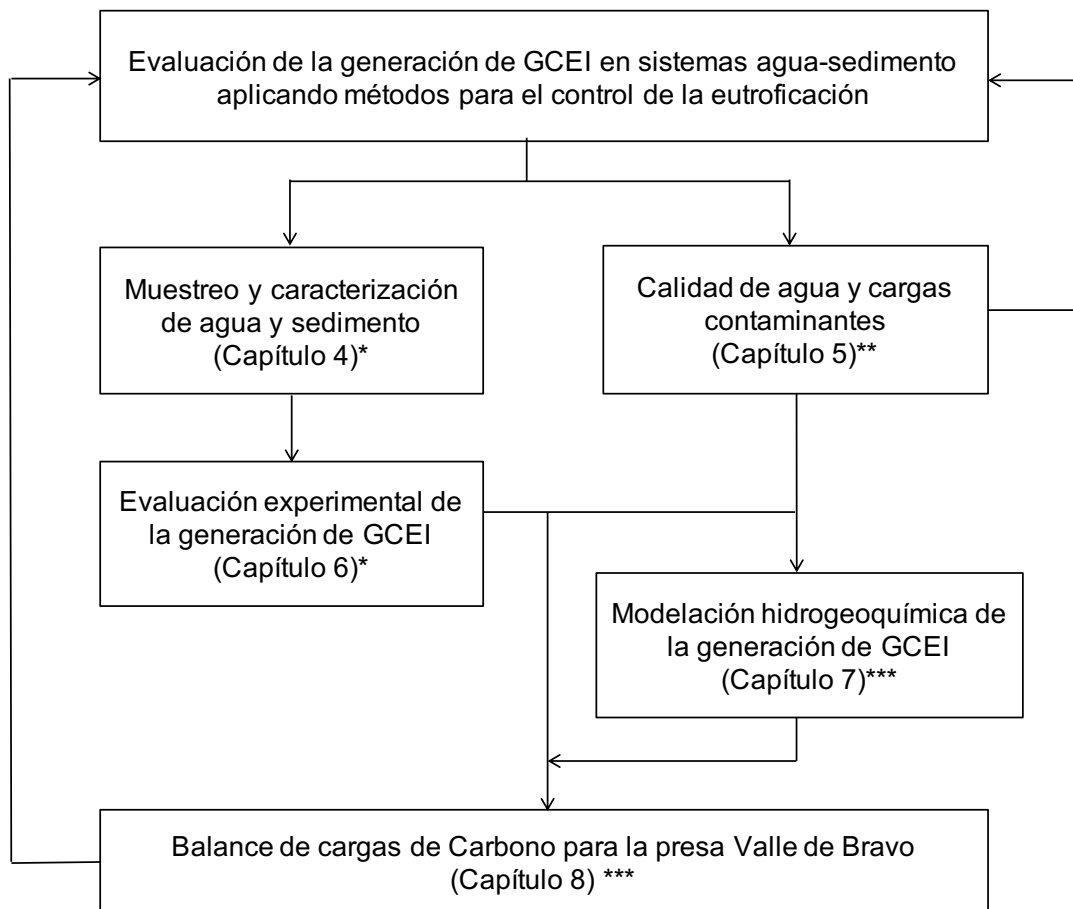
de Speece pueden disolver hasta 2,190 t O₂ año⁻¹ (comunicación personal ECO₂ 2022).

Como ventajas, la oxigenación del hipolimnio (HOS) además de revertir la anoxia, conduce a la saturación de OD (8 mg L⁻¹) en agua, condición que favorece a que los procesos de mineralización generen principalmente CO₂ y que reduzcan la formación de CH₄ (Zimmermann et al., 2021). Al mantener condiciones óxicas se promueve la formación de sustratos de hierro adsorbentes de fosforo lo que controlaría la eutroficación a medida que aumenta la concentración de OD en el fondo (Lü et al., 2017).

La eficiencia de oxigenación para la remoción del fósforo, depende de la relación molar hierro: fósforo, que debe ser mayor de 2:1 (Gächter y Müller, 2003), aunque esta relación puede llegar hasta 50:1, debido a la competencia de otros iones por los sitios de sorción (Hupfer y Lewandowski, 2008). Por otro lado, se ha observado que la zona óxica solamente ocurre en los primeros centímetros del sedimento, por lo que al enterrarse como resultado de la sedimentación, se agota el oxígeno y se libera nuevamente el P adsorbido (Gächter y Müller, 2003).

3. Estructura del trabajo de investigación

El trabajo de investigación se estructuró para evaluar la generación de gases de carbono con efecto invernadero en sistemas agua-sedimento aplicando métodos para el control de la eutroficación (Figura 6). Para ello se obtuvieron y caracterizaron muestras de agua y sedimento (Capítulo 4), con las que evaluó experimentalmente el efecto de aplicar HOS, PHOS y la combinación HOS+PHOS en agua y sedimento de la presa Valle de Bravo (Capítulo 6) con las que se determinaron las magnitudes y procesos de generación de GCEI. En el (Capítulo 7) se presenta el desarrollo y aplicación de una modelo hidrogenoquímico con la que se validaron los procesos de generación de GCEI. Se determinaron cargas de contaminantes a la presa, para ello se realizó un análisis de caudales y parámetros de calidad del agua de los principales afluentes de la presa, y un análisis de parámetros de calidad del agua de la presa Valle de Bravo (Capítulo 5). Los resultados anteriores se aplicaron en el Balance de Carbono de la presa y se simuló la generación de GCEI bajo los tres escenarios de saneamiento: HOS, PHOS, HOS+PHOS (Capítulo 8).



Con asterisco (*) se indica el método para aseguramiento y control de calidad de los resultados.
*duplicados al 10%, **análisis estadístico y ***comparación de datos de campo y experimentales

Figura 6. Estructura del trabajo de investigación

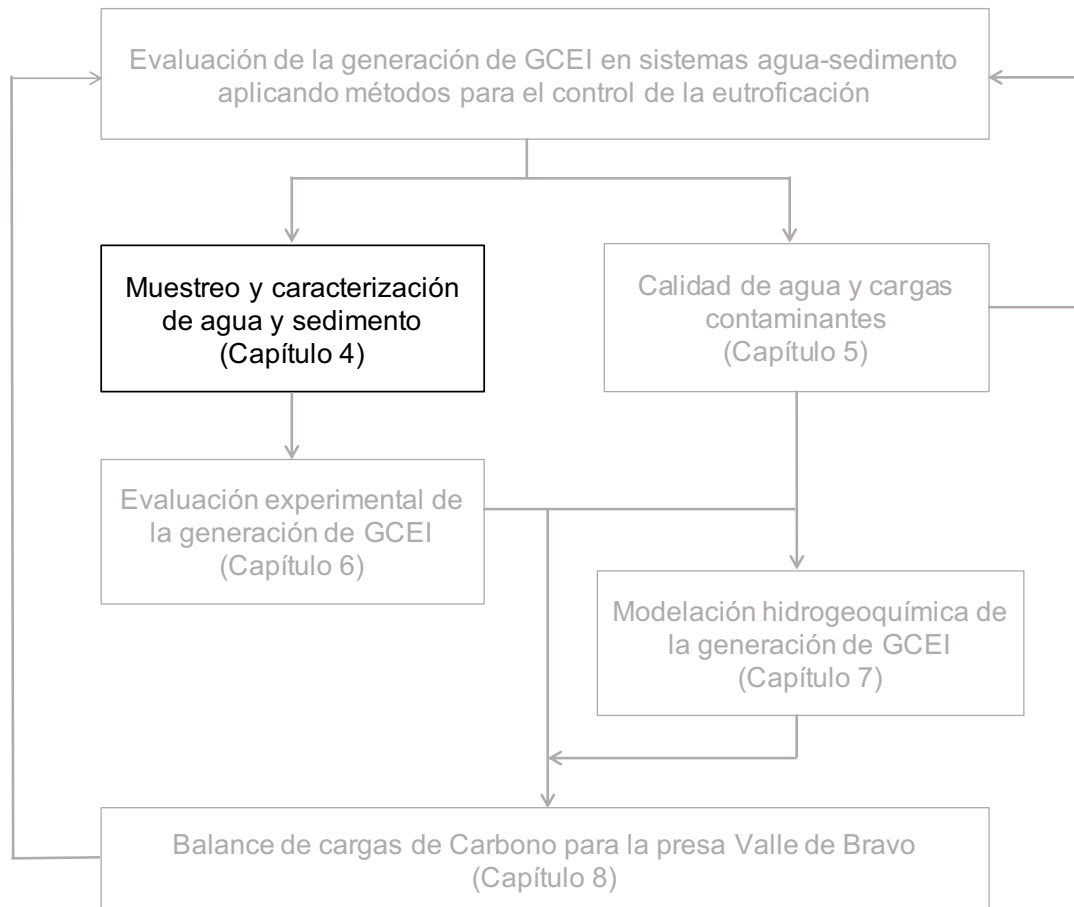
En la metodología de cada capítulo se utilizaron diferentes procesos para el aseguramiento y control de la calidad de los resultados. Para conocer la incertidumbre de los resultados de caracterización de muestras de agua, sedimento y gases, se realizaron muestras por duplicado de 10% de la población total de muestras analizadas en la fase experimental (Capítulos 4 y 6). Para el análisis de la base de datos de calidad del agua y sedimento de la presa Valle de Bravo (Capítulo 5) se analizaron las distribuciones del conjunto de datos, se aplicaron pruebas para conocer la normalidad y la independencia de las medias. En el Capítulo 7, los valores obtenidos para los diferentes parámetros del balance de cargas fueron comparados con valores obtenidos en campo (núcleos de sedimento) y resultados experimentales.

4. Muestreo y caracterización de agua y sedimento

En este capítulo se detalla la selección de sitios de muestreo en la presa Valle de Bravo para la obtención de agua y sedimento. Se presentan los métodos analíticos para determinar el contenido de carbono orgánico, iones mayores y compuestos sensibles al redox en el agua. Asimismo, se detallan los procesos que se utilizaron para determinar las concentraciones de materia orgánica, fósforo, hierro y sulfato en el sedimento. También, se presenta la metodología empleada para la determinación y modelación de la variación isotópica ($\delta^{13}\text{C}$) en material suspendido, algas y sedimento, para determinar la fracción autóctona y alóctona de materia orgánica en sedimento.

Puntos destacados

- El sedimento se compone de un 15% de materia orgánica
- Una tercera parte de la materia orgánica en la presa es de origen alóctono
- Dos terceras partes de la materia orgánica en la presa es de origen autóctono



4.1. Metodología de muestreo y caracterización

a) Selección de los sitios de muestreo

Se realizaron campañas de muestreo en la presa Valle de Bravo entre 2019 y 2021, para la obtención de las muestras de agua y sedimento que se utilizaron en experimentos de respirometría, con los que se cuantificó la generación de GCEI. La caracterización química del agua incluyó iones mayores, compuestos sensibles al redox, mientras que para sedimento se realizaron análisis para determinar su composición química, tamaño, distribución de poros y mineralogía. En muestras de biomasa, material suspendido y sedimento se determinaron la relación isotópicas del $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{15}\text{N}$.

Se obtuvieron muestras de sedimento para realizar el experimento. Para el muestreo se analizaron previamente la profundidad y distribución de materia orgánica en el sedimento de la presa Valle de Bravo (Hansen y Márquez-Pacheco, 2012). Se seleccionaron tres sitios ubicados en zonas con profundidades mayores a 20 m, en los cuales se encontró un contenido de materia orgánica de aproximadamente 13% (Figura 7).

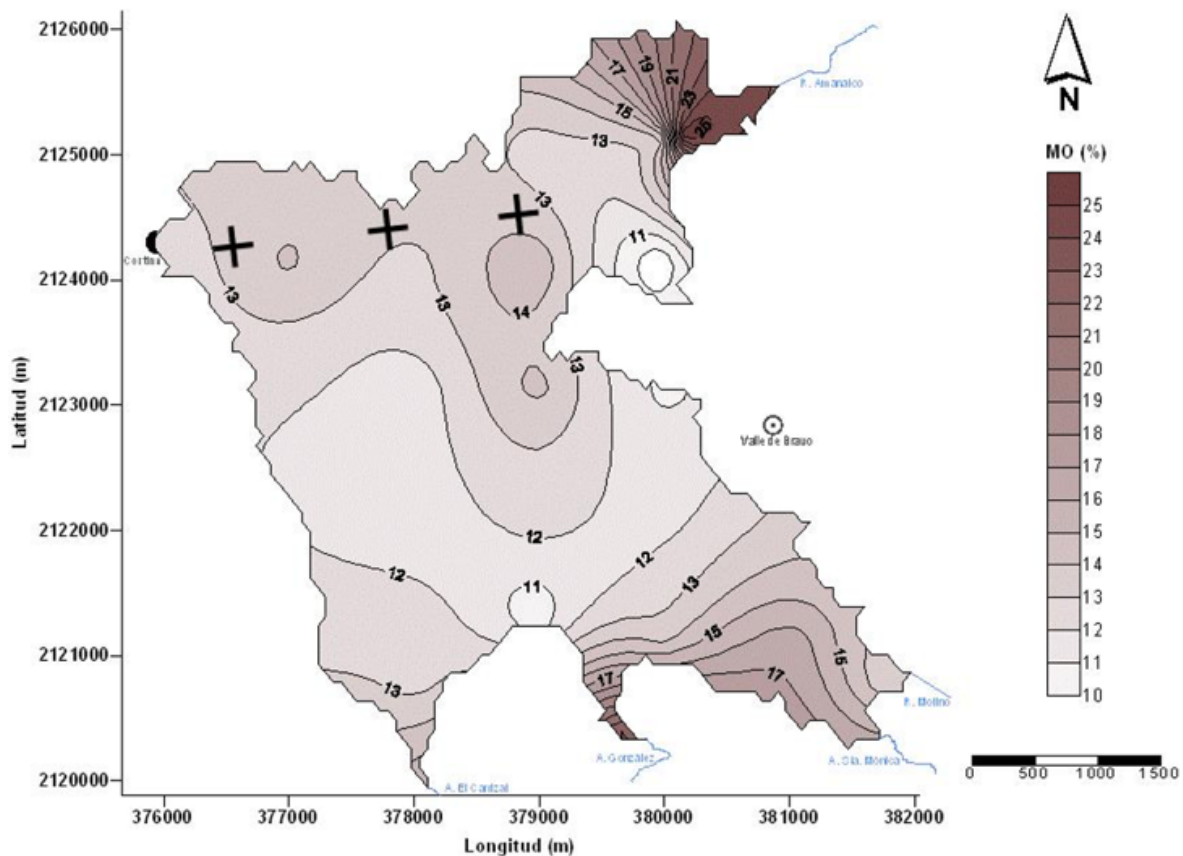


Figura 7. Sitios de muestreo y distribución de contenido de materia orgánica en sedimento de la presa Valle de Bravo (CONAGUA e IMTA, 2010)

En los sitios seleccionados se recolectaron muestras de agua de la superficie que se almacenaron en botellas de polietileno de alta densidad (HDPE). En estos mismos sitios se obtuvieron muestras de sedimentos con draga Ekman (Figura 8), tomando aproximadamente los primeros 15 cm de la superficie del sedimento. Las muestras se almacenaron en bolsas plásticas que junto con las muestras de agua se almacenaron bajo oscuridad y en refrigeración, para ser transportadas al laboratorio de Hidrogeoquímica del Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA).



Figura 8. Muestra de sedimento obtenida con draga Ekman

En el laboratorio se preparó una muestra compuesta de agua y sedimento húmedo, mezclando proporciones iguales de cada una de las muestras, para reducir las variaciones de cada sitio de muestreo, consiguiendo una muestra compuesta para su caracterización y utilización en los experimentos para la evaluación de la generación de GCEI. Posterior a la mezcla la muestra compuesta se almacenó en oscuridad y refrigeración a 4°C.

b) Caracterización química de muestras de agua y sedimento

Los iones mayores, compuestos sensibles a redox, C orgánico e inorgánico se analizaron en la muestra de agua combinada de acuerdo a los métodos estándar (Tabla 2).

Tabla 2. Métodos analíticos para la caracterización de muestras de agua

Parámetro	Método	Referencia
Calcio (Ca^{2+})	MQuant 14815	(Merck, 2021a)
Magnesio (Mg^{2+})	MQuant 100815	(Merck, 2021b)
Sodio (Na^+)	MQuant 114562	(Merck, 2021c)
Potasio (K^+)	MQuant 100885	(Merck, 2021d)
Cloruro (Cl^-)	MQuant 14897	(Merck, 2021e)
Nitrato (NO_3^-)	DIN 38405	(DIN, 2011)
Amonio (NH_4^+)	DIN 38406-5	(DIN, 1983)
Sulfato (SO_4^{2-})	EPA 375.4	(EPA, 1974)
Sulfuro (S^{2-})	EPA 376.2	(1978 EPA, 1978)
Hierro total (FeT) y Fe (II y III)	APHA 3500-Fe	(APHA, 2018)
Manganeso (II)	MQuant 14770	(Merck, 2021b)
Nitrógeno total	ISO 11905-1	(ISO, 1997)
Fosforo (P) y fosfato (PO_4^{3-})	EPA 365.3	(EPA, 1978)
COT	ASTM D2974	(ASTM, 2020)
Alcalinidad	MQuant 11109	(Merck, 2021f)

En la muestra compuesta del sedimento se determinó el contenido de materia orgánica, carbonatos (CIT), fosforo, hierro, sulfato, área superficial y mineralogía. Para determinar la materia orgánica previamente se cuantificó el contenido de carbonatos, acidificando la muestras y midiendo la diferencia de pesos, posteriormente se incineraron las muestras. Los contenidos de materia orgánica se convirtieron en carbono orgánico mediante cálculo estequiométrico (30/12).

Se analizó el contenido de P y Fe total, así como el SO_4^{2-} mediante la extracción mediante digestión ácida y la determinación del analito según los métodos estándar (Tabla 3). Para conocer la incertidumbre de los resultados experimentales, se realizaron muestras por duplicado de 10% de la población total de muestras analizadas así como la incertidumbre del equipo o método analítico.

Tabla 3. Métodos estándar para la caracterización de la muestra de sedimento

Parámetro	Método analítico
Materia orgánica	Incineración a 440°C (ASTM, 2020)
Carbonatos	Acidificación con HCl (Walthert et al., 2010)
P Total	Digestión ácida (Kuo, 2018) y medición por colorimetría (EPA, 1978; Kuo, 2018)
Fe Total	Digestión ácida (GEOMAR, 2021) y medición por colorimetría (APHA, 2018)
SO_4^{2-}	Digestión ácida (Londoño-Escobar et al., 2010) y medición por colorimetría (EPA, 1974)
Tamaño de poro y área de superficie	Fisisorción con $\text{N}_2(\text{g})$ (Anexo I)
Fases minerales	Difracción de rayos X (Anexo I)

c) Metodología para el análisis isotópico

Para determinar el aporte de fuentes externas e internas de carbono dentro del cuerpo de agua, los cuales corresponden a parámetros del balance de carga en el cuerpo de agua, se realizó un muestreo al inicio del periodo de estratificación (julio, 2021), para obtener muestras de biomasa, sólidos suspendidos en agua y sedimento y determinar las variaciones isotópicas ($\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{15}\text{N}$) por espectrometría de masas. Estas variaciones permiten identificar los aportes de las fuentes que componen el carbono de la materia orgánica en el sedimento.

Las muestras de biomasa fueron de tapetes de algas obtenidas de la superficie de la presa. Las muestras de sólidos suspendidos en agua fueron del río Tizates y río Amanalco, así como de la presa, donde también se obtuvieron muestras de sedimento (Figura 9). Las muestras de biomasa y agua de los afluentes y presa se recolectaron en la superficie y se almacenaron en botellas HDPE, en oscuridad y refrigeración. El sedimento se tomó del centro de la presa con draga Ekman a una profundidad de 18 m, en una ubicación geográfica aproximada al sitio donde previamente se obtuvieron y dataron dos núcleos de sedimento (CONAGUA y IMTA, 2009; Carnero-Bravo et al., 2015).

En el laboratorio, las muestras de biomasa se lavaron para eliminar restos y materiales que no corresponden al tapete, luego se secaron al aire y se trituraron en un mortero. Para obtener el material suspendido se filtró el agua para separar los sólidos. Previamente se preparó el filtro de fibra de vidrio con un tratamiento térmico a 500°C.



Figura 9. Ubicación de los sitios de muestreo de agua, sedimento y biomasa. Elaborado con datos Google Earth, 2021

El sedimento se lavó con ácido (HCl 0.1M) para la remoción de carbonatos y se realizaron varios enjuagues de agua desionizada, para posteriormente secarlo al aire. Las muestras se trituraron y tamizaron (180 micras). El material tamizado y los filtros se almacenaron y enviaron al Laboratorio de Análisis de Isótopos Estables-UNAM, para el análisis de la marca isotópica ($\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{15}\text{N}$) por espectrofotometría de masas.

Para establecer el origen de la materia orgánica de la muestra de sedimento, se utilizó el modelo IsoSource versión 1.2 descrito por Phillips and Gregg (2008), calculando rangos de contribuciones de fuentes para encontrar una solución

factible, debido a que hay diferentes fuentes que aportan carbono para permitir una solución única.

4.2. Resultados de la caracterización

a) Caracterización química de agua y sedimento

Con los resultados de la caracterización química del agua, se determinó la fuerza iónica (I) en la muestra compuesta del agua, la cual fue de 2.6 mmol L^{-1} , donde los principales componentes corresponden a iones mayores (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ y Cl^-), seguido por los compuestos sensibles al redox (SO_4^{2-} , N-NO_3^- y N-NH_4^+), nutrientes (N y P) y por último los metales (Fe y Mn). En caso del carbono se observa una relación similar entre el COT y CIT. En la muestra inicial se determinó que S^{2-} se encuentra por debajo del límite de detección (Tabla 4).

Tabla 4. Composición química de la muestra compuesta de agua (mmol L^{-1})

Parámetro	Concentración	Parámetro	Concentración
Ca^{2+}	0.32 ± 0.03	Fe Total	0.003 ± 0.0001
Mg^{2+}	0.25 ± 0.02	Fe(II)	0.002 ± 0.0001
Na	0.10 ± 0.01	Fe(III)	0.001 ± 0.0001
K	0.21 ± 0.02	Mn(II)	0.003 ± 0.0005
Cl^-	0.06 ± 0.01	N Total	0.12 ± 0.009
N-NO_3^-	0.03 ± 0.002	P Total	0.002 ± 0.0001
N-NH_4^+	0.04 ± 0.003	PO_4^{3-}	0.002 ± 0.0001
SO_4^{2-}	0.08 ± 0.006	COT	0.27 ± 0.02
S^{2-}	<0.002	CIT	0.21 ± 0.02

Analizando las concentraciones de P en la muestras de agua, el valor se encuentra dentro del intervalo para estado eutrófico, al compararse con los límites establecidos por CEPIS (2001).

En cuanto a la caracterización del sedimento (Tabla 5), se observa que la materia orgánica es uno de los principales componentes del sedimento. No se detectó (N.D) carbonatos en la muestra, debido a que se ha encontrado que el pH en sedimento de la zona profunda es de 4.5 ± 0.2 . En el caso de los elementos determinados, se observó que en el sedimento hay un mayor cantidad de Fe en comparación al SO_4^{2-} y al P.

Tabla 5. Caracterización de la muestra compuesta de sedimento

Parámetro	Unidad	Valor
Materia orgánica	%	16.3 ± 0.5
COT	%	6.2 ± 0.2
Demanda de Oxígeno	mg kg ⁻¹	152
Carbonatos	mmol kg ⁻¹	No Determinado
P Total	mmol kg ⁻¹	3.2
Fe Total	mmol kg ⁻¹	239
SO ₄ ²⁻	mmol kg ⁻¹	95.8
Tamaño de poro	cm ³ g ⁻¹	5.0 ± 1.1
Área de superficie	m ² g ⁻¹	46.0
Minerales predominantes	Sin unidad	Albita, muscovita, cristobalita y cuarzo

b) Origen de la materia orgánica

Se obtuvieron los promedios de cada una de las variaciones isotópicas determinados en biomasa, material suspendido y sedimento (Tabla 6). Con los valores ponderados se realizaron dos modelaciones, la primera para establecer la proporción de las fuentes alóctonas (externas) y autóctonas (internas) a los sólidos suspendidos en el agua de la presa. En la segunda modelación, se utilizó este resultado para establecer la proporción que contribuyen las fuentes externas e internas y los sólidos suspendidos en el sedimento.

Tabla 6. Variación isotópica en materia orgánica disuelta, biomasa y sedimento

Muestra	δ ¹³ C ‰	δ ¹⁵ N ‰
Biomasa	-28.6 ± 0.1	12.2 ± 0.3
Sedimento	-27.0 ± 0.1	4.7 ± 0.7
Material suspendido Presa	-27.6 ± 0.3	7.5 ± 0.3
Material suspendido Afluentes	-23.7 ± 0.1	3.3 ± 0.2

Al modelo Isosource 1.2 se introdujeron los resultados de las variaciones isotópicas de las diferentes fuentes de la materia orgánica. Se fijó el incremento y la tolerancia para el balance de variaciones isotópicas y se analizaron las contribuciones relativas de cada fuente, con incrementos y tolerancia de 1%. Para ambas modelaciones, se obtuvieron resultados dentro de la tolerancia y con los parámetros de incremento definidos, únicamente con el $\delta^{13}\text{C}$, por lo que a continuación se describen estos resultados.

Con la primera modelación se determinó que la proporción $\delta^{13}\text{C}$ en los sólidos suspendidos en el agua de la presa, es 0.338 externo y 0.662 interno, siendo las algas la principal fuente de C autóctono (Tabla 7). Para la segunda modelación se obtuvo que para C del sedimento, la proporción externa es de 0.226, la interna, de 0.355 y la del material suspendido, de 0.408. Como este último es compuesto por 66.2% de sólidos suspendidos de origen interno, por lo que la contribución total de C autóctono es de 0.636, y la alóctono de 0.364.

Tabla 7. Contribución de fuentes externas e internas a los sólidos suspendidos y sedimento de la presa Valle de Bravo

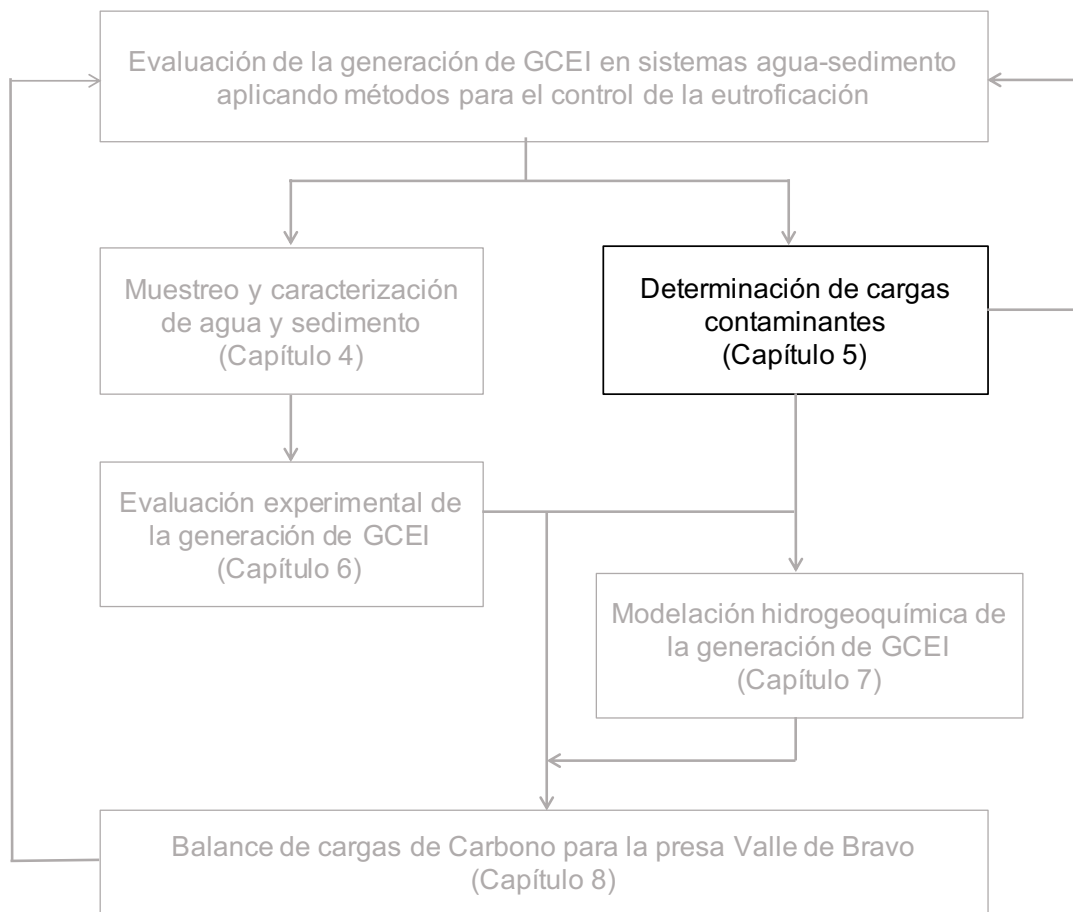
Fuentes	Sólidos suspendidos	Sedimento
Externa	0.338	0.636
Interna	0.662	0.364

5. Calidad de agua y cargas contaminantes en la presa Valle de Bravo

Con el objetivo de determinar las cargas contaminantes en la presa Valle de Bravo, se recopiló y realizó análisis estadístico de parámetros de calidad de agua para Valle de Bravo, determinando las variaciones temporales (periodo de estratificación y mezcla), espaciales (zona somera, media y profunda); así como la variación histórica de estos parámetros en el periodo (1992-2020). También, se recopilaron y analizaron parámetros de calidad del agua y caudales de los principales afluentes de la presa Valle de Bravo. Se recopilaron y analizaron concentraciones de materia orgánica, nutrientes y metales en sedimento.

Puntos destacados

- Se presentan las concentraciones promedio de parámetros de calidad del agua para periodo de mezcla y estratificación
- No hay evidencia estadística que muestre variaciones en la demanda de oxígeno entre 1992 al 2022
- Se estimó que la carga externa de carbono es de 1,200 t año⁻¹



5.1. Recopilación y organización de valores

a) Base de datos de parámetros de calidad del agua

Se recopilaron informes sobre parámetros de calidad del agua en la presa realizados en el periodo de 1992 al 2020 por la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA), el Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA), (CONAGUA e IMTA, 2009, 2010, 2015), IMTA (IMTA, 2020) y el Organismo de Cuenca Aguas del Valle de México (OCAVM) (Comunicación personal, 2019). Se compiló información de los siguientes parámetros: pH, Eh, oxígeno disuelto (OD), demanda química (DQO) y bioquímica de oxígeno (DBO), FeT, Mn, PT, NT, N-NO₃⁻ y N-NH₄⁺, COT y alcalinidad.

Con la información recopilada se realizó una base de datos preliminar, en la que se agrupó la totalidad de datos. Se clasificaron los datos de calidad del agua según la profundidad en que se tomó la muestra en: superficial (<5 m), intermedio (entre 5 a 20 m) y fondo (>20 m); así como su distribución temporal, según el periodo: mezcla (entre octubre y febrero) y estratificación térmica (entre marzo y septiembre).

Se recopilaron alrededor de 13,000 datos divididos en 12 parámetros de calidad del agua. Mediante el software InfoStat (Di Rienzo et al., 2020), se realizó un análisis para determinar la distribución de datos y se aplicaron las pruebas de frecuencia relativa, box-plot, media, mediana, desviación estándar, cuartiles y percentil, para determinar el tipo de distribución y establecer los valores superiores e inferiores a un intervalo de confianza de $\alpha=0.15$.

El análisis de la distribución de datos presentó que mayormente el conjunto de valores se distribuye de manera Gaussiana, estando entre la media y ± 1 desviación estándar, sin embargo, para mejorar la distribución se eliminaron datos por debajo y por encima del intervalo de confianza, para filtrar valores considerados como extremos u “outliers”.

Los valores eliminados variaron según el parámetro de calidad del agua recopilado, como se presenta en (Figura 10). En los parámetros de pH, OD, alcalinidad y Eh se eliminaron entre 1 y 7% de los valores. Para el PT, N-NO₃⁻, N-NH₄⁺ se eliminó el 20% de los valores recopilados. Los parámetros en que se eliminaron una mayor cantidad de datos fueron en FeT, Mn y DQO debido a que en promedio el 80% de los valores se reportaron fuera de los límites inferiores y superiores de detección, por lo que no se obtuvieron valores.

Al presentarse una distribución Gaussiana en los datos filtrados, se realizó un análisis de varianza (ANOVA), para determinar si las medidas son estadísticamente diferentes para los periodos de estratificación y mezcla, así como para la profundidad (Superficial < 5 m, Intermedio 5 – 20 m y Fondo > 20 m). Este análisis se realizó con un nivel de significancia ($\alpha=0.05$) y se obtuvieron los promedios y desviación estándar de los parámetros de calidad de agua. En los casos donde no

se presentó una interacción estadísticamente significativa con $\alpha = 0.05$, se aumentó el nivel de significancia a $\alpha=0.15$.

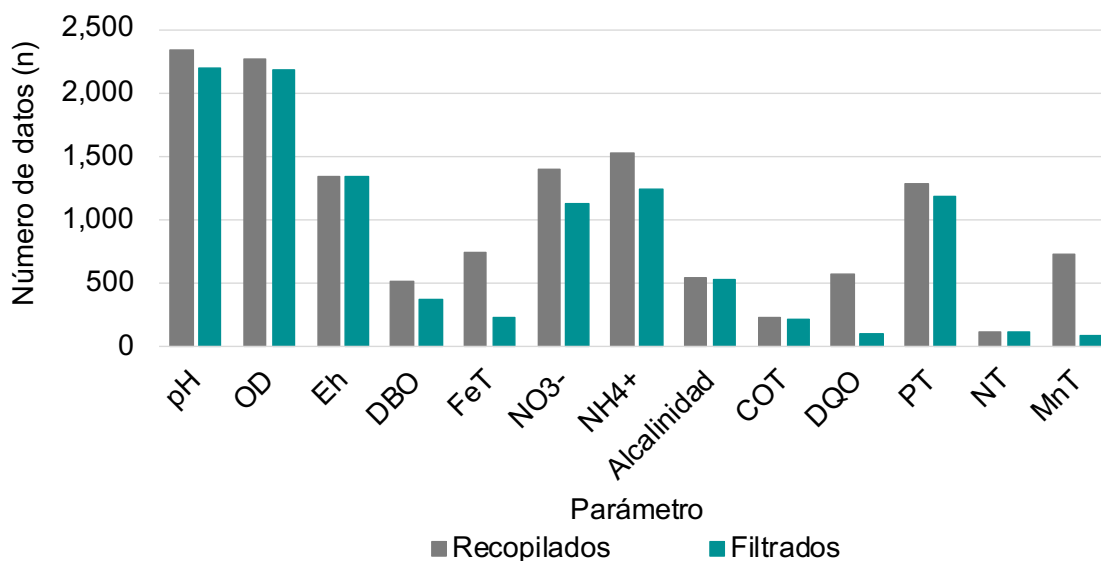


Figura 10. Número de datos para diferentes parámetros

A partir de los valores recopilados y filtrados en la base de datos, se analizó la variación temporal correspondiente al periodo entre 1992 y 2020, de los parámetros relacionados con carbono orgánico como son DQO, DBO y COT. Este análisis se realizó mediante ANOVA para determinar el coeficiente de determinación (R^2), parámetro que permite evaluar la la variación de los datos (Di Rienzo et al., 2020).

b) Base de datos de calidad de sedimento

Se recopilaron informes sobre caracterizaciones realizadas en el sedimento de la presa Valle de Bravo (CONAGUA e IMTA, 2010; IMTA, 2020). Se compiló información de los siguientes parámetros: pH, Fe, Mn, P y N así como de materia orgánica. En el caso de la materia orgánica se calculó el COT por estequiometría.

La información se agrupó en función de la profundidad en la que se tomó la muestra y se realizó el análisis de la distribución de datos, así como la pruebas de frecuencia relativa, box-plot, media, mediana, desviación estándar, cuartiles y percentil, para establecer los valores superiores e inferiores a un intervalo de confianza de $\alpha=0.15$. Los datos sobre y bajo el intervalo de confianza se filtraron para eliminar valores extremos u “outliers” y se determinaron los valores promedio con su respectiva desviación (Tabla 8).

Tabla 8. Variación temporal y espacial de parámetros de calidad del agua en la presa Valle de Bravo

Parámetro (mg L ⁻¹)	Superficial (< 5 m)		Intermedio (5 – 20 m)		Fondo (> 20 m)		Significancia estadística para interacción (α)
	Estratificación	Mezcla	Estratificación	Mezcla	Estratificación	Mezcla	
pH*	9.0 ± 0.6 (n=576)	7.8 ± 0.4 (n=289)	7.9 ± 0.8 (n=406)	7.6 ± 0.4 (n=233)	7.9 ± 0.9 (n=572)	7.4 ± 0.5 (n=263)	<0.001
Eh (mV)	86 ± 126 (n=414)	162 ± 133 (n=167)	83 ± 152 (n=235)	51 ± 188 (n=106)	-3 ± 157 (n=300)	44 ± 174 (n=116)	<0.001
OD	5.9 ± 3.7 (n=281)	5.4 ± 3.4 (n=564)	3.4 ± 3.6 (n=406)	4.6 ± 3.2 (n=233)	0.9 ± 1.7 (n=462)	2.9 ± 2.9 (n=249)	<0.001
DBO	8.0 ± 2.8 (n=76)	4.0 ± 1.1 (n=85)	6.5 ± 2.7 (n=93)	3.9 ± 1.0 (n=107)	4.8 ± 2.3 (n=53)	3.3 ± 1.0 (n=59)	0.008
FeT	0.12 ± 0.04 (n=68)	0.15 ± 0.09 (n=12)	0.16 ± 0.07 (n=67)	0.14 ± 0.05 (n=20)	0.28 ± 0.18 (n=84)	0.18 ± 0.07 (n=15)	0.023
NO ₃ ⁻	0.5 ± 0.4 (n=316)	1.0 ± 0.5 (n=141)	0.4 ± 0.3 (n=156)	0.6 ± 0.3 (n=84)	0.4 ± 0.3 (n=286)	0.8 ± 0.5 (n=150)	0.003
NH ₄ ⁺	0.5 ± 0.4 (n=367)	0.07 ± 0.03 (n=88)	0.5 ± 0.4 (n=189)	0.07 ± 0.02 (n=64)	0.6 ± 0.5 (n=386)	0.4 ± 0.5 (n=152)	<0.001

Parámetro (mg L ⁻¹)	Superficial (< 5 m)		Intermedio (5 – 20 m)		Fondo (> 20 m)		Significancia estadística para interacción (α)
	Estratificación	Mezcla	Estratificación	Mezcla	Estratificación	Mezcla	
DQO	10.1 ± 4.1 (n=33)	8.6 ± 4.7 (n=23)	SD	SD	7.1 ± 4.6 (n=34)	6.6 ± 4.9 (n=20)	0.56
Alcalinidad	81 ± 6 (n=53)	82 ± 6 (n=79)	82 ± 7 (n=59)	81 ± 6 (n=101)	84 ± 6 (n=44)	82 ± 6 (n=57)	0.20
COT	3.7 ± 1.6 (n=33)	2.1 ± 0.7 (n=24)	3.1 ± 0.9 (n=44)	2.0 ± 0.9 (n=31)	SD	SD	0.21
PT	0.05 ± 0.02 (n=358)	0.05 ± 0.01 (n=138)	0.05 ± 0.02 (n=174)	0.05 ± 0.02 (n=79)	0.06 ± 0.02 (n=159)	0.06 ± 0.02 (n=72)	0.34
NT	0.9 ± 0.3 (n=43)	0.7 ± 0.2 (n=16)	SD	SD	1.1 ± 0.3 (n=38)	0.8 ± 0.2 (n=16)	0.62
MnT	0.09 ± 0.06 (n=23)	SD	0.14 ± 0.05 (n=8)	SD	0.15 ± 0.07 (n=53)	0.08 ± 0.07 (n=8)	SD

*pH = -log {H⁺}. SD: Sin datos recopilados. Estratificación (marzo a septiembre) y Mezcla (octubre a febrero).

5.2. Metodología para determinar cargas contaminantes

Para determinar las cargas contaminantes, se recopiló información sobre análisis de calidad del agua disponibles para los principales afluentes que recibe la presa Valle de Bravo (CONAGUA and Aquagranjas, 2004, 2006). Los parámetros disponibles fueron: pH, conductividad eléctrica (CE), Eh(mV), turbiedad, OD, sólidos totales, sólidos suspendidos totales, sólidos disueltos totales, aluminio, alcalinidad, nitrato, amonio, nitrógeno y fósforo total.

Con el conjunto de valores recopilados, se realizaron análisis de la distribución de datos, así como la pruebas de frecuencia relativa, box-plot, media, mediana, desviación estándar, cuartiles y percentil, para establecer los valores superiores e inferiores a un intervalo de confianza de $\alpha=0.15$.

Del conjunto de parámetros recopilados, se utilizó los valores de DQO y alcalinidad para determinar las cargas de carbono. Para establecer la equivalencia en C orgánico e inorgánico, se utilizaron los coeficientes estequiométricos para expresar la DQO como C orgánico y la alcalinidad como C inorgánico. Una carga adicional de C que recibe la presa Valle de Bravo es el agua residual tratada, para ello se calculó el aporte de C, considerando los valores promedio de COT y alcalinidad para un agua residual municipal y un 90% de eficiencia de remoción de C orgánico del tratamiento (Metcalf et al., 2004).

Para estimar la carga se recopilaron y analizaron los valores de caudales de las estaciones hidrométricas disponibles en el área de estudio (CONAGUA, 2020). Estas estaciones están en los siguientes afluentes: Amanalco, El Molino, San Diego, Carrizal y Santa Mónica (Yerbabuena). Dos afluentes no tienen datos hidrométricos por lo que se utilizó el flujo del arroyo Santa Mónica, y el caudal aportado por la planta de tratamiento de agua residual (PTAR) según el análisis realizado por Hansen et al. (2022).

5.3. Análisis estadístico

a) Calidad de agua en la presa Valle de Bravo

Mediante la aplicación del ANOVA se determinó que se presenta una interacción entre el periodo (mezcla y estratificación) y la profundidad (superficial, intermedia y profunda) para los parámetros físico-químicos: pH, Eh(mV), OD, DBO, FeT, N- NH_4^+ y N- NO_3^- . Esta interacción es estadísticamente significativa y menor a un $\alpha=0.05$. En cuanto a los parámetros de MnT, DQO, alcalinidad, COT, PT y NT, el ANOVA mostró que la significancia estadísticamente fue mayor a $\alpha=0.15$. Los resultados del ANOVA se presentan en (Tabla 8).

Para los parámetros en que el análisis estadístico mostró significancia estadística menor a ($\alpha= 0.15$) se analizó el efecto individual de la profundidad y la temporalidad

(periodo de estratificación y mezcla). Este nuevo análisis de varianza mostró significancia menor a $\alpha=0.05$ para todos los parámetros, con excepción de la DQO en la cual su significancia estadística es para las variaciones espaciales (Tabla 9).

En el caso del SO_4^{2-} fue el parámetro con menor cantidad de valores recopilados ($n = 8$) con insuficiente información para ubicarlas temporal y espacialmente. El valor para el SO_4^{2-} en agua es de $3.0 \pm 1.0 \text{ mg L}^{-1}$.

Tabla 9. Variación temporal del carbono, fósforo y nitrógeno en la presa Valle de Bravo

Parámetro (mg L^{-1})	Periodo		Significancia estadística para periodo (α)
	Estratificación	Mezcla	
DQO	8.3 ± 3.4 (n=53)	8.0 ± 3.1 (n=30)	0.271
Alcalinidad	85 ± 13 (n=247)	81 ± 10 (n=288)	0.001
COT	3.3 ± 10 (n=75)	2.1 ± 0.8 (n=55)	0.001
PT	0.054 ± 0.02 (n=821)	0.051 ± 0.02 (n=367)	0.004
NT	1.1 ± 0.6 (n=111)	0.7 ± 0.4 (n=40)	0.001

La variación temporal de los parámetros de calidad del agua se realizó para todos los parámetros de calidad de agua, para establecer la relación histórica (1992 al 2022) y con la totalidad de valores filtrados por parámetro. En este análisis se observa (Tabla 10) que los coeficientes de determinación, muestran valores menores al 10%, lo que se considera que la intensidad de la correlación es débil; siendo la alcalinidad la menor relación y el OD la que presentó una relación lineal.

Los parámetros comparables con los CECA son el pH, cantidad mínima de OD, NO_3^- , COT y PT. Se compararon los valores promedios y desviaciones estándar de las zonas superficial, intermedia y fondo, divididas en época de mezcla y estratificación, y expresada como promedio relativo del Límite Máximo que establecen los CECA (Figura 11), siendo el 100% la concentración máxima del parámetro, con excepción del oxígeno que el valor mínimo equivale al 100%, por lo cual, lo expresamos como déficit de OD.

Tabla 10. Variación temporal de parámetros de calidad del agua

Parámetro (mg L ⁻¹)	Superficie (R ²)		Intermedio (R ²)		Fondo (R ²)		Promedio ponderado
	Estratificación	Mezcla	Estratificación	Mezcla	Estratificación	Mezcla	
pH*	0.1	0.2	28.5	0.3	1.8	0.0	3.0
Eh (mV)	28.6	4.5	1.9	3.6	3.2	13.6	4.8
OD	0.7	16.0	40.7	45.2	33.1	44.1	14.6
DBO	5.8	4.2	SD	2.5	0.2	1.3	1.4
Fe	12.3	9.2	SD	0.9	2.9	7.1	3.2
N-NO ₃ ⁻	3.8	5.1	4.5	18.3	5.2	2.3	3.1
N-NH ₄ ⁺	8.7	0.1	3.3	2.5	1.3	0.1	1.5
DQO	6.8	8.7	SD	SD	2.8	9.8	3.3
Alcalinidad	0.6	1.3	0.9	0.9	0.8	0.6	0.4
COT	9.7	1.3	SD	SD	1.2	6.2	2.4
PT	0.8	7.1	4.6	6.2	8.4	2.7	2.5
NT	1.9	9.6	SD	SD	13.3	5.5	3.8

*pH = -log [H⁺]. SD: Sin datos recopilados. Estratificación (marzo a septiembre) y Mezcla (octubre a febrero).

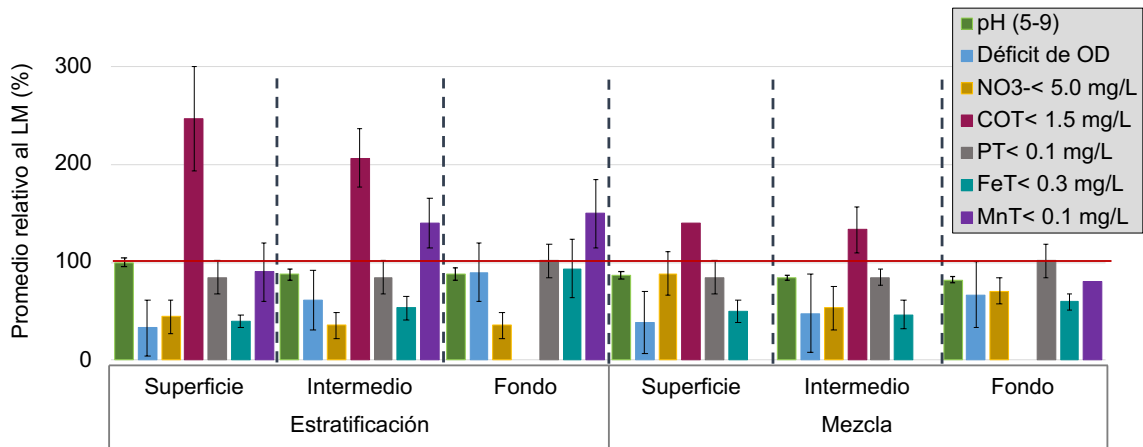


Figura 11. Comparación entre valores promedios del agua en la presa Valle de Bravo con límites para agua como fuente de abastecimiento

Para el primer uso del agua (fuente de abastecimiento de agua potable), en general los valores promedios de pH del agua de la presa no sobrepasan el intervalo establecido por CECA que son de 5 a 9; al igual que las concentraciones promedio de Fe y NO₃⁻ que no llegan a sobrepasar el límite máximo. En el caso del PT los promedios para la superficie y zona intermedia equivalen al 80% del límite máximo, mientras que en la zona profunda el valor de PT equivale al 100% de este límite. Los parámetros que sobrepasan el LM son el Mn principalmente durante la estratificación térmica; y el COT que para todos los periodos de estratificación y mezcla sobrepasan los LM. Este exceso de COT se relaciona con el déficit de OD en toda la columna de agua, siendo mayor en el fondo.

Actualmente, no se han reportado limitaciones en la calidad del agua de la presa Valle de Bravo, que impidan su potabilización. Sin embargo, es importante considerar que en el futuro, el aumento de la población de algas podría incrementar el riesgo de generación de toxinas (microcistina), por parte de cianobacterias, específicamente la especie *Woronichinia naegeliana* que se ha reportado en el agua de la presa (Nandini et al., 2019).

Los CECA establecen Límites Máximos para los parámetros de OD, PT y NH₄⁺ entre otros. Los promedios encontrados en Valle de Bravo (Figura 12), muestran que las concentraciones promedios de OD son aproximadamente un 50% menos de la concentración esperada, por lo que existe un déficit de oxígeno principalmente en periodo de estratificación térmica. En cuanto al PT, los valores promedios exceden en promedio 400 veces el LM, mientras que las concentraciones de amonio (NH₄⁺), no representa aún un problema para el ecosistema. Actualmente, el exceso de P y el déficit de OD, representan una limitante para el establecimiento de un cuerpo de agua sano.

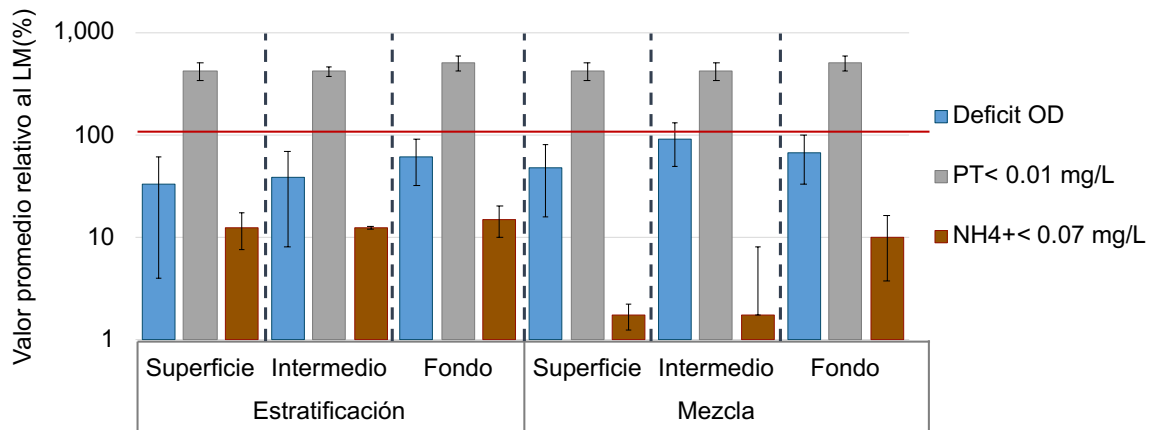


Figura 12. Comparación entre valores promedio del agua en la presa Valle de Bravo con los límites para protección de la vida acuática

b) Calidad de sedimentos

Se recopilaron informes sobre caracterizaciones realizadas en el sedimento de la presa Valle de Bravo (CONAGUA e IMTA, 2010; IMTA, 2020). Se compiló información de los siguientes parámetros: pH, Fe, Mn, P y N así como materia orgánica. En el caso de la materia orgánica por estequiometría se calculó el COT. La información se agrupó en función de la profundidad en la que se tomó la muestra y se determinaron los valores promedio con su respectiva desviación (Los parámetros analizados en el sedimento no mostraron diferencias significativas entre las profundidades, esto puede estar influenciado por el número limitado de información disponible. De manera general el pH del sedimento es ligeramente ácido y el pH disminuye en el sedimento de las zonas más profundas.

Tabla 11).

La acumulación de Fe y el N disminuye hacia las zonas más profundas. Caso contrario el P del cual, su acumulación aumentó con la profundidad en la que se tomó la muestra, aunque por la anoxia que se presenta en el hipolimnio durante una parte del año, el P se resuspende desde el sedimento (Márquez-Pacheco et al., 2013).

En el caso del Mn, las concentraciones fueron similares en las tres profundidades analizadas. En el caso de la materia orgánica (expresada por estequiometría como carbono orgánico), se observa que la mayor acumulación es en la zona más somera debido que son las áreas donde los afluentes descargan en el cuerpo de agua provocando una mayor acumulación. Las zonas con mayor profundidad la cantidad de C fue más homogénea y similar a la zona media. La verificación de las base de datos de agua y sedimento, así como el análisis de cargas contaminantes continuaran en los siguientes capítulos.

Los parámetros analizados en el sedimento no mostraron diferencias significativas entre las profundidades, esto puede estar influenciado por el número limitado de información disponible. De manera general el pH del sedimento es ligeramente ácido y el pH disminuye en el sedimento de las zonas más profundas.

Tabla 11. Distribución espacial de parámetros de calidad de sedimento

Parámetro	Unidad	n	<5 m	5 a 20 m	>20 m
pH	-log [H ⁺]	23	5.9 ± 0.8	4.6 ± 0.2	4.5 ± 0.2
Fe	mol kg ⁻¹	23	0.7 ± 0.1	0.7 ± 0.1	0.6 ± 0.1
Mn		23	0.010 ± 0.005	0.008 ± 0.002	0.009 ± 0.001
P		23	0.021 ± 0.006	0.036 ± 0.009	0.039 ± 0.005
N		23	0.25 ± 0.12	0.24 ± 0.06	0.24 ± 0.04
COT	%	27	5.1 ± 1.9	4.4 ± 0.6	4.8 ± 0.7

5.4. Cargas de carbono en la presa Valle de Bravo

Los resultados del análisis y recopilación de concentraciones y flujos se presentan en (Tabla 12). Se obtuvo que la presa recibe un aproximado de 5,000 tC año⁻¹ de las cuales 75% corresponde a C inorgánico y 25% a C orgánico. En otros estudios realizados por Villanueva-Beltrán (2011) y Díaz-Valencia (2021) se determinó únicamente el aporte del C orgánico, mencionando que la carga es menor a la estimada en 1322 ± 886 tC año⁻¹, debido a que la calcularon entre 362 y 603 tC orgánico año⁻¹.

Tabla 12. Cargas externas de carbono en presa Valle de Bravo

Aportes a la presa		Mm ³ año ⁻¹
Afluentes		340.6
PTAR		1.7
Total		342.3
Concentración		mg L ⁻¹
Afluentes	COT	3.8 ± 2.6 (n = 17)
	CIT	11 ± 4.1 (n = 74)

Aportes a la presa		Mm ³ año ⁻¹
PTAR	COT	16 (calculados)
	CIT	12 (calculados)
Carga (t año ⁻¹)	C orgánico	1,224 ± 886
	C inorgánico	3,749 ± 1,404

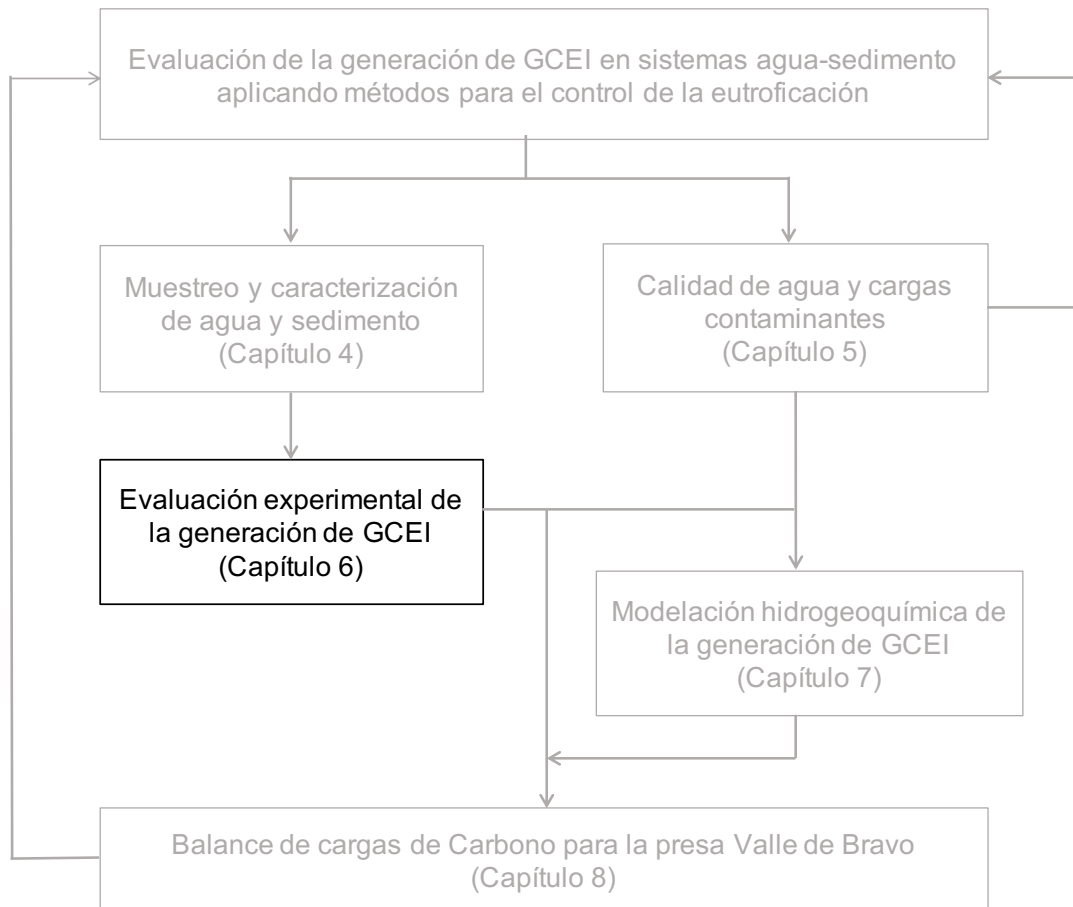
En estos estudios se determinaron los aportes de diferentes usos de suelo en la cuenta de la presa, siendo las fuentes difusas las que aportan la mayor carga de C orgánico al cuerpo de agua. Del total de C emitido al menos el 60% puede ser atenuado mediante procesos de mineralización, lo que influye en que la carga de C orgánica se reduzca antes de ingresar a la presa (Díaz-Valencia, 2021).

6. Evaluación experimental de la generación de GCEI

En este capítulo se presenta la evaluación de la generación de GCEI en sedimentos sujetos a métodos de control de la eutroficación. Para ello se realizó un experimento de incubación con agua y sedimento de la presa Valle de Bravo, donde se cuantificó la generación de GCEI y se determinaron los procesos de mineralización. Se detallan las variaciones de Eh, pH y la concentración de los iones sensibles para determinar procesos de generación de GCEI. Los resultados se comparan con resultados observados en núcleos de sedimento y con un experimento realizado con muestras de agua y sedimento de otro cuerpo de agua.

Puntos destacados

- En general la proporción de GCEI fue 90% CO₂ y 10% CH₄
- Los principales procesos de generación fueron la desnitrificación sulfato reducción y la metanogénesis
- Los métodos de control de la eutroficación redujeron la generación de GCEI



6.1. Metodología experimental

El experimento se realizó con muestras compuestas de agua y sedimento, colocando 55 g de sedimento seco (14.1 g L^{-1}) en cuatro reactores experimentales, los cuales se llenaron completamente con agua (aproximadamente 3.9 L), eliminando el espacio gaseoso (head space) para asegurar que los gases recién formados no se acumulen.

Se analizaron compuestos sensibles al redox y los iones principales en la muestra de agua combinada (Tabla 4). La materia orgánica y los carbonatos (C inorgánico) se determinaron en la muestra de sedimento combinado por diferencia de peso después de la calcinación y acidificación (Tabla 5). Los contenidos de materia orgánica se convirtieron en carbono orgánico total (COT) mediante cálculo estequiométrico.

Para el experimento de respiración se establecieron cuatro reactores en los cuales se aplicó uno de los siguientes métodos para el control de la eutroficación: a) oxigenación (HOS), b) Adsorbente selectivo de P (PHOS), c) combinación HOS y PHOS, d) sin método (CONTROL), como se presenta en (Tabla 13).

Tabla 13. Tratamiento aplicado en los reactores experimentales

Reactor	Tratamiento	Gas aplicado
CONTROL	Sin tratamiento para control de la eutroficación	20 mL/20 min N_2 (Infra 99.9%) como gas acarreador
HOS	Aplicaciones intermitentes de $\text{O}_2(\text{g})$	20 mL/20 min O_2 (Infra 99.7%) para la oxigenación y como gas acarreador
PHOS	Aplicaciones intermitentes de Phoslock	20 mL/20 min N_2 (Infra 99.9%) como gas acarreador
HOS+PHOS	Aplicaciones intermitentes de $\text{O}_2(\text{g})$ y Phoslock	20 mL/20 min O_2 (Infra 99.7%) para la oxigenación y como gas acarreador

Los reactores se mantuvieron en la oscuridad con una cubierta oscura y el agua con oscilación lenta con un agitador mecánico de paletas ($\text{RCF} = 0.3 \text{ g}$) justo por encima de la interfase agua-sedimento, para permitir la mezcla de la fase acuosa sin resuspensión del sedimento. Sobre los reactores se colocaron tapas de acero inoxidable con cuatro orificios para (a) conectar la tubería para aplicaciones de gas a los difusores de roca porosa ubicados en el fondo, que permite expulsar los gases acumulados en los sedimentos, (b) válvulas de retención para permitir que los gases se expulsen únicamente hacia los sistemas de captura de gases y (c y d) sensores

Eh y pH (Hanna modelo 1005 y 2001) para el monitoreo cada media hora y almacenamiento automático de datos. La configuración del experimento se observa en Figura 13.

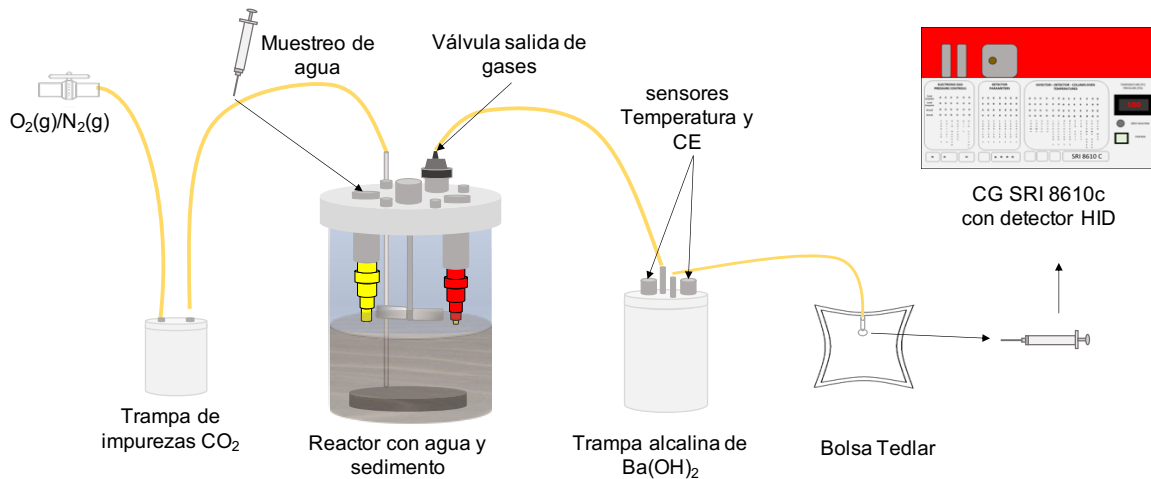


Figura 13. Sistema experimental de respiración y captura de gases

Mediante el software estadístico InfoStat (Di Rienzo et al., 2020), se analizaron las distribuciones de los valores de Eh y pH, eliminando los valores atípicos más allá de ± 2 desviaciones estándar (σ), y calculando nuevamente la mediana (μ) y σ .

Los gases se agregaron (a) a todos los reactores en cantidades equivalentes a un sistema de oxigenación (Hansen et al., 2017) y los nutrientes se agregaron en proporciones a las cargas externas de N y P reportadas por Hansen y Márquez-Pacheco (2015). El Phoslock se agregó en la relación Phoslock:P 100: 1 (Phoslock Europe GmbH, 2022) a los reactores PHOS y HOS+PHOS. Las aplicaciones de gases y nutrientes se llevaron a cabo cuatro eventos de aplicación de gas y nutrientes: (1) inicialmente, (2) y (3) cuando al menos uno de los sistemas de captura de gas estaba lleno, y (4) al final del experimento.

Las válvulas de retención (b) se utilizaron para evitar que las soluciones alcalinas de las trampas subsiguientes fluyeran de regreso a los reactores cuando se detuviera el suministro de gas. Entre los eventos de aplicación de gas y nutrientes, se conectaron válvulas de retención a las probetas graduadas de polipropileno de alta densidad (Sarstedt) de 100 mL, las cuales se sumergieron boca abajo en agua (Figura 14). Los volúmenes de gases emitidos se registraron periódicamente midiendo el volumen de agua desplazada en las probetas.

Las muestras de gas se obtuvieron a través de septos de silicona en las probetas y se caracterizaron por cromatografía de gases (SRI 8610c CA, EE. UU.), según el Método 25 GC (SRI Instrument, 2022), con 10 mL min^{-1} $He(g)$ (Infra 99.997%) como gas acarreador, con tiempo de retención de 10 min en una columna de carbón (Restek ShinCarbon) que se acopló a un detector de ionización de helio (HID). Se realizaron aplicaciones cuádruples de gas portador entre análisis para asegurar que

el GCEI anterior había sido expulsado. Como estándar de calibración se utilizó una mezcla de 70% CH₄ y 30% CO₂ ± 0.300 cmol mol⁻¹ (Infra P-191613) con vigencia al momento de la medición (se anexa certificado).

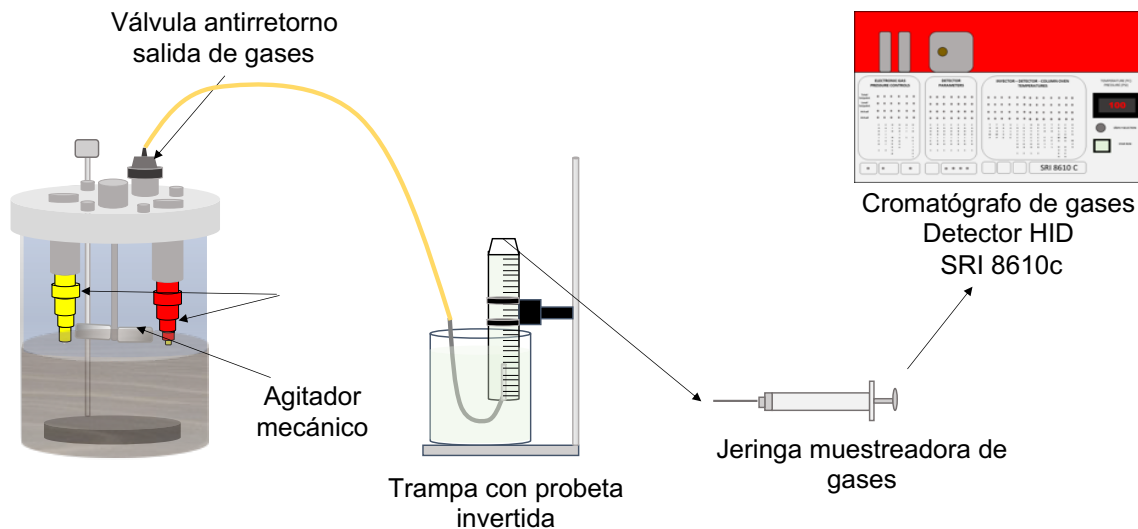


Figura 14. Sistema de captura de gases en probetas invertidas

Los sistemas de aplicación de O₂ (g) y N₂ (g) incluyeron trampas alcalinas (NaOH) para eliminar eventuales impurezas de CO₂ antes de ingresar a los reactores. El CO₂ emitido por los reactores se determinó estequiométricamente mediante determinación de conductividades eléctricas en soluciones de Ba(OH)₂ de trampas alcalinas posteriores (Van Afferden et al., 2006). Este procedimiento y los resultados se detallan en el Anexo II. Durante los eventos de aplicación de gases y nutrientes, los gases que no reaccionaron en las trampas alcalinas se capturaron en bolsas Tedlar de 400 mL (Sigma Aldrich, St. Louis, MO, EE. UU.) de las cuales se obtuvieron muestras duplicadas con jeringas SampleLock de 1 mL (Hamilton) para la caracterización por cromatografía de gases, como se ha descrito anteriormente.

Las cantidades de GCEI generadas para cada evento de aplicación de gas y nutrientes se determinaron sumando lo siguiente:

- CO₂ y CH₄ capturados en probetas invertidas
- CO₂ capturado en trampas alcalinas
- CH₄ (y eventuales rastros de CO₂) acumulados en bolsas Tedlar

Se obtuvieron muestras de agua antes de cada aplicación de gas y nutrientes, se caracterizaron para PO₄³⁻, alcalinidad, iones sensibles al redox como se describió anteriormente y los iones principales solo al comienzo del experimento, todas las muestras se caracterizaron mediante los métodos presentados en (Tabla 2). Se analizaron las variaciones estequiométricas en las concentraciones de iones sensibles a redox y GCEI emitidos para identificar las reacciones de mineralización (Tabla 1). La disminución de iones con mayor estado de oxidación (Fe(III), N(V),

S(VI), y C(IV), y el aumento de iones reducidos (Mn(II), Fe(II), N(Ø), N(-IV), S(-II) y C(-IV)), fueron estequiométricamente evaluados y la magnitud de las diferentes reacciones, validadas por comparación con las cantidades de CO₂ emitido. El exceso de CO₂ emitido se consideró como producto de la respiración óxica.

Se realizó la estimación del error como parte del control de calidad del experimento, utilizando el balance de masas de los reactores experimentales. El balance de masa de C para cada reactor experimental se realizó considerando las diferencias medidas al inicio y final del experimento entre la alcalinidad, la saturación de CO₂ y CH₄ en el agua a partir del pH y temperatura (Haynes, 2014) la diferencia en la concentración de C orgánico total inicial y final en agua y sedimento, así como la suma de la generación de GCEI (Figura 15). Los resultados se presentan en (Tabla 14)

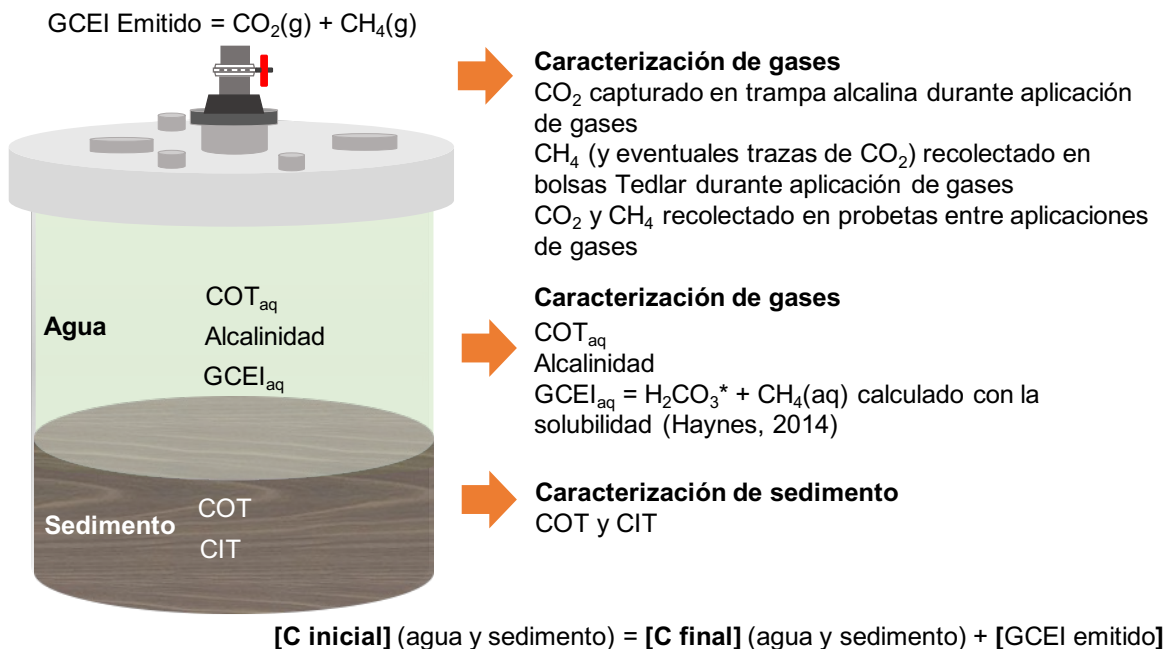


Figura 15. Modelo de balance de masa de carbono en los reactores

6.2. Resultados experimentales y discusión

Estimación de Incertidumbre

La aplicación de la fórmula de balance de C (Tabla 14) muestra que el C orgánico en el sedimento se degradó de la siguiente manera: CONTROL (15%) > HOS (13%) > HOS + PHOS (12%) > PHOS (11%). Se observó que más de dos tercios del C orgánico degradado se emitió como GCEI, mientras que el resto se acumuló en fase acuosa como alcalinidad y COT(aq). Las masas de carbono finales fueron del $99,2 \pm 0,2$ % del carbono inicial, lo que indica que se había tenido en cuenta casi todo el carbono, y los errores experimentales variaron entre 55 y 117 mmol m⁻² con un error medio de 94 mmol m⁻².

Tabla 14. Balance de masa de carbono en los reactores experimentales (mmol m⁻²)

Parámetro	Inicial	CONTROL	HOS	HOS+PHOS	PHOS
GCEI _{emitido}	No aplica	1,262	1,040	890	782
GCEI _{aq}	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
HCO ₃ ⁻	37	238	245	234	245
COT _{aq}	10	155	183	196	156
COT _{sed}	11,302	9,591	9,826	9,912	10,067
CIT _{sed}	0	0	0	0	0
Total	11,349	11,246	11,294	11,232	11,250

Variaciones en Eh y pH

El Eh y pH en reactores experimentales (Figura 16 y Figura 17) permitieron comprender las condiciones bajo las cuales se generó el GCEI. Se observaron valores positivos de Eh y pH más bajos al inicio de los experimentos, mientras que Eh disminuyó y el pH aumentó a medida que avanzaban los experimentos. En condiciones óxicas entre los eventos de aplicación 1 y 2, condiciones subóxicas entre los eventos de aplicación 2 y 3, y condiciones anóxicas entre los eventos de aplicación 3 y 4 (**¡Error! La autoreferencia al marcador no es válida.**).

Tabla 15. Variaciones de Eh y pH en reactores experimentales

Reactor	Periodo entre aplicación de gases y nutrientes					
	1-2 (0-60d)		2-3 (60-74d)		3-4 (74-81d)	
	Eh	pH	Eh	pH	Eh	pH
CONTROL	282±203	4.7±0.8	-260±175	6.0±0.2	-477±34	6.2±0.2
HOS	131±240	4.7±0.6	-348±73	6.1±0.1	-450±4	6.3±0.1
HOS + PHOS	24±339	4.8±1.1	-42±171	6.0±0.2	-253±390	6.2±0.1
PHOS	216±40	5.5±0.3	-339±100	6.3±0.2	-466±14	6.3±0.2

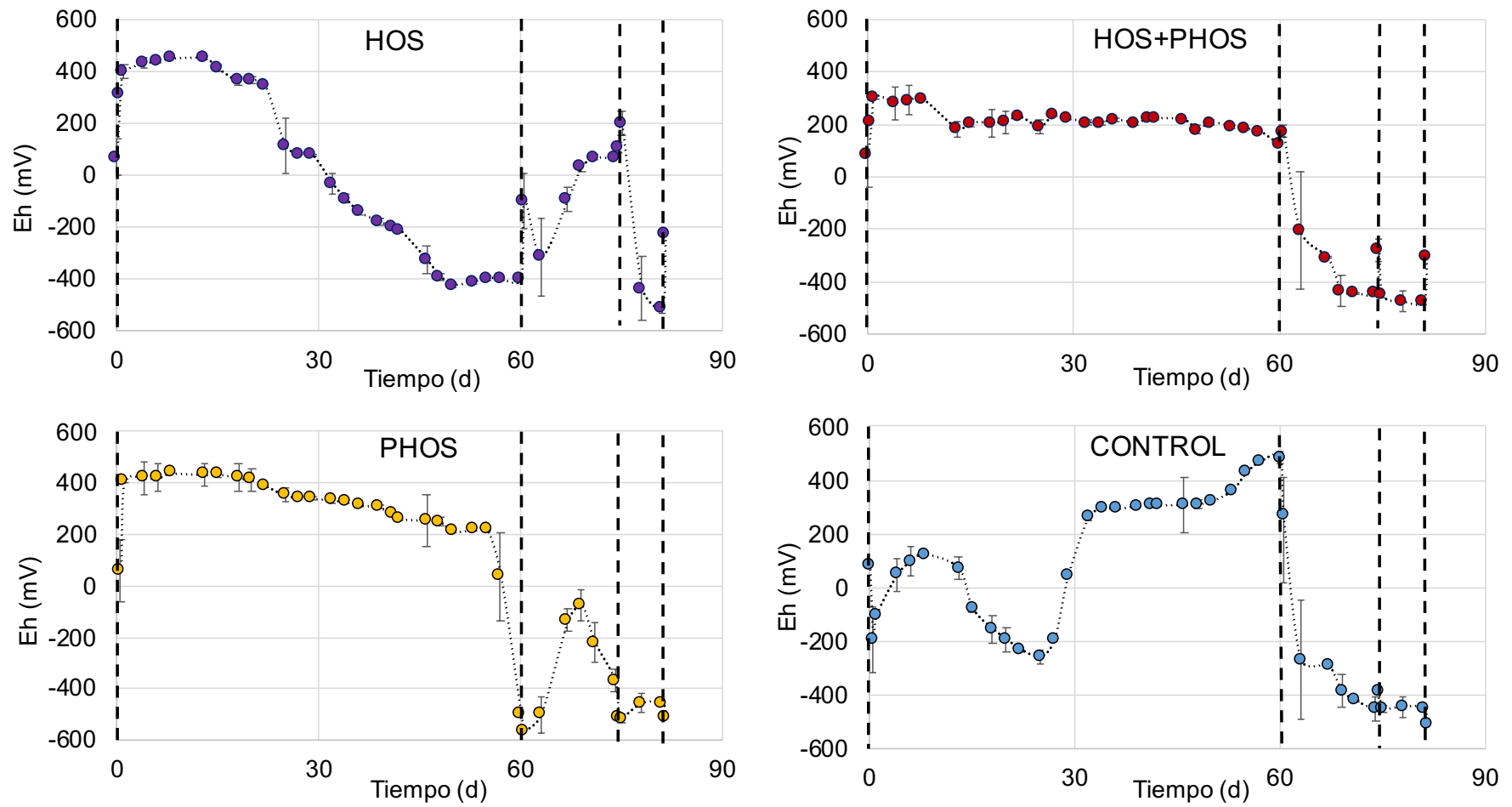


Figura 16 Variación temporal de Eh en función del tiempo en reactores experimentales

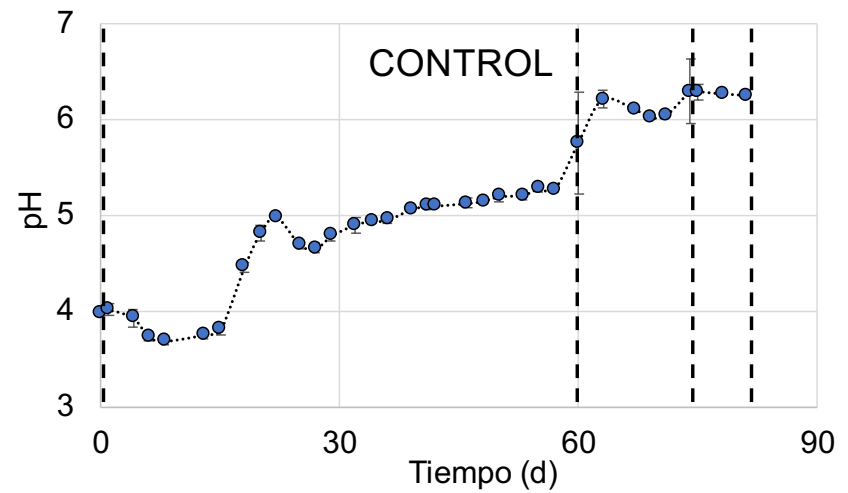
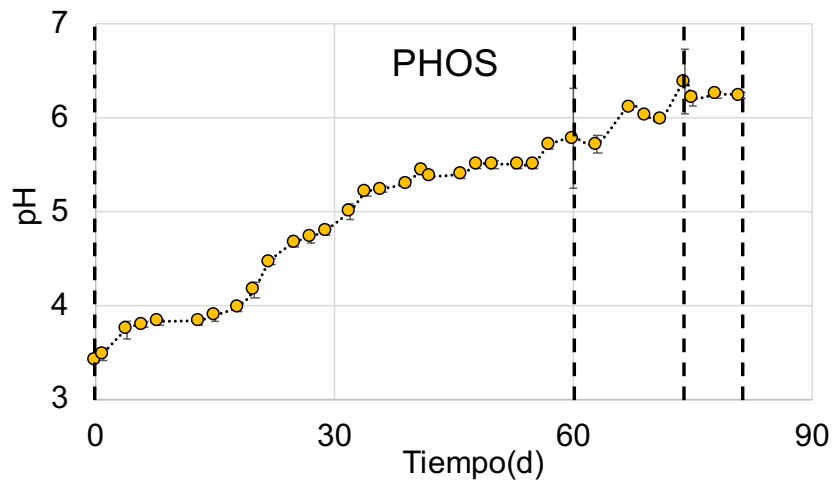
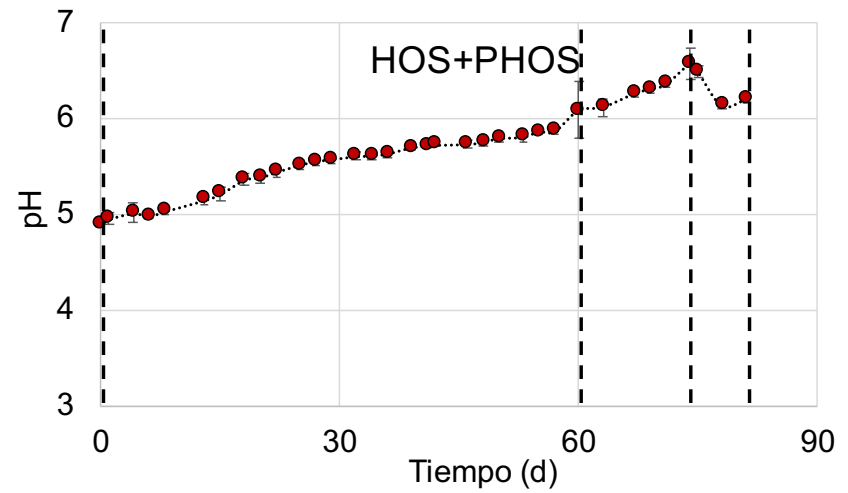
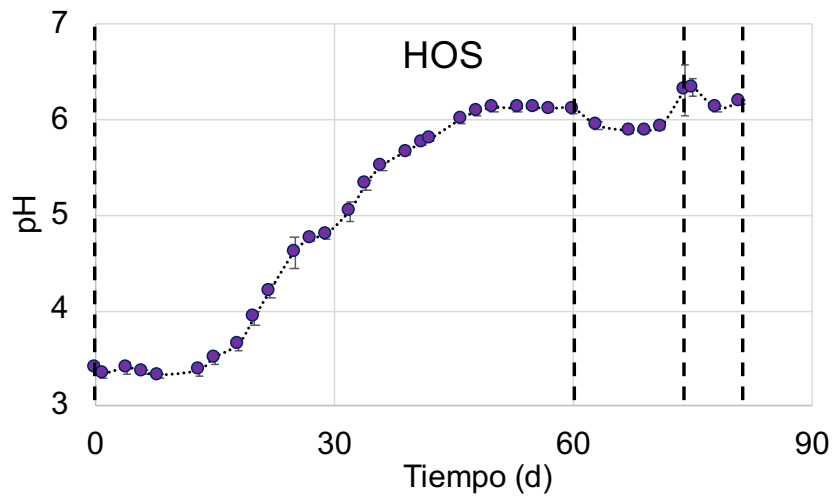


Figura 17. Variación temporal de pH en función del tiempo en reactores experimentales

Las reducciones en los valores de Eh a medida que avanzaban los experimentos estaban relacionadas con la secuencia en la que ocurrían los procesos de mineralización de la materia orgánica. Pueden explicarse por los procesos de aceptación de electrones en los que se agotan los aceptores de electrones energéticamente más favorables, y luego sigue el siguiente proceso más favorable (Grundl et al., 2011). Esta secuencia de intercambio de electrones implica una reducción del Eh del sistema.

Los valores de pH variaron entre 4.7 y 6.3. En este intervalo no se espera que se limiten los procesos de respiración que oxidan a la materia orgánica a CO₂. Sin embargo, valores de pH superiores a 6 pueden disminuir el crecimiento de organismos metanogénicos (Malyan et al., 2022). Los aumentos del pH en función del tiempo, están relacionados con la mineralización de la materia orgánica, donde los microorganismos acoplan protones para formar diferenciales electroquímicos que permiten movimientos de electrones entre la materia orgánica y los aceptores como el manganeso oxidado, el nitrógeno y el hierro (Burgin et al., 2011).

Generación de Gases de Carbono con Efecto Invernadero

Durante el experimento se observó que los GCEI generados pueden disolverse en la fase acuosa, en la que el CO₂ participa en el sistema de carbonatos o liberarse como gases. Los GCEI emitidos variaron entre 782 ± 39 y 1.262 ± 63 mmol m⁻² (Figura 18) y se observó el siguiente orden de emisión: CONTROL > HOS > HOS + PHOS > PHOS. El CO₂ representó el $90 \pm 5\%$ y CH₄, $10 \pm 5\%$ de los gases emitidos.

En todos los reactores con aplicación de métodos de control de eutroficación, las emisiones de CO₂ y CH₄ fueron inferiores a las del reactor CONTROL en el que no se aplicó ningún tratamiento. Las emisiones totales de gases de efecto invernadero (GCEI) en función del tiempo mostraron un aumento entre cada evento de aplicación de gas y nutrientes, como se puede observar en la Figura 18. Al realizar un análisis individual, se observó un orden de generación de: CONTROL > HOS > HOS + PHOS > PHOS.

La tasa promedio de generación de GCEI en el reactor CONTROL fue de 15.6 ± 0.2 mmol m⁻² d⁻¹, con una variación entre 8.1 a 72.9 mmol m⁻² d⁻¹ entre los eventos de aplicación de gas y nutrientes. La aplicación de métodos de control de la eutroficación provocó tasas promedio de generación de GCEI de 12.8 mmol m⁻² d⁻¹ para HOS; 11.0 para HOS + PHOS y 9.7 mmol m⁻² d⁻¹ para PHOS con una desviación estándar promedio de ± 1.2 mmol m⁻² d⁻¹, las velocidades de generación se presentan en Figura 19.

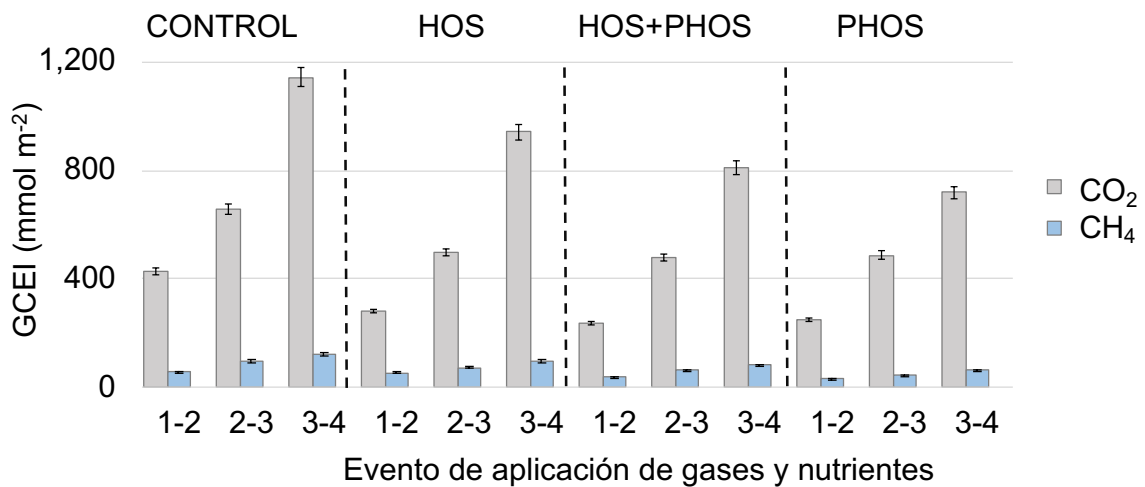


Figura 18. Emisiones de GCEI en reactores experimentales en función de los eventos de aplicación de gases y nutrientes.

[COT] = 11,302 mmol m⁻²; I = 2.6 mmol L⁻¹; T = 28.2 ± 1.5 °C; pH y Eh (Tabla 15)

Estos resultados experimentales fueron validados con resultados de observaciones de campo informados por Carnero-Bravo et al. (2015) a partir del cual se calculó una tasa de reducción promedio de C orgánico en sedimento de 19.5 mmol m⁻² d⁻¹ durante un período de tres meses. Este valor es aproximadamente un 20 % más alto y, por lo tanto, concuerda bien con la tasa promedio de generación de GCEI de 15.6 ± 0.2 mmol m⁻² d⁻¹ obtenida para el reactor CONTROL que contenía una capa de sedimento de 12 cm con materia orgánica que había sido parcialmente mineralizado. Además, nuestros resultados están dentro de las tasas de emisión de GCEI reportadas para lagos eutroficados con estratificación térmica.

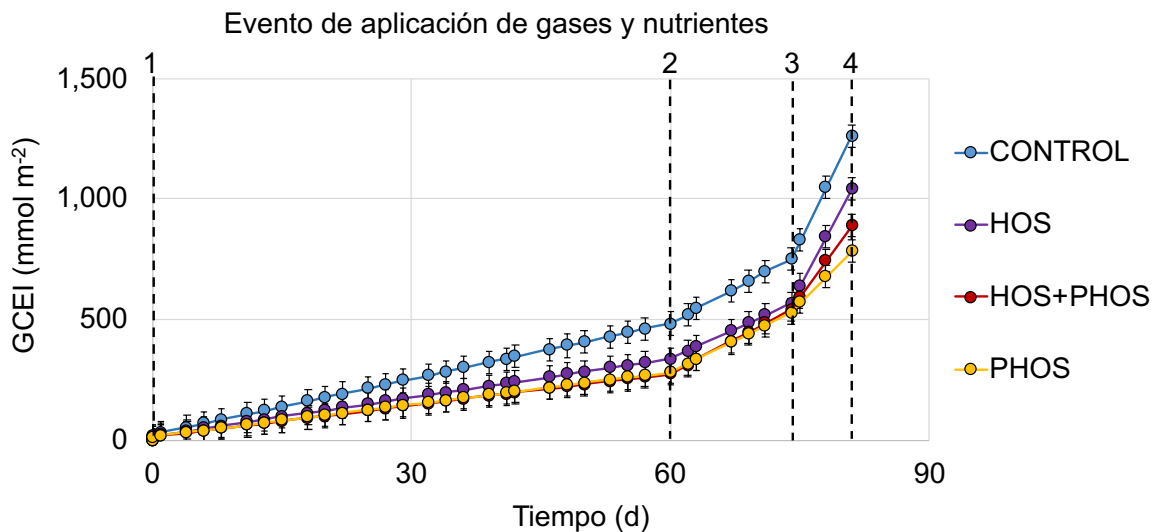


Figura 19. Emisión de GCEI en reactores experimentales

[COT] = 11,302 mmol m⁻²; I = 2.6 mmol L⁻¹; T = 28.2 ± 1.5 °C; pH y Eh (Tabla 15)

Al considerar el potencial de calentamiento global del CH₄ a 100 años (Myhre et al., 2013), para expresar la emisión de CH₄ en CO₂ equivalente (GWP₁₀₀ =30), se observa que la generación de CH₄ tiene un efecto tres veces mayor a la generación de CO₂ aunque esta correspondía en promedio al 90% de los GCEI emitidos en cada reactor (Tabla 16).

Tabla 16. Emisión de GCEI expresado como CO₂ equivalente (mmol m⁻²)

Reactor	CO ₂ emitido	CH ₄ emitido	CO ₂ eq
CONTROL	1,142	120	4,742
HOS	943	97	3,853
HOS+PHOS	808	82	3,268
PHOS	718	64	2,638

Procesos de mineralización de materia orgánica

A través de los resultados sobre el CH₄ emitido y los cambios en los componentes acuosos (Tabla 17), se determinaron las magnitudes de las reacciones de mineralización (Tabla 1) y se compararon con las emisiones medidas de CO₂ de las reacciones de mineralización distintas de la metanogénesis. Este análisis permitió contabilizar el 90 ± 5% del CO₂ generado y el 10% restante se atribuyó a la mineralización por respiración aerobia (Figura 20).

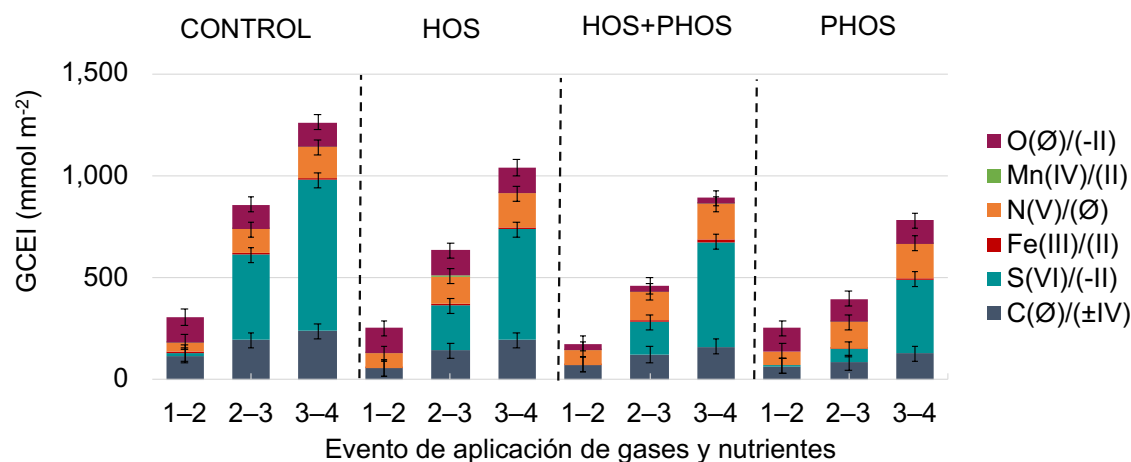


Figura 20. Variación temporal de los procesos de mineralización de materia orgánica en sedimento

[COT] = 11,302 mmol m⁻²; I = 2.6 mmol L⁻¹; T = 28.2 ± 1.5 °C; pH y Eh (Tabla 15)

Tabla 17. Compuestos disueltos en reactores experimentales. Volumen de agua = 4,8 L. Área del reactor = 0.0269 m²

Reactor	Tiempo	TOC	Alc	PO ₄ ³⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	N ₂	SO ₄ ²⁻	S ²⁻	Fe(T)	Fe(III)	Fe(II)	Mn(II)
	(d)	mmol m ⁻²											
CONTROL	0	10	108	0.07	15.4	14.1	0	123	<0.06	7.049	0.065	6.984	1.78
	60	75	152	0.23	0.51	11.2	73.2	637	0.06	1.072	0.520	0.552	0.71
	74	152	175	0.24	0.25	24.6	26.1	279	0.07	0.585	0.032	0.552	0.60
	81	155	234	1.18	0.25	19.5	6.3	0	0.65	4.467	<0.001	4.467	0.45
HOS	0	10	78	0.08	30.6	17.9	0	58	<0.06	0.474	0.058	0.416	1.68
	60	114	138	1.67	0.51	13.9	81.3	491	0.09	11.50	<0.001	11.50	8.58
	74	179	204	0.11	0.25	21.1	13.9	299	0.11	0.780	0.065	0.715	0.66
	81	183	245	5.07	0.25	12.3	0	16	0.11	24.85	<0.001	24.85	2.58
HOS + PHOS	0	10	45	0.09	37.3	20.2	0	45	<0.06	1.754	0.578	1.176	1.24
	60	29	178	0.04	0.51	10.7	26.2	448	0.04	0.520	0.065	0.455	0.77
	74	165	197	0.08	2.55	18.1	32.4	309	0.20	31.25	<0.001	31.25	2.82
	81	196	238	0.11	0.25	18.6	5.1	0.0	0.07	26.31	<0.001	26.31	2.80
PHOS	0	10	37	0.07	34.5	21.0	0	55	<0.06	0.510	0.094	0.416	1.10
	60	32	138	0.02	0.51	16.0	8.2	318	0.06	0.520	0.097	0.422	0.77
	74	121	230	0.02	6.37	24.1	10.2	263	0.01	6.205	0.162	6.042	1.09
	81	156	245	0.23	0.25	25.6	0	0.0	0.49	8.527	<0.001	8.527	1.23

Alc: Alcalinidad

Las vías de mineralización que generaron GCEI fueron principalmente aquellas en las que solo se emitió CO_2 y en las que los microorganismos reducen los compuestos de NO_3^- y SO_4^{2-} . La disponibilidad de estos compuestos, junto con el suministro de O_2 y nutrientes, controló la secuencia metabólica responsable de la generación de CO_2 y limitó la metanogénesis. La disponibilidad de aceptores de electrones como el O_2 , NO_3^- y el SO_4^{2-} competirán o inhibirán la formación de CH_4 (Bastviken, 2009)

El COT disuelto y la alcalinidad aumentaron con el tiempo, a medida que los Eh disminuyeron con los eventos de aplicación de gas y nutrientes. También se observó aumento en las formas reducidas de Mn, N, Fe y S debido a la mineralización de materia orgánica en sedimento, mientras que las concentraciones de compuestos oxidados disminuyeron. Las cantidades de PO_4^{3-} aumentaron en los reactores HOS y CONTROL a medida que Eh disminuyó, debido a la resuspensión del P del sedimento como resultado de procesos de mineralización (Søndergaard et al., 2003) y disolución reductiva de los sustratos adsorbentes (Márquez-Pacheco et al., 2013). En los reactores PHOS y HOS+PHOS, el P liberado durante la mineralización fue inmovilizado por el adsorbente selectivo.

En cuanto a los procesos de mineralización, la respiración aerobia, la desnitrificación y la metanogénesis fueron las reacciones dominantes al inicio del experimento en todos los reactores. Después del segundo y tercer evento de aplicación de gas y nutrientes, la reducción de sulfato se convirtió en la principal reacción de mineralización, mientras que la desnitrificación y la metanogénesis continuaron contribuyendo a la generación de GCEI, aunque menos que la reducción de sulfato. Las reacciones de reducción de hierro y manganeso contribuyeron muy poco a la generación de GCEI.

La aplicación de métodos de control de la eutrofización redujo entre un 20 y un 40% la generación de GCEI. En los reactores HOS y HOS + PHOS esta reducción es consecuencia de la disminución del metabolismo microbiano, donde las aplicaciones de $\text{O}_2(\text{g})$ redujeron la asimilación de sulfato por parte de los microorganismos y con ello el proceso de reducción de sulfato. Además, en los reactores PHOS y HOS + PHOS, el PO_4^{3-} se unió al adsorbente selectivo aplicado, lo que limitó el metabolismo de los microorganismos heterótrofos, ya que estos no pueden almacenar fosfato, lo que resultó en tasas de respiración más bajas (Elser et al., 2016).

A pesar de los cambios de condiciones óxicas a subóxicas y anóxicas en los reactores experimentales, la relación $\text{CO}_2:\text{CH}_4$ de 90:10 se mantuvo constante. Esto probablemente se deba a la mineralización por metanogénesis y la liberación de GCEI generado a partir de sedimentos anóxicos, incluso en condiciones óxicas y subóxicas.

6.3. Comparación de resultados para otro cuerpo de agua

La metodología para determinar la generación de GCEI, los procesos de mineralización y efecto del control de la eutrofización en la presa Valle de Bravo se comparó con los resultados de un experimento de incubación de agua y sedimento de la presa Endhó. Ambos cuerpos de agua reciben escurrimientos urbanos, y de agua residual de origen agropecuario lo que han llevado al enriquecimiento y acumulación de materia orgánica. La presa Endhó se ubica en la cuenca del río Tula, estado de Hidalgo. Esta presa se construyó para almacenar agua de escurrimiento y control de inundaciones, pero con el crecimiento desmedido en la Zona Metropolitana del Valle de México, las aguas residuales se descargan al río Tula. Actualmente, una parte de esta agua residual es tratada en la PTAR de Atotonilco, mientras que otra parte es vertida sin tratamiento al río Tula y es almacenada en presa Endhó.

La acumulación de nutrientes ha generado el crecimiento de biomasa, que combinado con la carga externa de materia orgánica que transportan sus afluentes aportan cerca de 100,000 t año⁻¹ de materia orgánica al cuerpo de agua (CAME e IMTA, 2021). En comparación con la presa Valle de Bravo, la presa Endhó recibe 20 veces más carga de materia orgánica, en un área similar. Además, que la mayor cantidad de esta materia orgánica ingresa por fuentes puntuales de origen municipal e industrial (CAME e IMTA, 2021). Otras diferencias entre estos cuerpos de agua se presentan en la Tabla 18.

Tabla 18. Comparación de los cuerpos de agua

Descripción	Presa Valle Bravo	Presa Endhó
Área de cuenca (km ²)	531	2,038
Área (km ²)	18	14
Profundidad máxima (m)	30	23
Volumen promedio (Mm ³)	300	122
Usos de agua	Abastecimiento de agua potable y recreación	Riego agrícola
Origen de contaminación	Escurrimientos urbanos y de origen pecuario	Agua residual originada en CDMX y VMX
Estado trófico	Eutrófico	Hipereutrófico

Descripción	Presa Valle Bravo	Presa Endhó
Carga externa de C (t año ⁻¹)	1,224	24,750
Carga interna de C (t año ⁻¹)	3,749	10,154

a) Descripción del experimento

En el experimento, se utilizó una muestra combinada de agua y sedimento de la presa Endhó. El agua se obtuvo de la superficie de la presa, mientras que el sedimento se obtuvo de la zona más profunda. La cantidad de agua y sedimento utilizada se detalla en la Tabla 18. Para realizar el experimento se siguió la estructura metodológica presentada en (Sandoval-Chacón y Hansen, 2022).

Se utilizaron cuatro reactores en donde se aplicaron los siguientes métodos para el control de la eutroficación a) HOS, b) PHOS, c) HOS+PHOS, además de un reactor sin tratamiento: d) CONTROL. Durante el experimento se aplicaron 20 mL de N₂/O₂(g) por 20 min, además de nutrientes (N y P) proporcional a la carga externa determinada por CAME e IMTA (2021). Las frecuencias de aplicación de N₂/O₂(g) y de nutrientes se muestran en (Tabla 19). Se tomaron muestras de agua, previo a los eventos de suministro de N₂/O₂(g), las cuales se caracterizaron mediante los métodos descritos en (Tabla 2).

Tabla 19. Comparación de experimentos de incubación de agua y sedimento

Parámetro	Valle de Bravo	Endhó
Volumen de agua (L)	5,7	5,9
COT en agua (mg L ⁻¹)	1.7	34.2
Sedimento seco (g)	95	39
Carbono orgánico en sedimento (%)	6.2	10.0
Aplicación de N ₂ /O ₂ y Suministro de nutrientes (día)	0, 60, 74 y 81	0, 7, 14, 22, 29, 64 y 91

b) Comparación de resultados

Durante el experimento de incubación de agua y sedimento de la presa Endhó, se observó que los GCEI emitidos de los reactores, variaron entre 1,418 y 2,289 mmol m^{-2} , y se observó el siguiente orden de emisión: PHOS > CONTROL > HOS + PHOS > HOS. El CO_2 representó el $65 \pm 14\%$ y CH_4 , $35 \pm 14\%$ de los gases emitidos. En comparación con el experimento con agua y sedimento de la presa Valle de Bravo, donde las emisiones fueron menores entre 500 a 1,500 mmol m^{-2} , como se presenta en (Tabla 20).

Tabla 20. Comparación de generación de GCEI (mmol m^{-2}) entre experimentos

Reactor	Endhó	Valle de Bravo
CONTROL	2,289	1,418
HOS	1,468	1,168
HOS+PHOS	1,931	1,000
PHOS	2,599	879

En el experimento con muestras de Endhó, se observó que los métodos de control de la eutroficación no redujeron las emisiones como se presentó en la incubación con muestras de Valle de. En los reactores con muestras de Endhó la aplicación de $\text{O}_2(\text{g})$ redujo la emisión de GCEI, en específico la generación de CH_4 , mientras que en los reactores en los que se suministró $\text{N}_2(\text{g})$ las emisiones fueron mayores en $1,000 \pm 583 \text{ mmol m}^{-2}$ de CH_4 .

En cuanto la generación de CO_2 se observaron valores entre 973 y 1,593 mmol m^{-2} , para un valor promedio de $1,322 \pm 273 \text{ mmol m}^{-2}$. La generación de CO_2 fue mayor en el reactor HOS+PHOS, seguido de los reactores con suministro de $\text{N}_2(\text{g})$ (CONTROL y PHOS). En la Figura 21 se presenta la comparación en la cantidad de CO_2 y CH_4 que emitieron los reactores en cada uno de los experimentos.

Se observaron diferencias en las condiciones redox de los experimentos. En el experimento con muestras de Endhó, las condiciones promedio del Eh fueron de $-360 \pm 90 \text{ mV}$, mientras que el experimento con muestras de Valle de Bravo el promedio fue $-299 \pm 110 \text{ mV}$. Las condiciones promedio de redox en el experimento con muestras de Endhó, se ubican dentro del rango donde predominan los procesos de fermentación y oxidación de materia orgánica anóxicas.

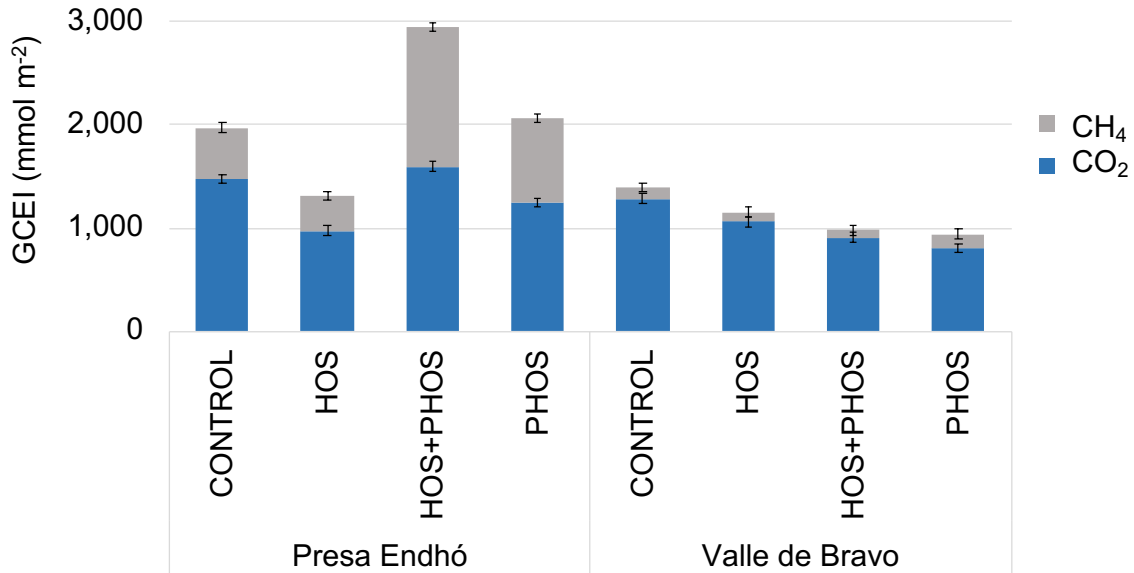


Figura 21. Comparación de generación de GCEI en experimentos de respirometría

Al igual que en el experimento con muestra de Valle de Bravo, las aplicaciones de O₂/N₂(g) incrementaron los valores de Eh. Estos incrementos fueron por periodos de aproximadamente 72 horas. Aunque durante la mayor parte del tiempo las condiciones redox fueron de valores cercanos a -350 mV, el suministro de O₂(g) en los reactores HOS y HOS+PHOS, incrementó el Eh hasta en +100 mV, mientras que el suministro de N₂(g), los incrementos no fueron -100 mV en el reactor CONTROL y hasta 0 mV en PHOS.

En cuanto al pH, en todos los reactores se presentó una disminución con respecto al valor inicial de 7.2. Posteriormente, los valores se mantuvieron constante en los reactores HOS+PHOS y HOS con valores promedio de 6.7 ± 0.1 . En los reactores PHOS y CONTROL se presentaron algunas fluctuaciones entre 6.5 y 7.0, aunque se mantuvieron en 6.9 ± 0.1 . La determinación de las reacciones de mineralización muestra que en el agua y sedimento de la presa Endhó, el principal proceso es la metanogénesis la cual aportó entre el 50 y 95% del total de GCEI, seguido por la sulfato reducción y en menor cantidad la desnitrificación y la degradación con oxígeno. La cantidad de GCEI generado y los procesos se presenta en (Figura 22).

Se observa que las condiciones redox durante el experimento se mantuvieron en -400 mV, con incrementos durante los suministros de N₂/O₂(g) principalmente en los reactores HOS y HOS+PHOS, en los cuales el Eh se incrementó hasta 100 mV. Las condiciones predominantemente anóxicas condujeron a que el proceso de metanogénesis fuera el predominante. El suministro de O₂(g) y el cambio en las condiciones favorecieron que se llevaran a cabo otro tipo de metabolismo, que en

este caso fue la sulfato reducción y en menor medida la desnitrificación, que fueron los procesos predominantes en el experimento con agua y sedimento de Valle de Bravo.

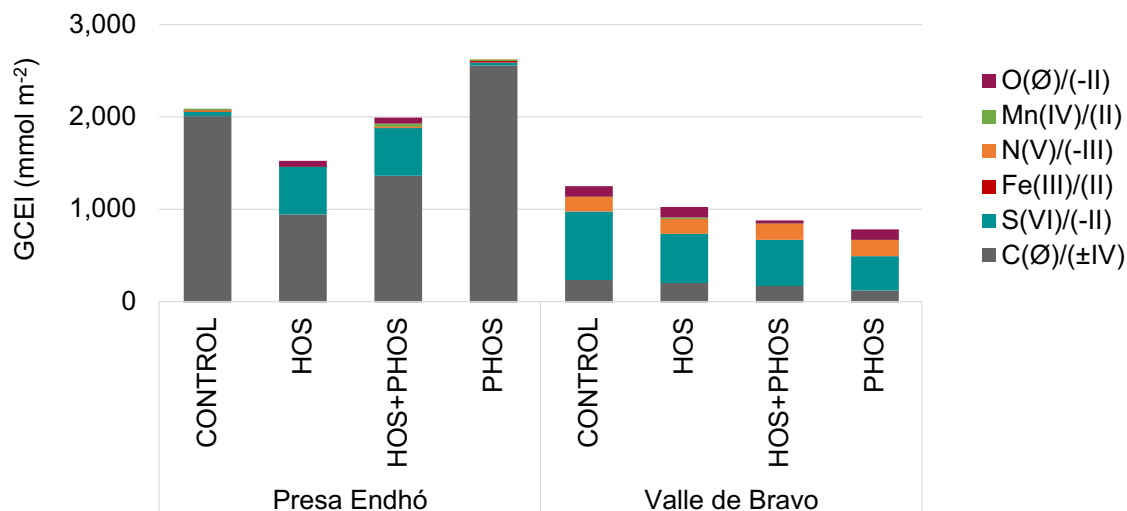


Figura 22. Comparación de reacciones de mineralización de materia orgánica en experimentos de respirometría

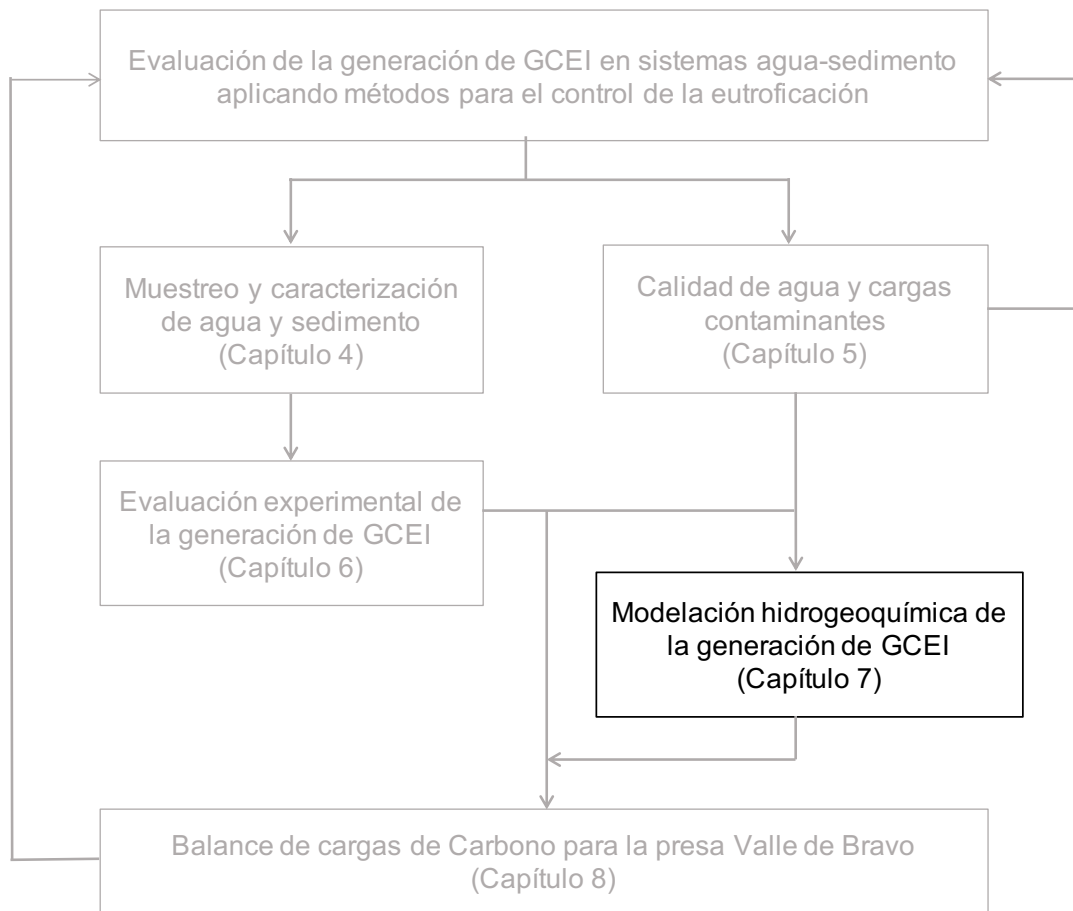
El adsorbente selectivo de fósforo, no mostró disminuir los procesos de generación de GCEI en los reactores con agua y sedimento de la presa Endhó, por lo contrario corresponden a los reactores en los cuales fue mayor la degradación de materia orgánica. Se continúa investigando las diferencias en la asimilación de fósforo por las bacterias que metabolizan el C orgánico y generan CH₄ para determinar porque la aplicación de los métodos de control de la eutroficación, no afectaron la metanogénesis.

7. Modelación hidrogeoquímica de la generación de GCEI

En este capítulo se describe el desarrollo del modelo hidrogeoquímico de mineralización de carbono con el que se validaron las velocidades y reacciones que originaron los GCEI. La modelación se realizó con el código PhreeqC v 3.7.3, resultados experimentales del monitoreo de iones sensibles al redox y emisiones de GCEI en todos los reactores experimentales. Posteriormente, se aplicó el modelo para simular la generación de GCEI para las condiciones promedio para el periodo de mezcla y estratificación térmica determinadas en el capítulo 5 y como los métodos para el control de la eutroficación afecta la formación de GCEI.

Puntos destacados:

- Con la modelación se verificaron los principales procesos de generación de GCEI fueron sulfato-reducción y desnitrificación.
- El modelo sobrestimó la reacción de degradación aerobia y subestimó la metanogénesis.
- La aplicación a las condiciones del cuerpo de agua, muestra que la formación de metano ocurre en el periodo de estratificación térmica



7.1. Metodología de modelación hidrogeoquímica

Para desarrollar el modelo se realizó una revisión de códigos disponibles que describieran los procesos de mineralización de materia orgánica (MO) en sedimentos. Se encontró que los códigos se basan en las fracciones de MO, que corresponden a las cantidades de MO lábil o la proporción de moléculas que se agrupan en las categorías de azúcares, celulosa, hemicelulosa y ligninas (Parton, 1996; Coleman and Jenkinson, 1996; Liski et al., 2005).

Otros códigos se basan en las reacciones cinéticas o termodinámicas de degradación de MO, considerando principalmente reacciones con oxígeno, aceptores de electrones como nitrato, sulfato y la metanogénesis entre otros (Boudreau, 1996; Parkhurst and Appelo, 2013; Munhoven, 2021).

Se analizaron las bases de datos y se identificó que PhreeqC.dat, T-H.dat, WaterQ.dat y LLNL.dat incluyen un modelo cinético de degradación de MO en sedimento basado en las reacciones en las que el oxígeno, nitrato y sulfato son utilizados como aceptores de electrones. Estos aceptores fueron los que se identificaron de manera experimental como los que participaron en los procesos de degradación de MO.

De las bases de datos revisadas se descartó PhreeqC debido a que no contaban con el par redox N(V)/(-III). Se realizaron pruebas con el código PhreeqC empleando cada una de las bases de datos T-H, WaterQ y LLNL, encontrando mejor descripción de los resultados experimentales con LLNL.dat, desarrollada por Johnson et al. (2000). Las constantes de degradación de materia orgánica en esta base de datos se presentan en la (Tabla 21).

Tabla 21. Constante cinética en proceso degradación de materia orgánica

	Reacción	Constante (s ⁻¹)
O(Ø)/(-II)	rate = k_O ₂ * mO ₂ / (2.94e ⁻⁴ + mO ₂)	1.57x10 ⁻⁹
N(V)/(-III)	rate = rate + k_NO ₃ * mNO ₃ ⁻ / (1.55e ⁻⁴ + mNO ₃ ⁻)	1.67x10 ⁻¹¹
S(VI)/(-II)	rate = rate + k_SO ₄ * mSO ₄ ²⁻ / (1.e ⁻⁴ + mSO ₄ ²⁻)	1.00x10 ⁻¹³

Se elaboró un modelo conceptual a partir del cual se determinan las reacciones de mineralización de materia orgánica, en una fase acuosa formada por la concentración de iones mayores (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, y Cl⁻), compuestos sensibles al redox (NO₃⁻, NH₄⁺, SO₄²⁻, S²⁻ y O₂), nutrientes (P), metales Fe y Mn, así como pH, temperatura, Eh(mV) y HCO₃⁻. Además, al modelo se le agregó la fórmula de materia orgánica, que incluyera nitrógeno y fósforo dentro de la molécula para ser expresada como “(CH₂O)(NH₃)_{0.06}(PO₄³⁻)_{0.009}”.

La modelación se realizó para cada uno de los reactores experimentales (CONTROL, HOS, HOS+PHOS y PHOS). Además, se consideró cada uno de los eventos de suministro nutrientes y aplicación de gases (0 - 60, 60 - 74 y 74 - 81 días). Se utilizaron la caracterización inicial del agua para el día cero en todos los reactores (Tabla 4). La programación se detalla en (Anexo IV).

Para los días 60 y 74 se utilizaron los resultados de las caracterizaciones obtenidas para estos periodos (Tabla 17), incorporando a la modelación el suministro de $O_2/N_2(g)$ y las cantidades de N y P que se realizaron para en cada reactor, cantidades que se presentan en la (Tabla 22). Basado en los resultados de generación de CO_2 y CH_4 , se calcularon la cantidad de materia orgánica que se mineralizó entre los 0-60 d, 60-74d y 74 a 81d (Tabla 23).

Tabla 22. Oxígeno y nutrientes suministrados en los reactores experimentales

Reactor	$O_2(g)$ (mmol)			$N-NO_3^-$ (mmol)			$P-PO_4^{3-}$ (mmol)		
	0	60	74	0	60	74	0	60	74
CONTROL	NS	NS	NS	NS	2.6	1.3	NS	0.1	0.05
HOS	17.6	17.6	17.6	NS	2.6	1.3	NS	0.1	0.05
HOS+PHOS	17.6	17.6	17.6	NS	2.6	1.3	NS	0.1	0.05
PHOS	NS	NS	NS	NS	2.6	1.3	NS	0.1	0.05

NS: No fue suministrado

Tabla 23. Materia orgánica degradada durante el periodo experimental (mol)

Reactor	Tiempo (días)		
	0 – 60	60 – 74	74 – 81
CONTROL	0.010	0.007	0.010
HOS	0.007	0.005	0.009
HOS + PHOS	0.006	0.004	0.006
PHOS	0.006	0.004	0.004

7.2. Resultados y discusión de la modelación

La modelación permitió describir la degradación de materia orgánica. Se describió las velocidades de mineralización de MO y se verificaron los procesos de generación de los GCEI obtenidos experimentalmente. La comparación entre los resultados experimentales y la modelación hidrogeoquímica se presenta en la Figura 23. Se observa que los resultados de la modelación fueron ligeramente superiores a los de gases determinados durante el experimento. Los valores modelados fueron mayores entre un $3 \pm 2\%$, lo que equivale a $30 \pm 25 \text{ mmol m}^{-2}$, valores menores a la incertidumbre del experimento (94 mmol m^{-2}).

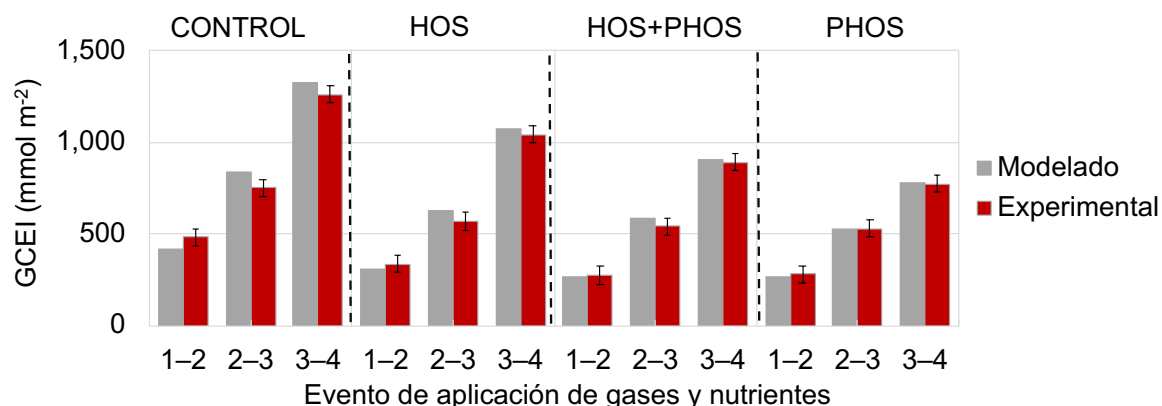


Figura 23. Comparación entre las emisiones de GCEI obtenidas experimentalmente y mediante modelación hidrogeoquímica

Se presentó una diferencia entre el total de GCEI modeladas y determinados experimentalmente menor al 5%. Las diferencias observadas en las magnitudes modeladas de CO_2 y CH_4 , mostrando una sobreestimación en las magnitudes de CO_2 generado. La sobreestimación se presentó en la modelación de los reactores HOS, HOS+PHOS y PHOS. La comparación con los resultados experimentales mostró que la sobreestimación fue de $65 \pm 18 \text{ mmol m}^{-2}$, equivalente al $8 \pm 2\%$ del total de CO_2 generado. En el caso del reactor CONTROL la modelación presentó 11 mmol m^{-2} menos de CO_2 , equivalente a 1% de los resultados experimentales.

En cuanto al CH_4 , las modelaciones para los reactores HOS, HOS+PHOS y PHOS subestimaron la generación de este gas. La subestimación fue de $35 \pm 17 \text{ mmol m}^{-2}$ equivalente al $8 \pm 2\%$ del total de GCEI generados. En el caso del reactor CONTROL se presentó el caso contrario, pues se sobre estimaron la generación de 20 mmol m^{-2} equivalente a 1% de los resultados experimentales. Pese a las diferentes entre las magnitudes estimadas de CO_2 y CH_4 , el proceso modelación mostró al igual que el experimental que las reacciones que generan CO_2 fueron las que predominaron en el periodo evaluado y bajo la condiciones experimentales.

Se realizó una comparación en las velocidades de generación, encontrando que las tasas de producción de GCEI no superaron el 5% con respecto a los valores experimentales (Figura 24), siendo mayores las velocidades en la modelación. Al analizar el error experimental (94 mmol m^{-2}), se observa que los valores modelados no superan la incertidumbre experimental, por lo que modelación describió satisfactoriamente la producción de GCEI en los reactores experimentales; únicamente en el reactor CONTROL los valores modelados fueron similares a la incertidumbre experimental.

A partir de los resultados de las modelaciones para cada reactor, se analizó la relación entre las cantidades de iones oxidados y reducidos que participaron en el proceso de mineralización y generación de GCEI. El modelo se basó en las reacciones de respiración aerobia, desnitrificación, sulfato reducción y metanogénesis, reacciones para las cuales la base de datos LLNL tiene constantes cinéticas (Parkhurst and Appelo, 2013).

En el caso de la modelación los reactores HOS y HOS+PHOS, la reacción con oxígeno fue sobreestimada en un 10% en comparación con lo determinado experimentalmente. Caso contrario en los reactores CONTROL y PHOS, donde la modelación estimó una menor cantidad de CO_2 formado por la degradación aerobia.

Para los reactores HOS, HOS+PHOS y PHOS, la modelación desfavoreció la formación de CH_4 , debido a que la modelación en ausencia de los aceptores estima la formación de GCEI por metanogénesis. En CONTROL por el contrario estimó una mayor generación de CH_4 . En todos los reactores las reacciones predominantes fueron sulfato-reducción y desnitrificación manteniendo proporciones semejantes en la formación de CO_2 entre los resultados obtenidos experimentalmente y mediante modelación.

La comparación entre los procesos identificados por la modelación y los obtenidos experimentalmente se presenta en (Figura 25). A través de la modelación, se pudo verificar los procesos que generan los GCEI. Se determinó que para los reactores HOS, HOS+PHOS y PHOS se sobreestimó las emisiones de GCEI, debido a la reacción con oxígeno. Por otro lado, para el reactor CONTROL se observó la sobreestimación de las emisiones de GCEI, causado por la reacción de metanogénesis.

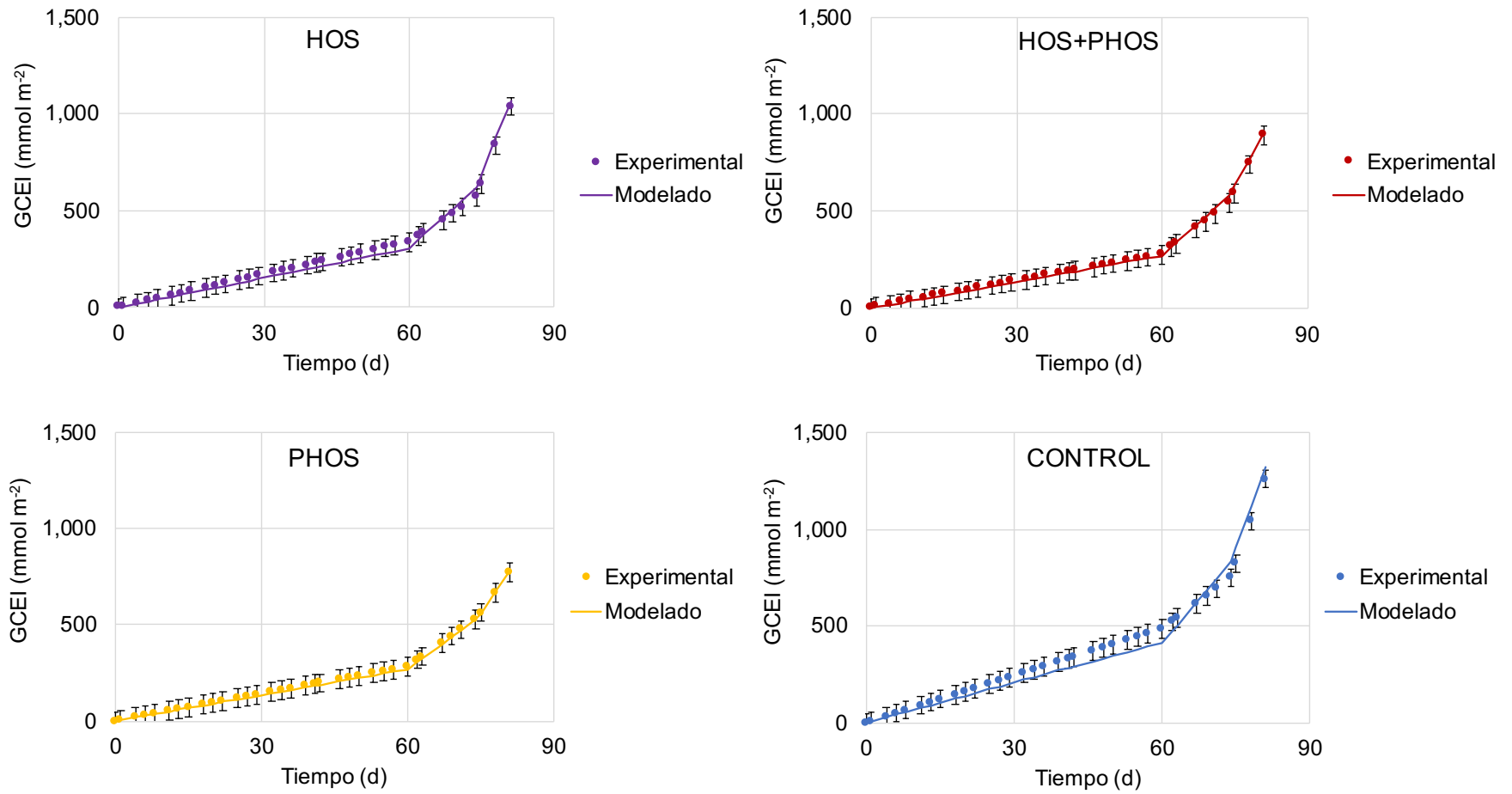


Figura 24. Comparación entre la emisión de GCEI modelados y resultados experimentales

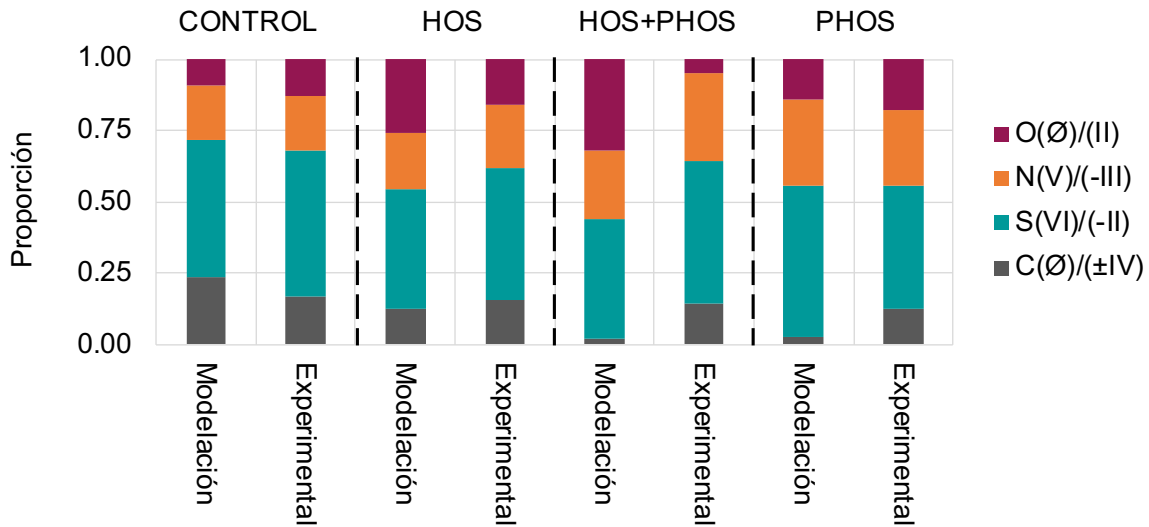


Figura 25. Comparación entre las reacciones de generación de modelados y experimentales

7.3. Aplicación para el cuerpo de agua

Con el modelo desarrollado, se realizó una estimación de cuánto puede generarse de GCEI desde el sedimento de la presa Valle de Bravo bajo sus condiciones promedio de calidad de agua al fondo de la presa. Para esta estimación, se consideró la tasa de mineralización determinada con el análisis de cuatro núcleos de sedimento (CONAGUA e IMTA, 2010; Carnero-Bravo et al., 2015). La mineralización anual se calculó en 2,481 tC.

La calidad de agua se obtuvo de la base de datos de parámetros de calidad de agua (Tabla 8). Se calculó un promedio ponderado para la concentración de NO_3^- , NH_4^+ , SO_4^{2-} , S^{2-} , Fe, Mn y P total, así como el OD, Eh pH y alcalinidad, considerando que la estratificación térmica se presenta por 7 meses (marzo a septiembre) y la mezcla por 5 meses (octubre a febrero). Para la composición de iones mayores se utilizó el resultado de la caracterización del agua de la presa (Tabla 4). La composición del agua utilizada para esta modelación que incluye los promedios ponderados se presenta en (Tabla 24).

Se utilizó la reacción de degradación de materia orgánica que se definió para la simulación de los reactores experimentales " $(\text{CH}_2\text{O})(\text{NH}_3)_{0.06}(\text{PO}_4^{3-})_{0.009}$ ", se calculó la cantidad de materia orgánica que reaccionaría en el área del reactor. Se utilizaron las constantes cinéticas descritas en (Tabla 21) y como periodo de modelación (cantidad de carbono orgánico que reacciona) se estableció un periodo de 24 horas.

Tabla 24. Promedios ponderados y aplicación del modelo al cuerpo de agua

Parámetro (mg L ⁻¹)	Valor	Parámetro (mg L ⁻¹)	Valor
pH*	7.7	Mn	0.1
pe**	0.3	NH ₄ ⁺	0.7
Alcalinidad	83.2	NO ₃ ⁻	2.5
Ca ²⁺	12.7	Na ⁺	8.6
Cl ⁻	3.9	O ₂	1.7
Fe	0.2	PO ₄ ³⁻	0.06
K ⁺	2.8	S ²⁻	0
Mg ²⁺	6.2	SO ₄ ²⁻	6.0

*-log [H⁺]; **pe =-log a_e.

El resultado de la modelación para la situación actual en la presa Valle de Bravo muestra que se genera principalmente CO₂ (83%) y el restante 17% es CH₄. Se estimó que para las condiciones promedio de calidad del agua la generación de GCEI es mayormente de CO₂, aunque el bajo contenido de OD y el utilización de compuestos oxidados por el metabolismo de los organismos degradados estaría formando condiciones reducidas donde se formaría CH₄.

Con el modelo se realizaron simulaciones del efecto que tendría la aplicación de métodos para control de la eutroficación sobre la generación de GCEI. Para eso se utilizó la composición del agua (promedio ponderado) que se presentó en la (Tabla 24). Para los escenarios de aplicación de oxígeno (HOS y HOS+PHOS), se consideró la saturación de OD en el agua. Para el caso de los escenarios de aplicación de adsorbente selectivo de P (PHOS y HOS+PHOS), se supuso una reducción del 70% del carbono autóctono, debido a la concentración de fósforo a nivel de estado mesotrófico, lo que reduce el C a mineralizarse en 1,372 t año⁻¹.

Con esta modelación se observó una reducción en la producción de CH₄. En el caso de los escenarios donde se suministró oxígeno (HOS y HOS+PHOS), la saturación de oxígeno lograría generar condiciones óxicas donde la materia orgánica se mineraliza generando únicamente CO₂. En el caso de los escenarios de limitación de P con adsorbente, genera mayormente CO₂, con un valor menor a 0.01% de CH₄, lo que hace suponer que la concentración de compuestos oxidados (FeOOH,

NO₃⁻ y SO₄²⁻) así como el poco oxígeno (menor a 2.0 mg L⁻¹) contribuye a mantener condiciones para metabolismos anaerobios, sin alcanzar la anoxia, por lo que favorece la generación de CO₂. Los resultados de la modelación para los escenarios de control de la eutroficación se presentan en (Tabla 25).

Los resultados de la modelación indican que la aplicación de métodos para el control de la eutroficación reduciría la generación de GCEI, principalmente por la reducción en los procesos de metanogénesis. Empleando el factor de potencial calórico para expresar el CH₄ como CO₂ equivalente (CO₂ e) se observa que los métodos para control de la eutroficación reducen 12,678 ± 640 t año⁻¹ de CO₂ eq. Las implicaciones del control de la eutroficación sobre la generación de GCEI, se discute con mayor profundidad en el capítulo 8.

Tabla 25. Estimación del efecto de los métodos para control de la eutroficación sobre la producción de GCEI en la presa Valle de Bravo

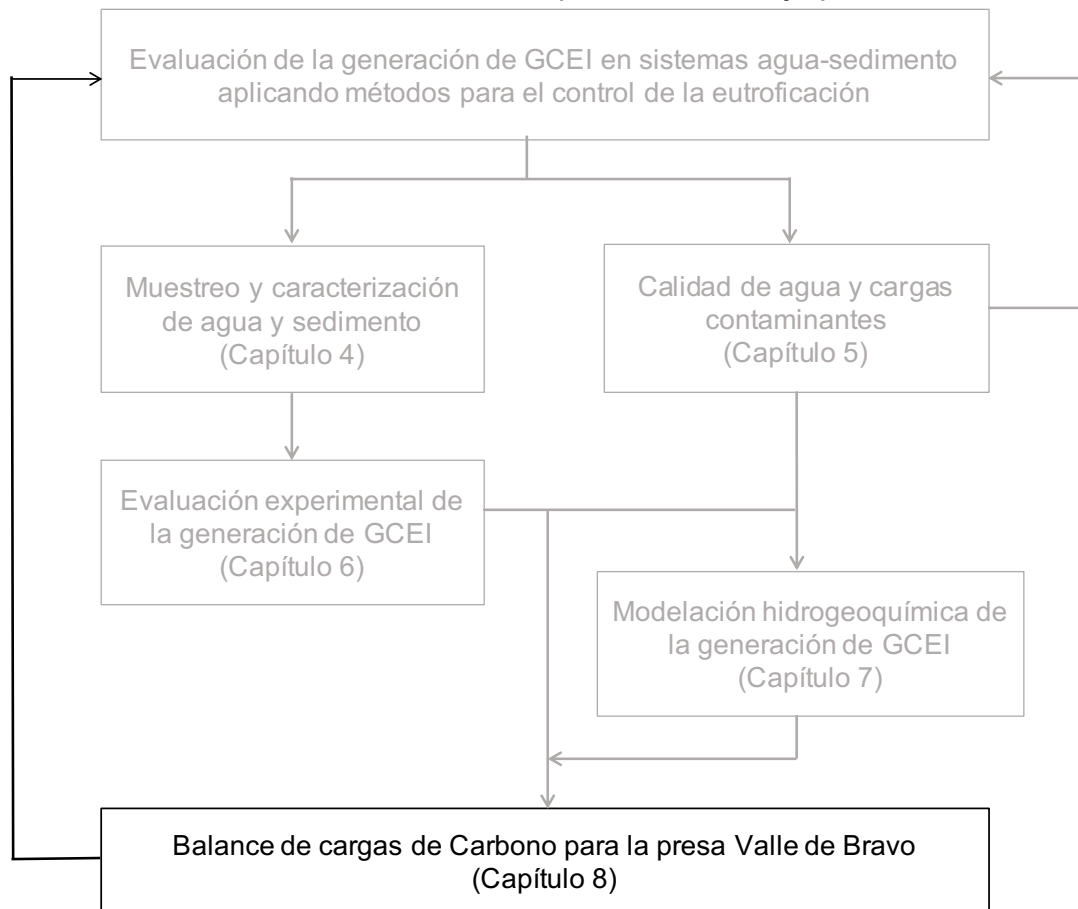
Escenario	GCEI (t año⁻¹)	CO₂ (%)	CH₄ (%)	CO₂ eq (t año⁻¹)
Situación actual	2,481	83	17	14,420
HOS	2,481	100	0	2,481
PHOS	1,372	100	>0.01	1,372
HOS+PHOS	1,372	100	0	1,372

8. Balance de cargas de carbono para la presa Valle de Bravo

Se describe el balance de cargas de carbono en materia orgánica (BC) para la presa Valle de Bravo considerando cargas externa, interna, acumulación, mineralización y de salida de carbono. Las cargas fueron determinadas en capítulos anteriores a partir de la recopilación y análisis estadístico de caudales y valores de calidad de agua y sedimento del embalse y sus principales afluentes (1992-2020), así como la modelación de variaciones en $\delta^{13}\text{C}$ en material suspendido, sedimento y algas, y análisis de resultados de datación de núcleos de sedimento. Con esta información se describió el balance de cargas de carbono (BC) para la presa Valle de Bravo (situación actual) y se simuló la generación de GCEI bajo los tres escenarios de saneamiento: HOS, PHOS, HOS+PHOS.

Puntos destacados

- Con BC se encontró que actualmente se almacena más C en sedimento de la presa Valle de Bravo del emitido como GCEI.
- Se confirma el resultado experimental de menor generación de GCEI al limitar la disponibilidad de P (PHOS y HOS+PHOS).
- La emisión de CO_2 equivalente disminuye en todos los escenarios de aplicación de métodos para control de la eutroficación, debido a la reducción de la producción de metano, descartando la hipótesis de trabajo para esta tesis.



8.1. Metodología para el desarrollo del balance de cargas de carbono

El balance de cargas de carbono en materia orgánica para el cuerpo de agua, se basa en la ecuación desarrollada por Hansen et al. (2017), la cual se modificó para incluir la formación de biomasa (materia orgánica autóctona o carga interna de carbono), las velocidades de mineralización de materia orgánica en agua y sedimento, así como la emisión de los GCEI (Figura 26).

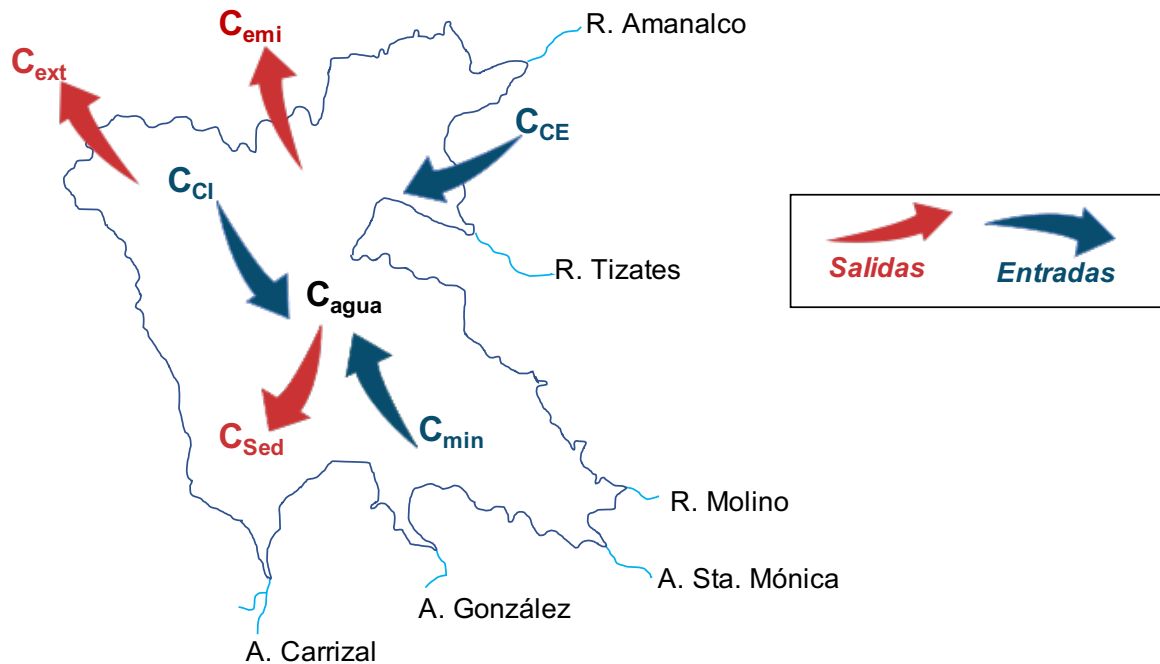
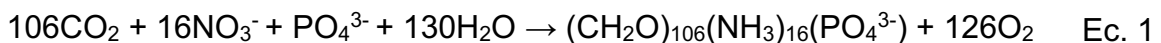


Figura 26. Modelo conceptual de cargas de carbono en materia orgánica para el cuerpo de agua

Las variables del modelo incluyen carbono alóctono o Carga Externa de carbono (C_{CE}), que corresponde a las entradas del nutriente a la presa por los diversos afluentes. La carga interna (C_{Cl}) producida por fotosíntesis (Ec. 1). La materia orgánica mineralizada en agua ($C_{min-agua}$) y sedimento ($C_{min-sed}$), que causa formación de GCEI.



Las salidas de carbono (C_{ext}) incluyen materia orgánica extraída en agua y biomasa, carbono sedimentado (C_{sed}) y emitido en forma de GCEI (C_{emi}). Otro parámetro es el carbono orgánico disuelto inicial (C_{agua}) y al finalizar cada año (C_{fin}). Este último se obtiene mediante la aplicación de la Ec. 2).

$$C_{fin} = C_{agua} + C_{CE} + C_{Cl} - C_{sed} + C_{(min-sed)} + C_{(min-agua)} - C_{ext} - C_{emi} \quad \text{Ec. 2}$$

Donde C representa carbono en materia orgánica:

C_{fin} :	Después de cada año
C_{agua} :	Disuelto en el agua de la presa
C_{CE} :	Carga externa
C_{CI} :	Carga interna
C_{sed} :	Sedimentado
$C_{(min-sed)}$:	Mineralizado en sedimento
$C_{(min-agua)}$:	Mineralizado en agua
C_{ext} :	Extraído para el sistema Cutzamala
C_{emi} :	Emitido como GCEI

8.2. Resultados de la aplicación del balance de cargas de carbono

Para desarrollar el balance de cargas de carbono, se obtuvieron y analizaron las cargas entrantes, salientes, la acumulación y mineralización en agua y sedimento. Se analizaron los resultados obtenidos de parámetros de calidad del agua, volumen promedio de almacenamiento de la presa, composición isotópica ($^{13}C/^{12}C$), disminución del contenido de C en núcleos de sedimento con datación, la respiración del agua-sedimento y la generación de gases de efecto invernadero (GCEI). El primer balance obtenido se realizó para determinar la situación actual de la presa Valle de Bravo y se utilizó la (Ec.2).

El C_{agua} se determinó a partir de la concentración promedio de DQO obtenida del análisis de la base de datos de parámetros de calidad del agua. El C se calculó al multiplicar peso atómico del C (12 g mol^{-1}) por la concentración de DQO y dividir el valor entre el peso molecular del oxígeno (32 g mol^{-1}) con lo que se obtuvo un valor promedio de $3.1 \pm 1.0 \text{ mg L}^{-1}$. Se analizaron los registros de almacenamiento de agua en la presa para el intervalo 2016 y 2022, los cuales mostraron que la presa Valle de Bravo tuvo una capacidad promedio de $300 \pm 32 \text{ Mm}^3$ en el periodo analizado. Para obtener la C_{agua} se multiplicó el volumen por la concentración de C.

La carga externa (C_{CE}) se obtuvo del promedio de caudales de las estaciones hidrométricas, multiplicado por el C promedio medido en los afluentes ($3.8 \pm 2.6 \text{ mg L}^{-1}$), sumando el aporte estimado por el tratamiento de agua residual (Tabla 12). La C_{CE} se estableció en $1,224 \pm 885 \text{ tC año}^{-1}$.

Para la carga interna de C, se utilizaron los resultados de la modelación a partir de la relación de isótopos estable ^{13}C de material suspendido en agua de la presa y sus afluentes principales y biomasa, esto con el objetivo de estimar la contribución de la fuente interna (Tabla 7). El resultado de esta modelación fue que la relacionando entre el C alóctono y autóctono en el material suspendido del agua de

la presa tiene una proporción del 0.338/0.662, con lo que se estimó que la C_{Cl} es de $2,397 \pm 287 \text{ tC año}^{-1}$.

La carga de C_{sed} se determinó analizando las velocidades de sedimentación de sólidos suspendidos y materia orgánica en cuatro núcleos de sedimentos datados (CONAGUA e IMTA, 2010; Carnero-Bravo et al., 2015). Se obtuvieron dos velocidades de sedimentación, una para la zona intermedia, la cual equivale al 51% del área de la presa y otra para la zona profunda del cuerpo de agua que corresponde al 42% del área. Se estimaron las velocidades ponderadas con las áreas y se obtuvo una carga de $3,760 \pm 1,132 \text{ tC año}^{-1}$.

Analizando la distribución del C orgánico en los núcleos datados, se observa que la mineralización de C ocurre durante 20 años aproximadamente, con lo cual a partir de ese momento el C permanece constante en el núcleo. Aunque las velocidades son diferentes en estos 20 años, la disminución es aproximadamente del 70% del COT. Para establecer el C mineralizado en sedimento ($C_{min-sed}$) se consideró que el C mineralizado por año es de $2,481 \pm 744 \text{ tC año}^{-1}$.

Otra fracción del C, se mineraliza en agua ($C_{min-agua}$). Para determinar esta carga, se consideró la diferencia entre el C-DQO de la carga externa con el C-DQO del agua de la presa, entre la proporción de la fracción alóctona en el material suspendido del agua de la presa Valle de Bravo, por el volumen de agua que suministra la presa al sistema Cutzamala. A esta carga de C, se le restó el C que no se mineraliza por la extracción del lirio. El lirio se calculó a partir de la concentración de P extraído reportado por Márquez-Pacheco (2015) y la relación estequiométrica (106 C: 1P). El $C_{min-agua}$ se determinó en $819 \pm 84 \text{ tC año}^{-1}$.

El C extraído del agua se calculó con la concentración estimada de C (3.1 mg L^{-1}) y el volumen de agua suministrado al sistema Cutzamala, para un total de $589 \pm 208 \text{ tC año}^{-1}$. Para la situación el C que se emite como GCEI (C_{emi}), se obtuvo aplicando el balance de masas. Esta cantidad se estimó en $2,594 \text{ tC año}^{-1}$. Considerando que el cuerpo de agua se encuentra en estado estacionario el C_{fin} tiene la misma magnitud que (C_{ini}). El resultado de la aplicación del BC se presenta en (Tabla 26). La incertidumbre del C_{emi} se estimó en $\pm 1,132$ que corresponde a la incertidumbre que se encontró para el C_{sed} y que corresponde a la mayor desviación estándar de datos que se utilizó para el BC de la situación actual.

Tabla 26. Balance de cargas de carbono en la presa Valle de Bravo

Parámetro	Metodología	Valor (t año⁻¹)
C_{agua}	Concentración de C-DQO del agua multiplicada por el volumen de almacenamiento de la presa (300 Mm ³)	1,472 ± 170
C_{CE}	Carga de carbono obtenida con información hidrométrica y de calidad del agua en los afluentes	1,224 ± 885
C_{CI}	Carga estimada a partir de la modelación de resultados de isótopos estables	2,397 ± 287
C_{sed}	Obtenida mediante análisis de cuatro núcleos con datación isotópica	3,760 ± 1,132
$C_{\text{min-sed}}$	Desaparición de C en los núcleos con datación isotópica	2,481 ± 744
$C_{\text{min-agua}}$	Diferencia entre el valor promedio de C-DQO en el agua de los afluentes y su proporción (alóctono/autóctono) con el promedio de C-DQO del agua de la presa. Se le restó el C que remueve el crecimiento de lirios	819 ± 84
C_{ext}	Concentración de C-DQO del agua multiplicada por el caudal de salida	589 ± 208
C_{emi}	Situación actual: Aplicación de fórmula, considerando estado estacionario Escenarios: 1er año proporcional a la reducción de cargas y calculado con la suma del C mineralizado en agua y sedimento Años posteriores: calculado con la suma del C mineralizado en agua y sedimento	2,594 ± 1,132

8.3. Aplicación de balance en escenarios de control de la eutroficación

Para evaluar el efecto de los métodos de control de la eutroficación sobre la emisión de GCEI en sedimento, se modificó el balance de masas para la situación actual, simulando tres escenarios de saneamiento: a) oxigenación en el hipolimnio (HOS), b) aplicación de adsorbente de fósforo (PHOS) y c) combinación de oxígeno y adsorbente (HOS+PHOS). Se estableció como meta del saneamiento alcanzar concentraciones de saturación de oxígeno disuelto (OD) en el agua. La incertidumbre para el modelo desarrollado se calculó en $\pm 1,132 \text{ tC año}^{-1}$, que corresponde a la mayor desviación estándar del balance de cargas de la situación actual del cuerpo de agua.

a) Oxigenación en el hipolimnio

En la situación actual el C final para el año uno, es de $3.1 \pm 1.0 \text{ mg L}^{-1}$ equivalente a $8.3 \pm 2.6 \text{ mg L}^{-1}$ de DQO y aproximadamente 2 mg L^{-1} de OD, por lo que, para alcanzar las condiciones de saturación esperadas, se consideró la oxigenación en el hipolimnio (HOS), mediante el suministro de $\text{O}_2(\text{g})$ mediante cono de Speece. Al considerar que el sistema de HOS se instalaría en la zona más profunda de la presa Valle de Bravo, aproximadamente a $30 \pm 5 \text{ m}$ de profundidad, las 4 atm de presión y la temperatura promedio de 18°C , favorecen la solubilidad del $\text{O}_2(\text{g})$, por lo que cada cono de Speece puede suministrar $2190 \pm 273 \text{ t año}^{-1}$ de O_2 (CONAGUA e IMTA, 2015; comunicación personal ECO₂, septiembre 2022).

Para este primer escenario, se considera que no hay reducción de cargas externa, interna, sedimentación, mineralización en sedimento, ni la cantidad de C que se extrae en la biomasa. Los cambios considerados en este balance de cargas son: i) el aporte de oxigenación (HOS) expresado como C mineralizable (821 t año^{-1}), que se introdujo a la ecuación de balance ((Ec. 3), ii) C emitido en el primer año es proporcional a la reducción de cargas y calculado como la suma del C mineralizado en agua y sedimento, mientras que para años posteriores se calculó con la suma del C mineralizado en agua y sedimento y iii) El C agua se calcula con la aplicación del modelo de balance de masas.

$$C_{\text{fin}} = C_{\text{agua}} + C_{\text{CE}} + C_{\text{CI}} - C_{\text{sed}} + C_{(\text{min-sed})} + C_{(\text{min-agua})} - C_{\text{ext}} - C_{\text{emi}} - C_{\text{HOS}} \quad (\text{Ec. 3})$$

Con este balance de cargas se observó que se alcanza un equilibrio (estado estacionario) al tercer año. Se determinó que para este año se alcanzan las condiciones de saturación de oxígeno de 8 mg L^{-1} . Además, se obtuvo que a partir del cuarto año se puede utilizar un solo sistema de HOS para mantener la concentración de saturación de oxígeno. La saturación se obtiene debido que las concentraciones de C en agua disminuyen, hasta obtener valores negativos que significan que C del agua se mineraliza, acción que favorece alcanzar la saturación,

pero conduce a un aumento en las emisiones de GCEI. El resultado de este escenario se muestra en la Tabla 27.

Tabla 27. Balance de carga de carbono para el escenario de oxigenación al hipolimnio

Parámetro	C (t año ⁻¹)
C _{agua}	-2,321
C _{CE}	1,224
C _{Cl}	2,397
C _{sed}	3,760
C _(min-sed)	2,481
C _(min-agua)	1,408
C _{ext}	-928
C _{HOS}	1,643
C _{emi}	3,890

La incertidumbre asociada al modelo de balance de cargas es de $\pm 1,322$ t C año⁻¹

b) Aplicación de adsorbente de fósforo

En este escenario se consideró la aplicación del adsorbente Phoslock cada año, en la dosis de 100: 1 w/w (Phoslock Europe GmbH, 2022), con lo que se controlaría la disponibilidad de P y la generación de biomasa. Se analizó la propuesta de (CONAGUA e IMTA, 2010) en la que se calculó la aplicación del adsorbente selectivo de P para alcanzar y mantener condiciones mesotróficas en la presa Valle de Bravo.

Se analizó y determinó la cantidad de biomasa que puede generarse en la presa, con una concentración de 0.06 mg L⁻¹ de P (concentración promedio para agua en estado mesotrófico, CEPIS, 1996). Se utilizó la relación estequiométrica entre el P y C (Ec. 1), volumen de la presa y tiempo de retención hidráulica, con lo que se estimó que la aplicación del adsorbente reduciría la carga interna de C en un 70%.

Debido a la reducción de carga interna, se consideró una disminución en la carga de carbono (C) sedimentado. Para calcular este parámetro, se utilizaron las

relaciones isotópicas del sedimento (0.662 autóctono y 0.334 alóctono). Estas relaciones isotópicas se utilizaron para estimar cuánto sería la reducción proporcional a la disminución de la carga interna de carbono. Los parámetros de C mineralizado en agua y sedimento, se calcularon de la misma manera, con los proporciones establecidas en la Tabla 6.

Este balance de cargas, se realizó aplicando la Ec. 2), modificando algunos parámetros como la carga interna, la carga sedimentada. Como resultado, se observa que la reducción de la carga interna, reduciría la concentración de C desde el primer año, y reduciendo su concentración hasta valores negativos en el año 10, lo que significa que habrá acumulación de oxígeno. Sin embargo, se estima que no se alcanza saturación de 8 mg L⁻¹, pero si una mejora en la calidad del agua. El resultado de la aplicación del modelo se presenta en (Tabla 28) y corresponde al año 10, momento en que el cuerpo de agua alcanza nuevamente un estado estacionario.

Tabla 28. Balance de carga de carbono para el escenario de aplicación de adsorbente selectivo

Parámetro	C (t año ⁻¹)
C _{agua}	-339
C _{CE}	1,224
C _{Cl}	719
C _{sed}	2,086
C _{min-sed}	1,377
C _{min-agua}	451
C _{ext}	-136
C _{emi}	1,828

La incertidumbre asociada al modelo de balance de cargas es de $\pm 1,322$ t C año⁻¹

c) combinación de oxígeno y adsorbente

En este escenario se consideró la combinación del suministro de oxígeno y la aplicación del adsorbente Phoslock, combinando lo propuesto en los escenarios anteriores (a y b) y manteniendo los objetivos de control de P y saturación de OD, aplicando ((Ec. 3). Los parámetros utilizados para este escenario se presentan en

(Tabla 29), en los cuales se incluye lo calculado como reducción de la carga interna, C sedimentado y mineralizados por efecto del adsorbente selectivo, además del oxígeno, se incluye el aporte de dos oxigenadores expresado en C (821 t año^{-1}). Los resultados de la aplicación se presentan en (Tabla 29). Se observa, que la combinación de métodos (HOS+PHOS) y el escenario HOS, a partir del segundo año se obtiene la concentración de 8 mg L^{-1} de OD. En cuanto a las emisiones de GCEI, tanto en PHOS como en la combinación HOS+PHOS, se presenta una disminución de $745 \text{ t de C año}^{-1}$ y de $2062 \text{ t de C año}^{-1}$ con respecto a la situación actual y al escenario HOS.

Tabla 29. Balance de carga de carbono para el escenario de combinación de métodos

Parámetro	C (t año^{-1})
C_{agua}	-2,327
C_{CE}	1,224
C_{Cl}	719
C_{sed}	2,086
$C_{(\text{min-sed})}$	1,377
$C_{(\text{min-agua})}$	451
C_{ext}	-931
C_{HOS}	1,643
C_{emi}	1,828

La incertidumbre asociada al modelo de balance de cargas es de $\pm 1,322 \text{ t C año}^{-1}$

Mediante el balance de cargas realizado, se pudo observar que la aplicación de métodos para el control de la eutroficación tendría un impacto en la concentración de oxígeno disuelto (OD) como se muestra en la (Tabla 30). Bajo las condiciones actuales, se mantiene una calidad del agua con un déficit de oxígeno disuelto. Sin embargo, al aplicar oxígeno al sistema, se alcanzaría una concentración de 8 mg L^{-1} de OD y un estado estacionario alrededor del noveno año. Esta situación también se observó en el escenario donde se combinaron los métodos HOS+PHOS. En

ambos casos, la aplicación de oxígeno permitiría mejorar la calidad del agua y alcanzar una concentración deseada de oxígeno disuelto.

El balance de masas muestra que bajo la situación actual la emisión de GCEI de 2,573 t C año⁻¹. El suministro de oxígeno incrementaría la emisión de gases producto del aumento en la mineralización en agua y sedimento. La aplicación de adsorbente selectivo de fósforo reduciría la producción autóctona de C, causando reducción en la tasa de sedimentación y mineralización del C. El uso de adsorbente reduce en un 30% la producción de GCEI.

Tabla 30. Comparación de emisiones entre escenarios de saneamiento

Escenario	OD final (mg L ⁻¹)	C _{emi} (t año ⁻¹)
Situación actual	-5.0	2,573
HOS	8.0	3,890
PHOS	1.0	1,828
HOS+PHOS	8.0	1,828

8.4. Valoración económica y técnica de los escenarios de saneamiento

Se realizó una valoración económica y técnica de los escenarios de saneamiento en la presa Valle. Se estimaron costos de los tres escenarios de saneamiento que se investigaron en este trabajo, como lo fueron el suministro de oxígeno (HOS), aplicación de adsorbente (PHOS) y la combinación HOS+PHOS. Los costos se tomaron de los análisis realizados por el Instituto Mexicano de Tecnología del Agua mediante los convenios OAVM-DT-MEX-10-441-RF-CC (2010) y SGT-OAVM-MEX-15-571-RF-AD-CC (2015) y se fueron actualizados considerando la inflación acumulada entre los años 2010 y 2015 hasta diciembre del 2022, con la calculadora de inflación de INEGI (2023).

En el caso de la implementación de oxigenación, el costo se estimó a partir de la instalación de dos conos de Speece, ambos en zonas profundas de la presa donde la presión y la temperatura aumentan la eficiencia del sistema. En el cálculo se consideró i) adquisición, importación y transporte de los conos e implementos; ii) Estudios previos (geotécnica, batimetría e impacto ambiental) y adquisición de terreno cerca de la presa para almacenaje y operación de la obra; iii) Instalación de oxigenadores, operación y mantenimiento y iv) construcción de cuarto de máquina. El costo se actualizó con la inflación acumulada entre 2015 a 2022, que corresponde a 45.19%, para un total de \$ M.N 218,074,865 sin IVA (Tabla 31). A este costo se debe de considerar que la operación anual se estima en \$ M.N 20,808,657.

Los costos por la aplicación de adsorbente (Phoslock) se basan en el cálculo para inmovilizar el P estimado como carga externa e interna, mediante la aplicación de adsorbente en una relación Phoslock/P-PO₄ 100:1 w/w, para lograr condiciones mesotróficas, es decir, concentraciones de fósforo en el rango de 0.015 a 0.025 mg L⁻¹ de P-PO₄. Se determinó que inicialmente se necesitan aplicar 5,164 t de adsorbente Phoslock. Además, se considera las aplicaciones adicionales durante los siguientes cuatro años para mantener las condiciones deseadas en el sistema.

Para obtener el valor se actualizaron los costos por: i) adquisición, importación y transporte marítimo y terrestre del adsorbente, así como de los seguros; ii) almacenamiento y operación (aplicación en la presa) y iii) supervisión de la aplicación. El cálculo de la inflación acumulada entre (2010 y 2022) fue del 74.33%, para un costo total de \$ M.N 260,763,858 sin IVA (Tabla 31), seguido de un costo de \$ M.N 62,953,004 por la aplicación en años siguientes.

La combinación de tecnologías oxigenación y adsorbente selectivo, el costo es de \$ M.N 5484,880,753 sin IVA, con un costo de operación anual de \$ M.N 83,761,661.

Tabla 31. Costos de aplicación de métodos para control de la eutroficación en la presa Valle de Bravo

Concepto	Subtotal (\$M.N)
Aplicación de adsorbente selectivo de P (Phoslock)	
i- Adquisición, importación y transporte	226,649,920
ii- Almacenamiento y aplicación de adsorbente (primer año)	28,071,908
iii-Supervisión de obra	6,042,030
<i>Total</i>	<i>260,763,858</i>
Oxigenación hipolimnética	
i-Adquisición, importación y transporte	90,939,698
ii-Trámites y estudios previos	20,057,418
iii-Instalación, operación, supervisión y mantenimiento	74,431,051
iv-Construcción de cuarto de máquinas	32,646,698
<i>Total</i>	<i>218,074,865</i>

Concepto	Subtotal (\$M.N)
Combinación de oxigenación y adsorbente selectivo de fósforo	
<i>Total</i>	<i>478,838,723</i>

Para la valoración técnica se analizaron cinco parámetros i) eficiencia en el control de materia orgánica autóctona, ii) concentración de oxígeno disuelto en el hipolimnio, iii) reducción de generación de GCEI, iv) tiempo (años) para alcanzar resultados estables y v) control de la carga interna de fósforo. Para estas categorías se realizó una escala semi-cualitativa para asignar un valor a cada parámetro, los cuales se presentan en Tabla 32.

Tabla 32. Escala y parámetros para la valoración de escenarios de saneamiento en la presa Valle de Bravo

Escala	Bueno (3)	Regular (2)	Deficiente (1)
i) Eficiencia	Efecto directo en la reduce de materia orgánica autóctona	Efecto indirecto en la reducción de materia orgánica autóctona	No reduce la materia orgánica autóctona
ii) Oxígeno disuelto	Se alcanzan concentraciones de saturación de oxígeno disuelto	Incrementa la concentración de oxígeno disuelto sin alcanzar la saturación	No incrementa la concentración de oxígeno disuelto
iii) Reducción de generación de emisiones	Reduce la generación de CH ₄ y CO ₂	Solo reduce la generación de CH ₄	No reduce la generación de CH ₄ y CO ₂
iv) Tiempo (años) para alcanzar resultados estables	Se alcanzan resultados estables en menos de tres años	Requiere entre tres y diez años en alcanzar condiciones estables	Requiere más de diez años para alcanzar condiciones estables
v) Control de carga interna de fósforo	Efecto directo en el control de resuspensión de fósforo	Efecto indirecto en el control de resuspensión de fósforo	No tiene efectos sobre la resuspensión de fósforo

Con los resultados obtenidos de los tres escenarios balances de cargas de carbono: HOS (Tabla 26), PHOS (Tabla 27) y HOS+PHOS (Tabla 28), se valoró la factibilidad técnica, aplicando la escala desarrollada en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** En esta valoración se determinó que la combinación de tecnología (HOS+PHOS) resulta en el escenario más viable, pues controla la materia orgánica autóctona; alcanza condiciones de saturación de oxígeno disuelto en el agua; reduce la generación de GCEI en comparación con la situación actual; alcanza resultados estables en tres años y controlaría la resuspensión de fósforo. Los resultados de la valoración técnica se presentan en Tabla 33.

Tabla 33. Valoración técnica de los escenarios de saneamiento

Escala	HOS	PHOS	HOS+PHOS
i) Eficiencia	2	3	3
ii) Oxígeno disuelto	3	2	3
iii) Reducción de generación de emisiones	3	3	3
iv) Tiempo (años) para alcanzar resultados estables	3	3	3
v) Control de carga interna de fósforo	2	3	3
Calificación	13	14	15

La posible aplicación de algún método para control de la eutroficación no solo debe de contemplar el costo de aplicación, sino todas las repercusiones técnicas y el objetivo de saneamiento. Se observó que en el escenario de HOS no se alcanza el control de materia orgánica autóctona, ni garantiza el control de la carga interna de fósforo; mientras que en el escenario de PHOS, pese al control de materia orgánica autóctona y de la carga interna de fósforo, no se alcanza la saturación de oxígeno disuelto que es el objetivo del saneamiento.

9. Conclusiones

En los reactores experimentales se cuantificó la generación de GCEI por procesos de sulfato-reducción, desnitrificación y metanogénesis. Estos procesos resultan por la materia orgánica biológicamente disponible para degradación, lo que agota el oxígeno disuelto y favorece los procesos metabólicos que utilizan los oxianiones de sulfato y nitrato, causando condiciones anóxicas y subsecuente degradación por metanogénesis. La magnitud de estos procesos se comprobó por modelación hidrogeoquímica.

En reactores experimentales se observó, que la aplicación de métodos para control de la eutroficación en el sistema agua-sedimento de la presa Valle de Bravo, redujo entre 20 y 40% la generación de gases de carbono con efecto invernadero. Esto se debe principalmente a la disminución en la reacción de sulfato-reducción, resultado de la disponibilidad limitada de P en los reactores por el uso de adsorbente selectivo, así como por la inhibición del proceso por el suministro de oxígeno.

Se determinó que anualmente ingresan 3,621 tC año⁻¹ al cuerpo de agua, de los cuales 66% es de origen autóctono y el restante 34%, de origen alóctono. La mayor cantidad de este carbono se acumula en sedimento, donde luego se mineraliza causando agotamiento de oxígeno en el hipolimnio. Se determinó que 34% de los GCEI se generan por metanogénesis. Se calculó que el cuerpo de agua emite 2,594 t C año⁻¹ o 14,420 t CO₂ eq año⁻¹.

En el balance de cargas de carbono para la presa Valle de Bravo, se observa que se acumula más carbono del que se emite. Se confirma que la aplicación de un adsorbente selectivo de fósforo (P) reduce la generación de GCEI) mientras que la oxigenación, genera una mayor emisión de estos gases en comparación con la situación actual. Sin embargo, en todos los casos, la emisión de CO₂eq disminuye debido a la reducción de la emisión de metano. Por lo tanto, se rechaza la hipótesis de esta investigación.

10. Recomendaciones

- La metodología resulta útil para dimensionar emisiones de gases en cuerpos de agua con y sin aplicación de métodos para el control de la eutroficación.
- El balance de cargas de carbono orgánico se puede utilizar para dimensionar la aplicación de métodos para control de la eutroficación.

11. Referencias

- Afsar, A., Groves, S., 2009. Eco-toxicity assessment of Phoslock®. Phoslock Water Solutions Limited, Frenchs Forest, Australia.
- Ajani, J.I., Keith, H., Blakers, M., Mackey, B.G., King, H.P., 2013. Comprehensive carbon stock and flow accounting: A national framework to support climate change mitigation policy. *Ecological Economics* 89, 61–72. <https://doi.org/10.1016/j.ecolecon.2013.01.010>
- Andersen, H.E., Heckrath, G., Thodsen, H., 2008. Mapping areas at risk of diffuse phosphorus losses to water: a pilot study of Lake Haderslev Dam, Denmark. *Water Science and Technology* 58, 2173–2178. <https://doi.org/10.2166/wst.2008.918>
- APHA, 2018. 3500-Fe Iron, in: *Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater*, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, Washington, DC, United States. <https://doi.org/10.2105/SMWW.2882.055>
- ASTM, 2020. Standard Test Methods for Determining the Water (Moisture) Content, Ash Content, and Organic Material of Peat and Other Organic Soils. ASTM D 2974—07a Standard Test [WWW Document]. URL <https://www.astm.org/d2974-20e01.html> (accessed 3.11.22).
- Bastviken, D., 2009. Methane, in: *Encyclopedia of Inland Waters*. Elsevier, pp. 783–805. <https://doi.org/10.1016/B978-012370626-3.00117-4>
- Beutel, M.W., Horne, A.J., 1999. A Review of the Effects of Hypolimnetic Oxygenation on Lake and Reservoir Water Quality. *Lake and Reservoir Management* 15, 285–297. <https://doi.org/10.1080/07438149909354124>
- Bishop, W.M., Richardson, R.J., 2018. Influence of Phoslock® on legacy phosphorus, nutrient ratios, and algal assemblage composition in hypereutrophic water resources. *Environ Sci Pollut Res* 25, 4544–4557. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0832-2>
- Blodau, C., Agethen, S., Broder, T., Knorr, K.-H., 2018. Gradients of organic matter quality, mineralization and sequestration in Cook’s Bay of Lake Simcoe, Canada. *Limnologia* 68, 92–104. <https://doi.org/10.1016/j.limno.2017.04.005>
- Bormans, M., Maršálek, B., Jančula, D., 2016. Controlling internal phosphorus loading in lakes by physical methods to reduce cyanobacterial blooms: a review. *Aquat Ecol* 50, 407–422. <https://doi.org/10.1007/s10452-015-9564-x>
- Borrel, G., Jézéquel, D., Biderre-Petit, C., Morel-Desrosiers, N., Morel, J.-P., Peyret, P., Fonty, G., Lehours, A.-C., 2011. Production and consumption of methane in freshwater lake ecosystems. *Research in Microbiology* 162, 832–847. <https://doi.org/10.1016/j.resmic.2011.06.004>
- Boudreau, B.P., 1996. A method-of-lines code for carbon and nutrient diagenesis in aquatic sediments. *Computers & Geosciences* 22, 479–496. [https://doi.org/10.1016/0098-3004\(95\)00115-8](https://doi.org/10.1016/0098-3004(95)00115-8)
- Burgin, A.J., Hamilton, S.K., 2007. Have we overemphasized the role of denitrification in aquatic ecosystems? A review of nitrate removal pathways. *Frontiers in Ecology*

- and the Environment 5, 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)
- Burgin, A.J., Yang, W.H., Hamilton, S.K., Silver, W.L., 2011. Beyond carbon and nitrogen: how the microbial energy economy couples elemental cycles in diverse ecosystems. *Frontiers in Ecology and the Environment* 9, 44–52. <https://doi.org/10.1890/090227>
- Butler, J.N., 2019. *Carbon Dioxide Equilibria and their Applications*, 1st ed. Routledge. <https://doi.org/10.1201/9781315138770>
- Cabrerizo, M.J., Álvarez-Manzaneda, M.I., León-Palmero, E., Guerrero-Jiménez, G., de Senerpont Domis, L.N., Teurlincx, S., González-Olalla, J.M., 2020. Warming and CO₂ effects under oligotrophication on temperate phytoplankton communities. *Water Research* 173, 115579. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115579>
- CAME, IMTA, 2021. Dimensión del mejoramiento de la calidad del agua de la presa Endhó, Hidalgo. Fideicomiso 1490 (No. Reporte de Avance). Jiutepec, Morelos.
- Carnero-Bravo, V., Merino-Ibarra, M., Ruiz-Fernández, A.C., Sanchez-Cabeza, J.A., Ghaleb, B., 2015. Sedimentary record of water column trophic conditions and sediment carbon fluxes in a tropical water reservoir (Valle de Bravo, Mexico). *Environ Sci Pollut Res* 22, 4680–4694. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3703-0>
- CEPIS, 1996. (Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias de Ambiente). Curso de eutroficación en lagos cálidos tropicales: medidas de control y legislación para eutroficación. [WWW Document]. URL <http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/cd33/sala13/041477-medidaseurotificacion.pdf> (accessed 10.8.20).
- CEPIS, (Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente), 2001. Metodologías simplificadas para la evaluación de eutroficación en lagos cálidos tropicales. Programa Regional CEPIS/HPE/OPS. [WWW Document]. URL <http://www.ingenieroambiental.com/4014/eutrof.pdf> (accessed 2.7.23).
- Chen, Z., Ye, X., Huang, P., 2018. Estimating Carbon Dioxide (CO₂) Emissions from Reservoirs Using Artificial Neural Networks. *Water* 10, 26. <https://doi.org/10.3390/w10010026>
- Cole, J.J., Prairie, Y.T., 2014. Dissolved CO₂ in Freshwater Systems☆, in: Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences. Elsevier, p. B9780124095489094000. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.09399-4>
- Coleman, K., Jenkinson, D.S., 1996. RothC-26.3 - A Model for the turnover of carbon in soil, in: Powlson, D.S., Smith, P., Smith, J.U. (Eds.), *Evaluation of Soil Organic Matter Models*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 237–246. https://doi.org/10.1007/978-3-642-61094-3_17
- CONABIO, (Comisión Nacional para el Conocimiento y Uso de la Biodiversidad), 2021. Plan estratégico 2011-2020 [WWW Document]. Biodiversidad Mexicana. URL https://www.biodiversidad.gob.mx/planeta/internacional/plan_estrategico (accessed 1.18.23).
- CONAGUA, 2022. Red Nacional de Medición de la calidad del Agua [WWW

- Document]. Calidad del agua en México. URL <https://www.gob.mx/conagua/articulos/calidad-del-agua> (accessed 2.7.23).
- CONAGUA, 2020. Banco Nacional de Datos de Aguas Superficiales (BANDAS) [WWW Document]. URL <https://app.conagua.gob.mx/bandas/> (accessed 7.20.22).
- CONAGUA, Aquagranjas, 2006. Actualización del monitoreo biológico de las presas Valle de Bravo, Villa Victoria y el bosque del sistema Cutzamala para el año 2006, y actualización del modelo matemático para la presa el bosque”. Contrato No. GAVM-GT-MEX-06-415-LP. México.
- CONAGUA, Aquagranjas, 2004. Modelación matemática de la calidad del agua y monitoreo biológico de las presas Valle de Bravo, Villa Victoria y el bosque del sistema Cutzamala. Contrato No. GAVM-GT-MEX-04-083-LP. México.
- CONAGUA, IMTA, 2015. Estudio de ingeniería básica para determinar el método óptimo de oxigenación del agua en la presa Valle de Bravo, Estado de México. Convenio No. SGT-OCAVM-MEX-15-571-RF-AD-CC. México.
- CONAGUA, IMTA, 2010. Caracterización de sedimentos en la presa Valle de Bravo, Estado de México y evaluación de diferentes técnicas de control de nutrientes. 2ª. etapa. Convenio No. OAVM-DT-MEX-10-441-RF-CC. México.
- CONAGUA, IMTA, 2009. Caracterización de sedimentos en la presa Valle de Bravo, Estado de México y evaluación de diferentes técnicas de control de nutrientes. Convenio No. OAVM-DT-MEX-09-453-RF-CC. México.
- Cooke, G.D., Welch, E.B., Peterson, S., Nichols, S.A., 2016. Restoration and Management of Lakes and Reservoirs, 0 ed. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781420032109>
- Cueto, L.A., Hansen, A.M., 2020. Phosphorus recovery by ion exchange in a solid carbonate: modeling of the process. *Environ Sci Pollut Res* 27, 15984–15993. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05189-9>
- DelSontro, T., Kunz, M.J., Kempter, T., Wüest, A., Wehrli, B., Senn, D.B., 2011. Spatial Heterogeneity of Methane Ebullition in a Large Tropical Reservoir. *Environ. Sci. Technol.* 45, 9866–9873. <https://doi.org/10.1021/es2005545>
- Di Rienzo, J., Casanoves, F., Balzarini, M., González, L., 2020. Infostat - Software estadístico.
- Díaz-Valencia, S., 2021. Modelación de las cargas de carbono en la cuenca hidrológica de la presa Valle de Bravo. Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México.
- DIN, 2011. DIN 38405. German standard methods for examination of water, waste water and sludge - Anions (group D) - Part 9: Spectrometric determination of nitrate (D 9) [WWW Document]. URL <https://www.din.de/en/getting-involved/standards-committees/textilnorm/publications/wdc-beuth:din21:144185708> (accessed 9.27.21).
- DIN, 1983. DIN 38406-5 German standard methods for the examination of water, waste water and sludge; cations (group E); determination of ammonia-nitrogen (E 5) [WWW Document]. URL <https://www.din.de/en/getting-involved/standards->

committees/textilnorm/publications/wdc-beuth:din21:1061756 (accessed 9.27.21).

- Drake, T.W., Raymond, P.A., Spencer, R.G.M., 2018. Terrestrial carbon inputs to inland waters: A current synthesis of estimates and uncertainty. *Limnol Oceanogr Lett* 3, 132–142. <https://doi.org/10.1002/lol2.10055>
- Elser, J., Kyle, M., Learned, J., McCrackin, M., Peace, A., Steger, L., 2016. Life on the stoichiometric knife-edge: effects of high and low food C:P ratio on growth, feeding, and respiration in three *Daphnia* species. *IW* 6, 136–146. <https://doi.org/10.5268/IW-6.2.908>
- EPA, 1978. Method 365.3: Phosphorous, All Forms (Colorimetric, Ascorbic Acid, Two Reagent) [WWW Document]. URL https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-08/documents/method_365-3_1978.pdf (accessed 9.15.21).
- EPA, 1974. Method - 375.4. Methods and guidance for analysis of water: sulfate (Turbidimetric) [WWW Document]. URL https://www.nemi.gov/methods/method_summary/5316/ (accessed 9.15.21).
- EPA, 1978, 1978. Method - 376.2. Methods and guidance for analysis of water: sulfide (Colorimetric, Methylene Blue). [WWW Document]. URL https://www.nemi.gov/methods/method_summary/5318/ (accessed 9.15.21).
- EPA, U.E.P.A., 2022. Nutrient Reduction Memorandum. The Sources and Solutions [WWW Document]. URL <https://www.epa.gov/nutrientpollution/sources-and-solutions-agriculture> (accessed 7.20.22).
- Epe, T.S., Finsterle, K., Yasseri, S., 2017. Nine years of phosphorus management with lanthanum modified bentonite (Phoslock) in a eutrophic, shallow swimming lake in Germany. *Lake and Reservoir Management* 33, 119–129. <https://doi.org/10.1080/10402381.2016.1263693>
- Falkowski, P.G., Raven, J.A., 2007. *Aquatic Photosynthesis: Second Edition*. Princeton University Press, New Jersey, United States. <https://doi.org/10.1515/9781400849727>
- Fonseca, B.M., Levi, E.E., Jensen, L.W., Graeber, D., Søndergaard, M., Lauridsen, T.L., Jeppesen, E., Davidson, T.A., 2022. Effects of DOC addition from different sources on phytoplankton community in a temperate eutrophic lake: An experimental study exploring lake compartments. *Science of The Total Environment* 803, 150049. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150049>
- Friedlingstein, P., O'Sullivan, M., Jones, M.W., Andrew, R.M., Hauck, J., Olsen, A., Peters, G.P., Peters, W., Pongratz, J., Sitch, S., Le Quéré, C., Canadell, J.G., Ciais, P., Jackson, R.B., Alin, S., Aragão, L.E.O.C., Arneeth, A., Arora, V., Bates, N.R., Becker, M., Benoit-Cattin, A., Bittig, H.C., Bopp, L., Bultan, S., Chandra, N., Chevallier, F., Chini, L.P., Evans, W., Florentie, L., Forster, P.M., Gasser, T., Gehlen, M., Gilfillan, D., Gkritzalis, T., Gregor, L., Gruber, N., Harris, I., Hartung, K., Haverd, V., Houghton, R.A., Ilyina, T., Jain, A.K., Joetzjer, E., Kadono, K., Kato, E., Kitidis, V., Korsbakken, J.I., Landschützer, P., Lefèvre, N., Lenton, A., Lienert, S., Liu, Z., Lombardozzi, D., Marland, G., Metzl, N., Munro, D.R., Nabel, J.E.M.S., Nakaoka, S.-I., Niwa, Y., O'Brien, K., Ono, T., Palmer, P.I., Pierrot, D., Poulter, B., Resplandy, L., Robertson, E., Rödenbeck, C., Schwinger, J., Séférian, R., Skjelvan, I., Smith,

- A.J.P., Sutton, A.J., Tanhua, T., Tans, P.P., Tian, H., Tilbrook, B., van der Werf, G., Vuichard, N., Walker, A.P., Wanninkhof, R., Watson, A.J., Willis, D., Wiltshire, A.J., Yuan, W., Yue, X., Zaehle, S., 2020. Global Carbon Budget 2020. *Earth Syst. Sci. Data* 12, 3269–3340. <https://doi.org/10.5194/essd-12-3269-2020>
- Fuentes, R., Molinos-Senante, M., Hernández-Sancho, F., Sala-Garrido, R., 2020. Analysing the efficiency of wastewater treatment plants: The problem of the definition of desirable outputs and its solution. *Journal of Cleaner Production* 267, 121989. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121989>
- Gächter, R., Müller, B., 2003. Why the phosphorus retention of lakes does not necessarily depend on the oxygen supply to their sediment surface. *Limnol. Oceanogr.* 48, 929–933. <https://doi.org/10.4319/lo.2003.48.2.0929>
- Gantzer, P.A., Bryant, L.D., Little, J.C., 2009. Effect of hypolimnetic oxygenation on oxygen depletion rates in two water-supply reservoirs. *Water Research* 43, 1700–1710. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.12.053>
- GEOMAR, 2021. (Helmholtz Centre for Ocean Research Kiel). Method / Description Fe-extraction from the sediment and Fe(II)/Fe(III)-determination - GEOMAR - Helmholtz-Zentrum für Ozeanforschung Kiel [WWW Document]. URL <https://www.geomar.de/en/research/fb2/fb2-mg/benthic-biogeochemistry/mg-analytik/method-description-fe-extraction-from-the-sediment-and-feiifeiii-determination> (accessed 8.2.22).
- Gerling, A.B., Browne, R.G., Gantzer, P.A., Mobley, M.H., Little, J.C., Carey, C.C., 2014. First report of the successful operation of a side stream supersaturation hypolimnetic oxygenation system in a eutrophic, shallow reservoir. *Water Research* 67, 129–143. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.09.002>
- Gobernación, S. de G., 2015. Agenda 2030 [WWW Document]. URL <https://www.gob.mx/agenda2030> (accessed 1.18.23).
- Gong, C., Yan, W., Zhang, P., Yu, Q., Li, Y., Li, X., Wang, D., Jiao, R., 2021. Effects of stream ecosystem metabolisms on CO₂ emissions in two headwater catchments, Southeastern China. *Ecological Indicators* 130, 108136. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2021.108136>
- Grasset, C., Moras, S., Isidorova, A., Couture, R., Linkhorst, A., Sobek, S., 2021. An empirical model to predict methane production in inland water sediment from particular organic matter supply and reactivity. *Limnology & Oceanography* 66, 3643–3655. <https://doi.org/10.1002/lno.11905>
- Gruca-Rokosz, R., Cieśla, M., 2021. Sediment methane production within eutrophic reservoirs: The importance of sedimenting organic matter. *Science of The Total Environment* 799, 149219. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149219>
- Grundl, T.J., Haderlein, S., Nurmi, J.T., Tratnyek, P.G., 2011. Introduction to Aquatic Redox Chemistry, in: Tratnyek, P.G., Grundl, T.J., Haderlein, S.B. (Eds.), ACS Symposium Series. American Chemical Society, Washington, DC, pp. 1–14. <https://doi.org/10.1021/bk-2011-1071.ch001>
- Haghseresht, F., Wang, S., Do, D.D., 2009. A novel lanthanum-modified bentonite, Phoslock, for phosphate removal from wastewaters. *Applied Clay Science* 46, 369–

375. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.09.009>

Hansen, A.M., Díaz-Valencia, S., Sandoval-Chacón, D.A., 2022. Natural attenuation and its impact on reactive carbon loads to a eutrophic reservoir located in a mountain temperate zone. *Applied Geochemistry* 146, 105466. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2022.105466>

Hansen, A.M., Hernández-Martínez, C., Falcón-Rojas, A., 2017. Evaluation of Eutrophication Control Through Hypolimnetic Oxygenation. *Procedia Earth and Planetary Science* 17, 598–601. <https://doi.org/10.1016/j.proeps.2016.12.159>

Hansen, A.M., Márquez-Pacheco, H., 2015. Internal phosphorus load in a Mexican reservoir: Forecast and validation: Internal phosphorus load in a Mexican reservoir. *Environ Toxicol Chem* 34, 2583–2589. <https://doi.org/10.1002/etc.3102>

Hansen, A.M., Márquez-Pacheco, H., 2012. Procedimiento para evaluar cargas internas de nutrientes en cuerpos de agua. *Rev. Mex. Cienc. Geol* 29, 265–275.

Hansen, A.M., Ruiz-Castro, A.A., Díaz-Valencia, S.E., Moreno-Ayala, V.G., Díaz-Aldama, E., Sandoval-Chacón, D.A., Santana-Vega, Z., 2020. Dimensionamiento hidrogeoquímico para la rehabilitación de cuerpos de agua (In spanish). *Acta INAGEQ, Actas INAGEQ* 26, 9–29.

Hansen, J., Thamdrup, B., Jørgensen, B., 2000. Anoxic incubation of sediment in gas-tight plastic bags: a method for biogeochemical process studies. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 208, 273–282. <https://doi.org/10.3354/meps208273>

Haynes, W.M. (Ed.), 2014. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 95th ed. CRC Press, Boca Raton. <https://doi.org/10.1201/b17118>

Heinrich, L., Rothe, M., Braun, B., Hupfer, M., 2021. Transformation of redox-sensitive to redox-stable iron-bound phosphorus in anoxic lake sediments under laboratory conditions. *Water Research* 189, 116609. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116609>

Holmer, M., Storkholm, P., 2001. Sulphate reduction and sulphur cycling in lake sediments: a review: Sulphate cycling in lake sediments. *Freshwater Biology* 46, 431–451. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2427.2001.00687.x>

Huang, Y., Zhang, W., Li, L., Wei, X., Li, H., Gao, N., Yao, J., 2021. Evaluation of ultrasound as a preventative algae-controlling strategy: Degradation behaviors and character variations of algal organic matter components during sonication at different frequency ranges. *Chemical Engineering Journal* 426, 130891. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130891>

Hupfer, M., Lewandowski, J., 2008. Oxygen Controls the Phosphorus Release from Lake Sediments - a Long-Lasting Paradigm in Limnology. *Internat. Rev. Hydrobiol.* 93, 415–432. <https://doi.org/10.1002/iroh.200711054>

IMTA, 2020. Saneamiento de cuerpos de agua e impacto sobre la emisión de gases de efecto invernadero: segunda fase. TH2012.1. México.

INEGI, 2020. Resultados generales del censo de población y vivienda 2020 [WWW Document]. URL <https://www.inegi.org.mx/programas/ccpv/2020/> (accessed 7.20.22).

- INEGI, 2015. Uso de suelo y vegetación, serie V, escala 1:250000 [WWW Document]. URL <https://www.inegi.org.mx/temas/usosuelo/> (accessed 7.20.22).
- INEGI, (Instituto Nacional de Estadística y Geografía), 2023. Calculadora de Inflación [WWW Document]. URL <https://www.inegi.org.mx/app/indicesdeprecios/calculadorainflacion.aspx> (accessed 2.21.23).
- ISO, 1997. ISO 11905-1: Water quality — Determination of nitrogen — Part 1: Method using oxidative digestion with peroxodisulfate [WWW Document]. ISO. URL <https://www.iso.org/cms/render/live/en/sites/isoorg/contents/data/standard/00/21/2155.html> (accessed 9.27.21).
- Johannesson, K.H., Lyons, W.B., Stetzenbach, K.J., Byrne, R.H., 1995. The solubility control of rare earth elements in natural terrestrial waters and the significance of PO₄³⁻ and CO₃²⁻ in limiting dissolved rare earth concentrations: A review of recent information. *Aquat Geochem* 1, 157–173. <https://doi.org/10.1007/BF00702889>
- Johnson, J.W., Anderson, G., Parkhurst, D.L., 2000. Database from thermo.com.V8.R6.230, prepared at Lawrence Livermore National Laboratory, Rev 1.11. Livermore, California.
- Jørgensen, B.B., Findlay, A.J., Pellerin, A., 2019. The Biogeochemical Sulfur Cycle of Marine Sediments. *Front. Microbiol.* 10, 849. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2019.00849>
- Kagalou, I., Papastergiadou, E., Leonardos, I., 2008. Long term changes in the eutrophication process in a shallow Mediterranean lake ecosystem of W. Greece: Response after the reduction of external load. *Journal of Environmental Management* 87, 497–506. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2007.01.039>
- Kang, L., Mucci, M., Lüring, M., 2022. Compounds to mitigate cyanobacterial blooms affect growth and toxicity of *Microcystis aeruginosa*. *Harmful Algae* 118, 102311. <https://doi.org/10.1016/j.hal.2022.102311>
- Kelly-Vargas, K.G., Qi, Z., 2019. P immobilizing materials for lake internal loading control: A review towards future developments. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 49, 518–552. <https://doi.org/10.1080/10643389.2018.1551300>
- Kohl, M.T., Stahler, D.R., Metz, M.C., Forester, J.D., Kauffman, M.J., Varley, N., White, P.J., Smith, D.W., MacNulty, D.R., 2018. Diel predator activity drives a dynamic landscape of fear. *Ecol Monogr* 88, 638–652. <https://doi.org/10.1002/ecm.1313>
- Kragh, T., Kolath, T., Kolath, A.S., Reitzel, K., Martinsen, K.T., Søndergaard, M., Hoffmann, C.C., Bastrup-Spohr, L., Egemose, S., 2022. External Phosphorus Loading in New Lakes. *Water* 14, 1008. <https://doi.org/10.3390/w14071008>
- Kuo, S., 2018. Phosphorus, in: Sparks, D.L., Page, A.L., Helmke, P.A., Loeppert, R.H., Soltanpour, P.N., Tabatabai, M.A., Johnston, C.T., Sumner, M.E. (Eds.), *SSSA Book Series. Soil Science Society of America, American Society of Agronomy, Madison, WI, USA*, pp. 869–919. <https://doi.org/10.2136/sssabookser5.3.c32>
- Le Quéré, C., Andrew, R.M., Friedlingstein, P., Sitch, S., Pongratz, J., Manning, A.C.,

- Korsbakken, J.I., Peters, G.P., Canadell, J.G., Jackson, R.B., Boden, T.A., Tans, P.P., Andrews, O.D., Arora, V.K., Bakker, D.C.E., Barbero, L., Becker, M., Betts, R.A., Bopp, L., Chevallier, F., Chini, L.P., Ciais, P., Cosca, C.E., Cross, J., Currie, K., Gasser, T., Harris, I., Hauck, J., Haverd, V., Houghton, R.A., Hunt, C.W., Hurtt, G., Ilyina, T., Jain, A.K., Kato, E., Kautz, M., Keeling, R.F., Klein Goldewijk, K., Körtzinger, A., Landschützer, P., Lefèvre, N., Lenton, A., Lienert, S., Lima, I., Lombardozzi, D., Metzl, N., Millero, F., Monteiro, P.M.S., Munro, D.R., Nabel, J.E.M.S., Nakaoka, S., Nojiri, Y., Padin, X.A., Pregon, A., Pfeil, B., Pierrot, D., Poulter, B., Rehder, G., Reimer, J., Rödenbeck, C., Schwinger, J., Séférian, R., Skjelvan, I., Stocker, B.D., Tian, H., Tilbrook, B., Tubiello, F.N., van der Laan-Luijkx, I.T., van der Werf, G.R., van Heuven, S., Viovy, N., Vuichard, N., Walker, A.P., Watson, A.J., Wiltshire, A.J., Zaehle, S., Zhu, D., 2018. Global Carbon Budget 2017. *Earth Syst. Sci. Data* 10, 405–448. <https://doi.org/10.5194/essd-10-405-2018>
- Li, Y., Shang, J., Zhang, C., Zhang, W., Niu, L., Wang, L., Zhang, H., 2021. The role of freshwater eutrophication in greenhouse gas emissions: A review. *Science of The Total Environment* 768, 144582. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144582>
- Liang, Z., Soranno, P.A., Wagner, T., 2020. The role of phosphorus and nitrogen on chlorophyll a: Evidence from hundreds of lakes. *Water Research* 185, 116236. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116236>
- Lin, Q., Liu, E., Zhang, E., Bindler, R., Nath, B., Zhang, K., Shen, J., 2022. Spatial variation of organic carbon sequestration in large lakes and implications for carbon stock quantification. *CATENA* 208, 105768. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2021.105768>
- Liski, J., Palosuo, T., Peltoniemi, M., Sievänen, R., 2005. Carbon and decomposition model Yasso for forest soils. *Ecological Modelling* 189, 168–182. <https://doi.org/10.1016/j.ecolmodel.2005.03.005>
- Londoño-Escobar, J.I., Mojica-Buitrago, J., Molano-Mendoza, J.C., Cañon-Romero, Y., Ruíz-Solano, V., Oneida-Pérez, N., González, M.C., 2010. Técnicas mineralógicas, químicas y metalúrgicas para la caracterización de menas auríferas. Servicio Geológico Colombiano. <https://doi.org/10.32685/9789589789667>
- Lovley, D.R., 1987. Organic matter mineralization with the reduction of ferric iron: A review. *Geomicrobiology Journal* 5, 375–399. <https://doi.org/10.1080/01490458709385975>
- Lü, C., Yan, D., He, J., Zhou, B., Li, L., Zheng, Q., 2017. Environmental geochemistry significance of organic phosphorus: An insight from its adsorption on iron oxides. *Applied Geochemistry* 84, 52–60. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.05.026>
- Lüring, M., Faassen, E.J., 2012. Controlling toxic cyanobacteria: Effects of dredging and phosphorus-binding clay on cyanobacteria and microcystins. *Water Research* 46, 1447–1459. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.11.008>
- Luu, Y.-S., 2003. Review: microbial mechanisms of accessing insoluble Fe(III) as an energy source. *World Journal of Microbiology and Biotechnology* 19, 215–225. <https://doi.org/10.1023/A:1023225521311>
- Malyan, S.K., Singh, O., Kumar, A., Anand, G., Singh, R., Singh, S., Yu, Z., Kumar, J.,

- Fagodiya, R.K., Kumar, A., 2022. Greenhouse Gases Trade-Off from Ponds: An Overview of Emission Process and Their Driving Factors. *Water* 14, 970. <https://doi.org/10.3390/w14060970>
- Márquez-Pacheco, H., 2015. Evaluación de la carga interna de fósforo en un cuerpo de agua y propuesta de su regulación mediante inmovilización en sedimento. Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México.
- Márquez-Pacheco, H., Hansen, A.M., Falcón-Rojas, A., 2013. Phosphorous control in a eutrophied reservoir. *Environ Sci Pollut Res* 20, 8446–8456. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1701-2>
- McCright, C., McCoy, J., Robbins, N., Comfort, S., 2023. Slow-Release Lanthanum Effectively Reduces Phosphate in Eutrophic Ponds without Accumulating in Fish. *Environments* 10, 20. <https://doi.org/10.3390/environments10020020>
- Merck, 2021a. Calcium Test 14815 [WWW Document]. URL https://www.merckmillipore.com/MX/es/product/SQ-Calcium-Test,MDA_CHEM-114815 (accessed 4.29.22).
- Merck, 2021b. Test Manganese-114770 [WWW Document]. URL https://www.merckmillipore.com/MX/es/product/Manganese-Test,MDA_CHEM-114770 (accessed 9.11.21).
- Merck, 2021c. Sodium Cell Test 100885 [WWW Document]. URL https://www.merckmillipore.com/MX/es/product/Sodium-Cell-Test-in-nutrient-solutions-for-fertilization,MDA_CHEM-100885 (accessed 4.28.22).
- Merck, 2021d. Potassium Cell Test [WWW Document]. URL https://www.merckmillipore.com/MX/es/product/Potassium-Cell-Test,MDA_CHEM-114562 (accessed 4.29.22).
- Merck, 2021e. Chloride Test 14897 [WWW Document]. URL https://www.merckmillipore.com/MX/es/product/Chloride-Test,MDA_CHEM-114897 (accessed 4.28.22).
- Merck, 2021f. Test Alkalinity 111109 [WWW Document]. URL https://www.merckmillipore.com/MX/es/product/Alkalinity-Test,MDA_CHEM-111109#documentation (accessed 9.11.21).
- Metcalf, L., Eddy, H.P., Tchobanoglous, G., 2004. *Wastewater engineering : treatment, disposal, and reuse*, 4th ed. McGraw-Hill, New York, United States.
- Mishra, R.K., 2023. The Effect of Eutrophication on Drinking Water. *BJMAS* 4, 7–20. <https://doi.org/10.37745/bjmas.2022.0096>
- Molot, L.A., Watson, S.B., Creed, I.F., Trick, C.G., McCabe, S.K., Verschoor, M.J., Sorichetti, R.J., Powe, C., Venkiteswaran, J.J., Schiff, S.L., 2014. A novel model for cyanobacteria bloom formation: the critical role of anoxia and ferrous iron. *Freshw Biol* 59, 1323–1340. <https://doi.org/10.1111/fwb.12334>
- Müller, B., Bryant, L.D., Matzinger, A., Wüest, A., 2012. Hypolimnetic Oxygen Depletion in Eutrophic Lakes. *Environ. Sci. Technol.* 46, 9964–9971. <https://doi.org/10.1021/es301422r>
- Munhoven, G., 2021. Model of Early Diagenesis in the Upper Sediment with Adaptable

complexity – MEDUSA (v. 2): a time-dependent biogeochemical sediment module for Earth system models, process analysis and teaching. *Geosci. Model Dev.* 14, 3603–3631. <https://doi.org/10.5194/gmd-14-3603-2021>

Myhre, G., Shindell, D., Bréon, F.-M., Collins, W., Fuglestedt, J., Huang, J., Koch, D., Lamarque, J.-F., Lee, D., Mendoza, B., Nakajima, T., Robock, A., Stephens, G., Zhang, H., Aamaas, B., Boucher, O., Dalsøren, S.B., Daniel, J.S., Forster, P., Granier, C., Haigh, J., Hodnebrog, Ø., Kaplan, J.O., Marston, G., Nielsen, C.J., O'Neill, B.C., Peters, G.P., Pongratz, J., Ramaswamy, V., Roth, R., Rotstayn, L., Smith, S.J., Stevenson, D., Vernier, J.-P., Wild, O., Young, P., Jacob, D., Ravishankara, A.R., Shine, K., 2013. Anthropogenic and Natural Radiative Forcing. In: *Climate Change 2013: The physical science basis. Contribution of working groups I to the fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate change.* Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, United State.

Nandini, S., Sánchez-Zamora, C., Sarma, S.S.S., 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* 688, 1348–1358. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.297>

Ouddane, B., Boust, D., Martin, E., Fischer, J.C., Wartel, M., 2001. The Post-Depositional Reactivity of Iron and Manganese in the Sediments of a Macrotidal Estuarine System. *Estuaries* 24, 1015. <https://doi.org/10.2307/1353014>

Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 2013. A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. United State.

Parton, W.J., 1996. The CENTURY model, in: Powlson, D.S., Smith, P., Smith, J.U. (Eds.), *Evaluation of Soil Organic Matter Models.* Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 283–291. https://doi.org/10.1007/978-3-642-61094-3_23

Petsch, S.T., 2014. The Global Oxygen Cycle, in: *Treatise on Geochemistry.* Elsevier, pp. 437–473. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00811-1>

Phillips, D.L., Gregg, J.W., 2008. IsoSource: stable isotope mixing model for partitioning an excess number of sources. [WWW Document]. *Stable Isotope Mixing Models for Estimating Source Proportions.* URL <https://www.epa.gov/eco-research/stable-isotope-mixing-models-estimating-source-proportions> (accessed 8.15.22).

Phoslock Europe GmbH, 2022. About Phoslock [WWW Document]. URL <https://www.phoslock.eu/es/sobre-phoslock> (accessed 5.21.21).

Rochette, P., Eriksen-Hamel, N.S., 2008. Chamber Measurements of Soil Nitrous Oxide Flux: Are Absolute Values Reliable? *Soil Sci. Soc. Am. J.* 72, 331–342. <https://doi.org/10.2136/sssaj2007.0215>

Rudberg, D., Duc, N.T., Schenk, J., Sieczko, A.K., Pajala, G., Sawakuchi, H.O., Verheijen, H.A., Melack, J.M., MacIntyre, S., Karlsson, J., Bastviken, D., 2021. Diel Variability of CO₂ Emissions From Northern Lakes. *J Geophys Res Biogeosci* 126. <https://doi.org/10.1029/2021JG006246>

- Salk, K.R., Venkiteswaran, J.J., Couture, R., Higgins, S.N., Paterson, M.J., Schiff, S.L., 2022. Warming combined with experimental eutrophication intensifies lake phytoplankton blooms. *Limnology & Oceanography* 67, 147–158. <https://doi.org/10.1002/lno.11982>
- Sánchez-Carrillo, S., Alcocer, J., Vargas-Sánchez, M., Soria-Reinoso, I., Rivera-Herrera, E.M., Cortés-Guzmán, D., Cuevas-Lara, D., Guzmán-Arias, A.P., Merino-Ibarra, M., Oseguera, L.A., 2022. Greenhouse gas emissions from Mexican inland waters: first estimation and uncertainty using an upscaling approach. *Inland Waters* 1–17. <https://doi.org/10.1080/20442041.2021.2009310>
- Sandoval-Chacón, Da.A., Hansen, A.M., 2022. Effect of Eutrophication Control Methods on the Generation of Greenhouse Carbon Gases in Sediment. *Water* 14, 1705. <https://doi.org/10.3390/w14111705>
- Sawakuchi, H.O., Martin, G., Peura, S., Bertilsson, S., Karlsson, J., Bastviken, D., 2021. Phosphorus Regulation of Methane Oxidation in Water From Ice-Covered Lakes. *JGR Biogeosciences* 126. <https://doi.org/10.1029/2020JG006190>
- Seaton, N.A., Walton, J.P.R.B., Quirk, N., 1989. A new analysis method for the determination of the pore size distribution of porous carbons from nitrogen adsorption measurements. *Carbon* 27, 853–861. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(89\)90035-3](https://doi.org/10.1016/0008-6223(89)90035-3)
- Seibert, S.L., Greskowiak, J., Prommer, H., Böttcher, M.E., Massmann, G., 2019. Modeling of biogeochemical processes in a barrier island freshwater lens (Spiekeroog, Germany). *Journal of Hydrology* 575, 1133–1144. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2019.05.094>
- SEMARNAT, (Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales), 2021. Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-2021, que establece los Límites Máximos Permisibles de contaminantes en las descargas de agua residuales en aguas y bienes nacionales. [WWW Document]. NOM-001-SEMARNAT-2021. URL <https://www.gob.mx/semarnat/prensa/se-publica-nom-001-semarnat-2021-que-establece-limites-de-contaminantes-en-descargas-de-aguas-residuales?idiom=es#:~:text=La%20NOM%2D001%2DSEMARNAT%2D2021%20actualiza%20la%20Norma%20Oficial,esta%20%20C3%BA%20ya%20no%20cumpl%20%20C3%ADa.> (accessed 2.7.21).
- SEMARNAT, (Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales), 2015. Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente [WWW Document]. URL <https://biblioteca.semarnat.gob.mx/janium/Documentos/Ciga/agenda/DOFsr/148.pdf> (accessed 2.7.23).
- SEMARNAT, (Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales), 2013. Indicadores de calidad del agua [WWW Document]. Compendio de Estadísticas Ambientales. URL https://apps1.semarnat.gob.mx:8443/dgeia/compendio_2013/dgeiawf.semarnat.gob.mx_8080/ibi_apps/WFServlet28b9.html (accessed 2.7.23).
- SEMARNAT, (Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales), 1996. Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996, que establece los Límites Máximos

- Permisibles de contaminantes en las descargas de agua residuales en aguas y bienes nacionales. [WWW Document]. NOM-001-ECOL-1996. URL <https://www.profepa.gob.mx/innovaportal/file/3290/1/nom-001-semarnat-1996.pdf> (accessed 2.7.96).
- SINA, 2019. (Sistema Nacional de Información del Agua). Valle de Bravo [WWW Document]. URL <http://sina.conagua.gob.mx/sina/tema.php?tema=presasPrincipales> (accessed 7.20.22).
- Sjöström, J.K., Bindler, R., Granberg, T., Kylander, M.E., 2019. Procedure for Organic Matter Removal from Peat Samples for XRD Mineral Analysis. *Wetlands* 39, 473–481. <https://doi.org/10.1007/s13157-018-1093-7>
- Smith, V.H., Joye, S.B., Howarth, R.W., 2006. Eutrophication of freshwater and marine ecosystems. *Limnol. Oceanogr.* 51, 351–355. https://doi.org/10.4319/lo.2006.51.1_part_2.0351
- Smith, V.H., Schindler, D.W., 2009. Eutrophication science: where do we go from here? *Trends in Ecology & Evolution* 24, 201–207. <https://doi.org/10.1016/j.tree.2008.11.009>
- Sommer, S.G., Knudsen, L., 2021. Impact of Danish Livestock and Manure Management Regulations on Nitrogen Pollution, Crop Production, and Economy. *Front. Sustain.* 2, 658231. <https://doi.org/10.3389/frsus.2021.658231>
- Søndergaard, M., Jensen, J.P., Jeppesen, E., 2003. Role of sediment and internal loading of phosphorus in shallow lakes. *Hydrobiologia* 506–509, 135–145. <https://doi.org/10.1023/B:HYDR.0000008611.12704.dd>
- Søndergaard, M., Nielsen, A., Skov, C., Baktoft, H., Reitzel, K., Kragh, T., Davidson, T.A., 2023. Temporarily and frequently occurring summer stratification and its effects on nutrient dynamics, greenhouse gas emission and fish habitat use: case study from Lake Ormstrup (Denmark). *Hydrobiologia* 850, 65–79. <https://doi.org/10.1007/s10750-022-05039-9>
- Spears, B.M., Lürling, M., Yasserli, S., Castro-Castellon, A.T., Gibbs, M., Meis, S., McDonald, C., McIntosh, J., Sleep, D., Van Oosterhout, F., 2013. Lake responses following lanthanum-modified bentonite clay (Phoslock®) application: An analysis of water column lanthanum data from 16 case study lakes. *Water Research* 47, 5930–5942. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.07.016>
- SRI Instrument, 2022. Method 25 Methane/Nonmethane GC [WWW Document]. URL https://www.srigc.com/home/product_detail/method-25-methanenonmethane-gc (accessed 8.12.21).
- St. Louis, V.L., Kelly, C.A., Duchemin, É., Rudd, J.W.M., Rosenberg, D.M., 2000. Reservoir Surfaces as Sources of Greenhouse Gases to the Atmosphere: A Global Estimate. *BioScience* 50, 766. [https://doi.org/10.1641/0006-3568\(2000\)050\[0766:RSASOG\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1641/0006-3568(2000)050[0766:RSASOG]2.0.CO;2)
- Steinsberger, T., Schwefel, R., Wüest, A., Müller, B., 2020. Hypolimnetic oxygen depletion rates in deep lakes: Effects of trophic state and organic matter accumulation. *Limnology and Oceanography* 65, 3128–3138.

<https://doi.org/10.1002/Ino.11578>

- Stoeva, M.K., Coates, J.D., 2019. Specific inhibitors of respiratory sulfate reduction: towards a mechanistic understanding. *Microbiology* 165, 254–269. <https://doi.org/10.1099/mic.0.000750>
- Thorbergsdóttir, I.M., Reynir Gíslason, S., Ingvason, H.R., Einarsson, Á., 2004. Benthic oxygen flux in the highly productive subarctic Lake Myvatn, Iceland: In situ benthic flux chamber study. *Aquatic Ecology* 38, 177–189. <https://doi.org/10.1023/B:AECO.0000032057.95464.ad>
- Tranvik, L.J., Downing, J.A., Cotner, J.B., Loiselle, S.A., Striegl, R.G., Ballatore, T.J., Dillon, P., Finlay, K., Fortino, K., Knoll, L.B., Kortelainen, P.L., Kutser, T., Larsen, Soren., Laurion, I., Leech, D.M., McCallister, S.L., McKnight, D.M., Melack, J.M., Overholt, E., Porter, J.A., Prairie, Y., Renwick, W.H., Roland, F., Sherman, B.S., Schindler, D.W., Sobek, S., Tremblay, A., Vanni, M.J., Verschoor, A.M., von Wachenfeldt, E., Weyhenmeyer, G.A., 2009. Lakes and reservoirs as regulators of carbon cycling and climate. *Limnol. Oceanogr.* 54, 2298–2314. https://doi.org/10.4319/lo.2009.54.6_part_2.2298
- Tundisi, J.G., Matsumura-Tundisi, T., Ciminelli, V.S., Barbosa, F.A., 2015. Water availability, water quality water governance: the future ahead. *Proc. IAHS* 366, 75–79. <https://doi.org/10.5194/piahs-366-75-2015>
- Van Afferden, M., Hansen, A.M., Kaiser, C., Chapelain, N., 2006. Laboratory test system to measure microbial respiration rate. *IJEP* 26, 220. <https://doi.org/10.1504/IJEP.2006.009108>
- Van Afferden, M., Hansen, A.M., Torres-Bejarano, F., 2008. Saneamiento del vaso Cencali, Villahermosa, Tabasco II. *Diseño del proceso* 22, 57–70.
- Villanueva-Beltrán, J.T., 2011. Evaluación de la carga externa de fósforo y nitrógeno en la presa Valle de Bravo y propuesta de solución. Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México.
- Wallace, J., Hobbe, P., 2006. Atmospheric Science, in: *Atmospheric Science*. Elsevier, pp. ii–iii.
- Walthert, L., Graf, U., Kammer, A., Luster, J., Pezzotta, D., Zimmermann, S., Hagedorn, F., 2010. Determination of organic and inorganic carbon, $\delta^{13}\text{C}$, and nitrogen in soils containing carbonates after acid fumigation with HCl. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 173, 207–216. <https://doi.org/10.1002/jpln.200900158>
- Weyhenmeyer, G.A., Kosten, S., Wallin, M.B., Tranvik, L.J., Jeppesen, E., Roland, F., 2015. Significant fraction of CO₂ emissions from boreal lakes derived from hydrologic inorganic carbon inputs. *Nature Geosci* 8, 933–936. <https://doi.org/10.1038/ngeo2582>
- Wilson, R.M., Tfaily, M.M., Rich, V.I., Keller, J.K., Bridgham, S.D., Zalman, C.M., Meredith, L., Hanson, P.J., Hines, M., Pfeifer-Meister, L., Saleska, S.R., Crill, P., Cooper, W.T., Chanton, J.P., Kostka, J.E., 2017. Hydrogenation of organic matter as a terminal electron sink sustains high CO₂:CH₄ production ratios during anaerobic decomposition. *Organic Geochemistry* 112, 22–32. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2017.06.011>

- World Bank, CONAGUA, 2015. Diagnóstico para el manejo integral de las subcuencas Tuxpan, El Bosque, Ixtapan del Oro, Valle de Bravo, Colorines-Chilesdo y Villa Victoria pertenecientes al Sistema Cutzamala [WWW Document]. URL <https://www.gob.mx/conagua/documentos/diagnostico-para-el-manejo-integral-de-las-subcuencas-tuxpan-el-bosque-ixtapan-del-oro-valle-de-bravo-colorines-chilesdo-y-villa-victoria-pertenecientes-al-sistema-cutzamala> (accessed 7.20.22).
- Xiao, Q., Liu, Z., Hu, Z., Wang, W., Zhang, M., Xiao, W., Duan, H., 2021. Notable changes of carbon dioxide in a eutrophic lake caused by water diversion. *Journal of Hydrology* 603, 127064. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2021.127064>
- Yuan, L.L., Pollard, A.I., 2018. Changes in the relationship between zooplankton and phytoplankton biomasses across a eutrophication gradient. *Limnol. Oceanogr.* 63, 2493–2507. <https://doi.org/10.1002/lno.10955>
- Zahed, M.A., Salehi, S., Tabari, Y., Farraji, H., Ataei-Kachooei, S., Zinatizadeh, A.A., Kamali, N., Mahjouri, M., 2022. Phosphorus removal and recovery: state of the science and challenges. *Environ Sci Pollut Res* 29, 58561–58589. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-21637-5>
- Zamparas, M., Zacharias, I., 2014. Restoration of eutrophic freshwater by managing internal nutrient loads. A review. *Science of The Total Environment* 496, 551–562. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.07.076>
- Zamparas, M.G., 2021. Management Strategies for Lake Restoration, in: Zamparas, M.G., Kyriakopoulos, G.L. (Eds.), *Chemical Lake Restoration*. Springer International Publishing, Cham, pp. 69–100. https://doi.org/10.1007/978-3-030-76380-0_4
- Zhan, Q., Stratmann, C.N., van der Geest, H.G., Veraart, A.J., Brenzinger, K., Lürling, M., de Senerpont Domis, L.N., 2021. Effectiveness of phosphorus control under extreme heatwaves: implications for sediment nutrient releases and greenhouse gas emissions. *Biogeochemistry* 156, 421–436. <https://doi.org/10.1007/s10533-021-00854-z>
- Zhang, Y., Luo, P., Zhao, S., Kang, S., Wang, P., Zhou, M., Lyu, J., 2020. Control and remediation methods for eutrophic lakes in the past 30 years. *Water Science and Technology* 81, 1099–1113. <https://doi.org/10.2166/wst.2020.218>
- Zhou, J., Han, X., Brookes, J.D., Qin, B., 2022. High probability of nitrogen and phosphorus co-limitation occurring in eutrophic lakes. *Environmental Pollution* 292, 118276. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118276>
- Zimmermann, M., Mayr, M.J., Bürgmann, H., Eugster, W., Steinsberger, T., Wehrli, B., Brand, A., Bouffard, D., 2021. Microbial methane oxidation efficiency and robustness during lake overturn. *Limnol Oceanogr Letters* 6, 320–328. <https://doi.org/10.1002/lol2.10209>
- Zurita, F., Roy, E.D., White, J.R., 2012. Municipal wastewater treatment in Mexico: current status and opportunities for employing ecological treatment systems. *Environmental Technology* 33, 1151–1158. <https://doi.org/10.1080/09593330.2011.610364>

Anexo I. Caracterización del sedimento

a) Área de superficie y distribución de poros

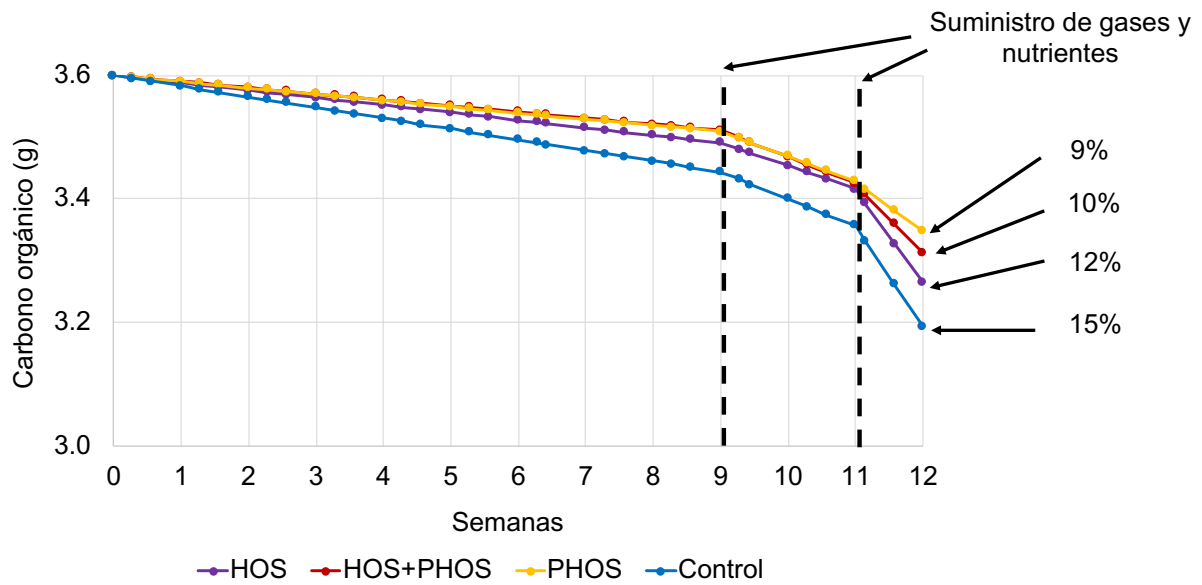
La eficacia de los métodos para el control de la eutroficación dependerá de la accesibilidad de nutrientes y bacterias dentro de la estructura porosa del sedimento y surge la interrogante si la aplicación de los métodos causa cambios en la estructura de los poros en el sedimento.

Para evaluar los efectos de los tratamientos HOS y PHOS de forma individual y combinada, en reactores experimentales con muestras de agua y sedimento de un cuerpo de agua eutrófica, se dio seguimiento a la velocidad de mineralización de materia orgánica (respirometría), la inmovilización de fósforo y a los cambios en volúmenes de poro y en la distribución de los áreas de poro en el sedimento, por el método de fisisorción con $N_2(g)$, con los siguientes parámetros para el acondicionamiento del equipo:

- Desgasificación: 150 °C, 590 Torr (1 Torr~1 mm de Hg), 104 h
- Fisisorción: $N_2(g)$ (Infra pureza >99.999%)
- Adsorción: 0.02 – 684, $\Delta = 16$ mm Hg
- Desorción: 684 – 0.02, $\Delta = 30$ mm Hg
- Density Function Theory (Modelo DFT), (Seaton et al., 1989).

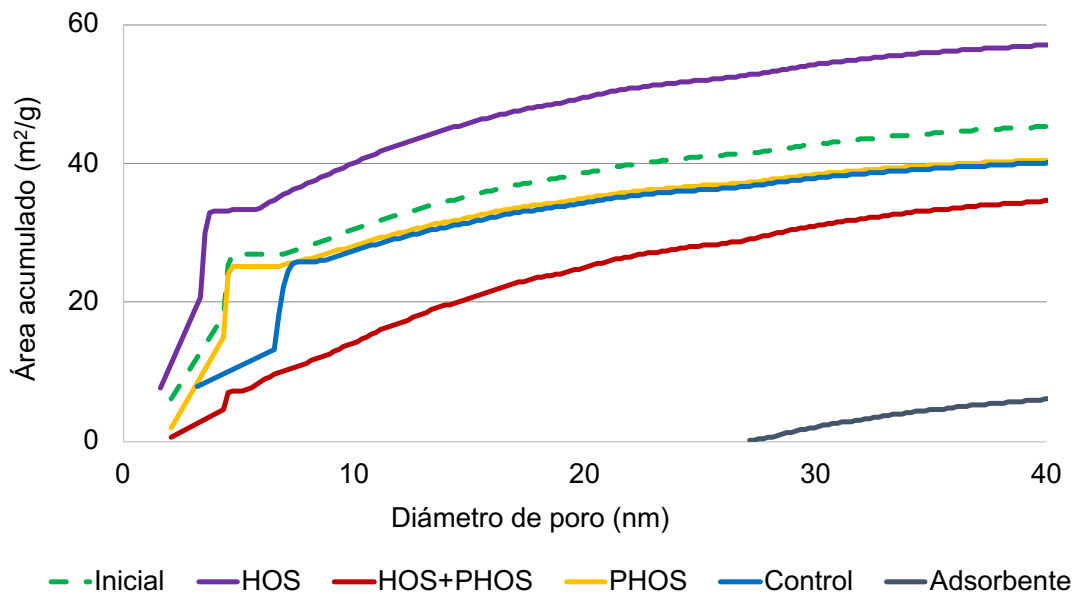
El sedimento presentó un tamaño de poro predominante de 5 ± 1 $cm^3 g^{-1}$ con un área superficial específico inicial de $46 m^2 g^{-1}$, mismo que aumentó a $58 m^2 g^{-1}$ con el tratamiento HOS y disminuyó a $41 m^2 g^{-1}$ o menos con los tratamientos PHOS, combinado y cuando no se aplicó tratamiento alguno (CONTROL). El volumen de poro se mantuvo en 0.09 ± 0.01 $cm^3 g^{-1}$ sin variación entre tratamientos.

Se determinó que la velocidad de mineralización de materia orgánica fue mayor en el reactor Control (44% de la materia orgánica en el sedimento) y menor en los reactores con tratamientos ($32 \pm 5\%$ de la materia orgánica en el sedimento). Es decir, los tratamientos disminuyeron la mineralización de la materia orgánica. En conclusión, los tratamientos aplicados para el control de la eutroficación no afectaron el volumen ni el diámetro de poro en el sedimento.



Mineralización del Carbono orgánico en reactores experimentales

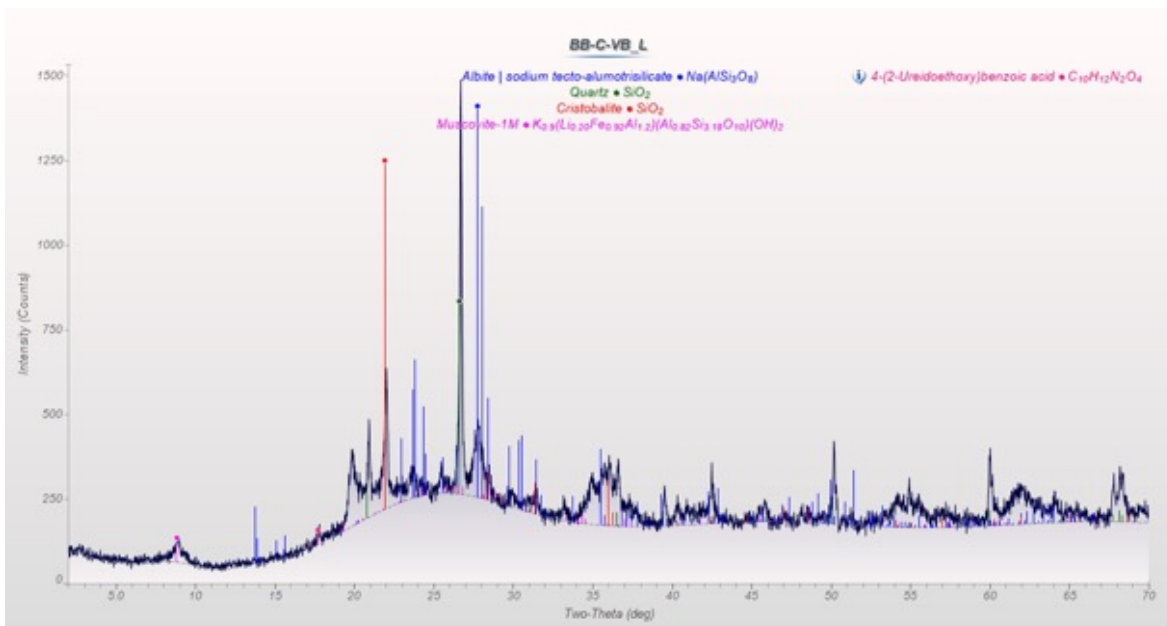
Las diferencias observadas en velocidad de mineralización de materia orgánica se explicaron más por la aplicación de tratamientos que por la distribución de los poros en el sedimento. Para futuros trabajos se buscará qué reacciones de mineralización predominan con los diferentes tratamientos y si existe relación con los cambios en porosidad del sedimento.



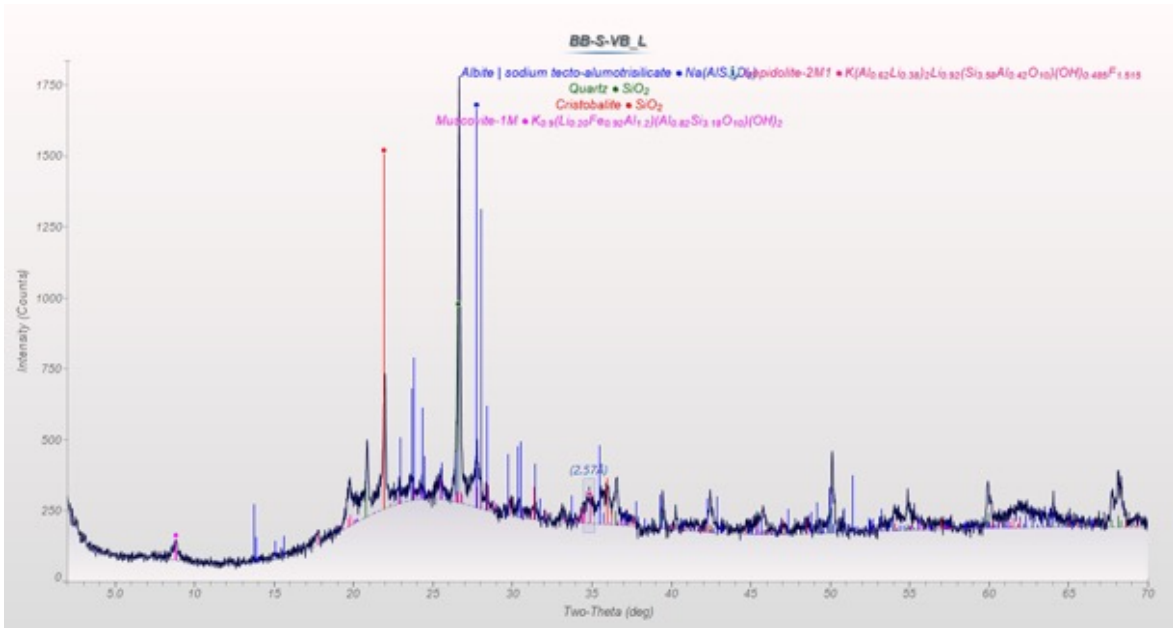
Estructura porosa del sedimento y efecto de la aplicación de métodos para control de la eutroficación

b) Mineralogía

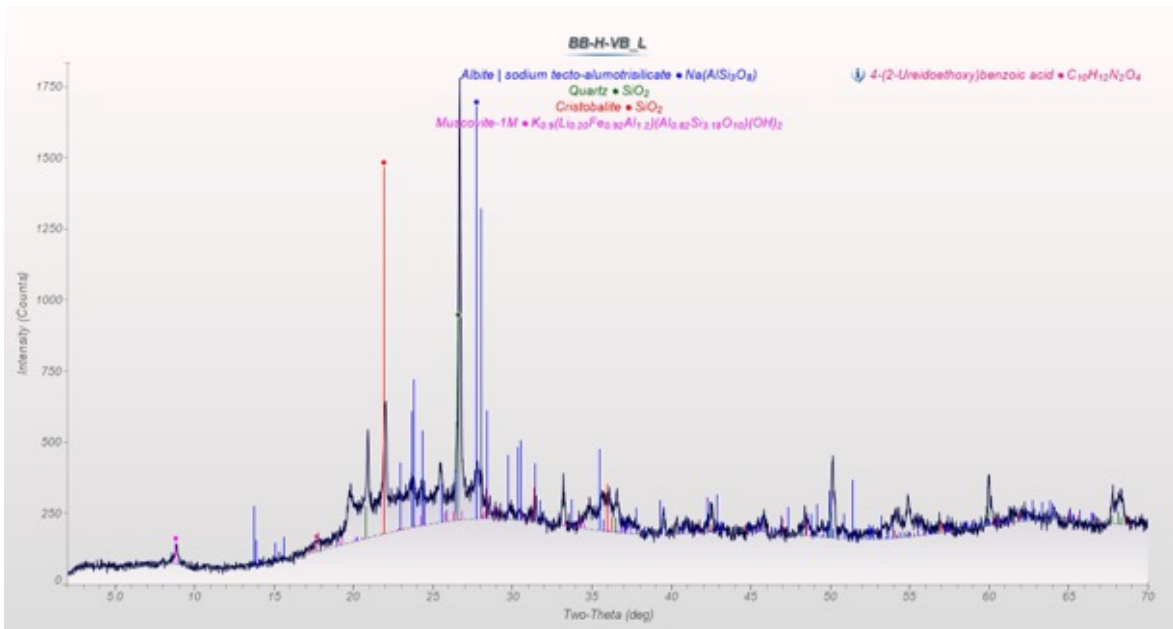
Se determinó la mineralogía en la muestra compuesta del sedimento de la presa Valle de Bravo, así como el sedimento utilizado en el experimento de respiración. Todas las muestras fueron secadas al aire y posteriormente se incineraron a 500°C para la remoción de materia orgánica (Sjöström et al., 2019). Las muestras se enviarán al Laboratorio de Difracción de Rayos X, Instituto Energías Renovables, Universidad Nacional Autónoma de México, Temixco, Morelos. Al analizar los resultados de la mineralogía y del área de superficie, no se observa que se produzcan cambios en la fracción mineral del sedimento por efecto de la aplicación de los métodos para el control de la eutroficación.



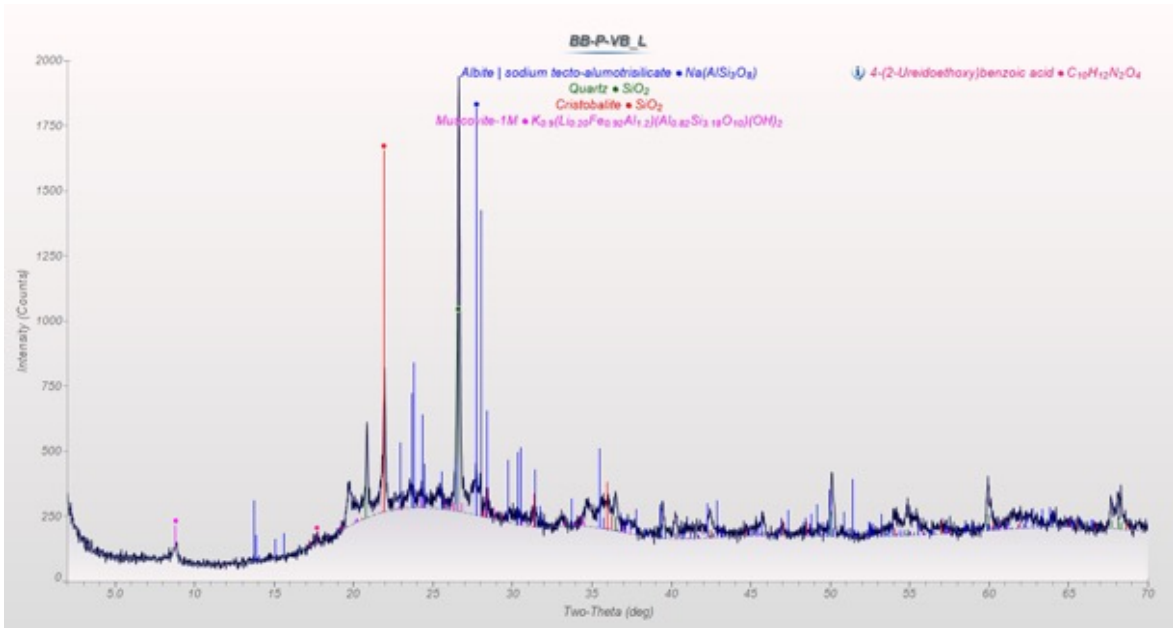
Difractograma de muestra de sedimento antes de aplicación de métodos de control



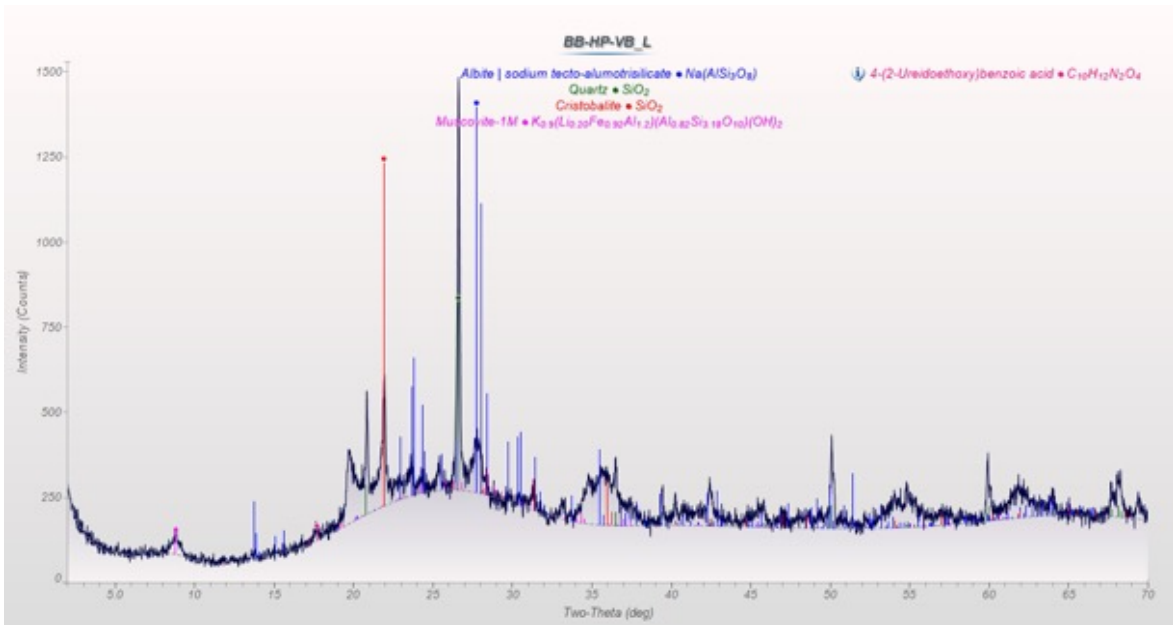
Difractograma de muestra de sedimento. Reactor CONTROL



Difractograma de muestra de sedimento. Reactor HOS



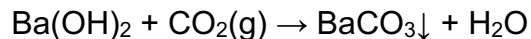
Difractograma de muestra de sedimento. Reactor PHOS



Difractograma de muestra de sedimento. Reactor HOS+PHOS

Anexo II. Determinación de CO₂ en trampas alcalinas

A través del método descrito por Van Afferden et al. (2006), se determinaron las cantidades de CO₂ emitidas desde los reactores en trampas con una solución alcalina de (BaOH)₂, en la cual el CO₂ precipita como BaCO₃, la reacción se presenta en (Ec.4).



El cálculo del CO₂ se realizó aplicando la (Ec.5). Previamente se obtuvieron los coeficientes (K) por titulación ácido fuerte-base fuerte, y los factores de ajuste calculados a partir del monitoreando en las variaciones de temperatura en la CE durante 24 h (a)

$$\Delta n\text{CO}_2 = [\text{S}_{(\text{T}1)} - k_{(\text{T}1)}] [\text{a}_{(\text{T}1)}]^{-1} - [\text{S}_{(\text{T}2)} - k_{(\text{T}2)}] [\text{a}_{(\text{T}2)}]^{-1} * \text{V}$$

Donde:

$\Delta n\text{CO}_2 =$ CO₂ absorbido en la solución alcalina (mmol L⁻¹)

$\text{S}_{(\text{T}1)} =$ CE medido en el tiempo 1 (mS cm⁻¹)

$\text{S}_{(\text{T}2)} =$ CE medido en el tiempo (mS cm⁻¹)

$k_{(\text{T}1)} =$ Coeficiente de corrección para CE en el tiempo 1 (mS cm⁻¹)

$k_{(\text{T}2)} =$ Coeficiente de corrección para CE en el tiempo 2 (mS cm⁻¹)

$\text{a}_{(\text{T}1)} =$ Factor de ajuste de temperatura para el tiempo 1 (mS cm⁻¹·mmol⁻¹)

$\text{a}_{(\text{T}2)} =$ Factor de ajuste de temperatura para el tiempo 2 (mS cm⁻¹·mmol⁻¹)

$\text{V} =$ Volumen de la solución de Ba(OH)₂ en la trampa alcalina (L)

Reactor	Fecha	Tiempo	CE 1	Temp 1	CE 2	Temp 2	S _(T1)	K _(T1)	a _(T1)	S _(T2)	K _(T2)	a _(T2)
HOS	29-jun	1	3.369	24.8	3.336	24.8	3.369	0.01	0.39	3.34	0.01	0.39
	29-jun	2	3.336	24.8	3.272	24.8	3.336	0.01	0.39	3.27	0.01	0.39
	29-jun	3	3.272	24.8	3.271	24.8	3.272	0.01	0.39	3.27	0.01	0.39
	31-ago	1	3.304	24.4	2.724	24.3	3.304	0.01	0.39	2.72	0.01	0.39
	31-ago	2	2.724	24.3	2.477	24.3	2.724	0.01	0.39	2.48	0.01	0.39
	31-ago	3	2.477	24.3	1.978	24.3	2.477	0.01	0.39	1.98	0.01	0.39
	14-sep	1	3.336	24.4	2.380	24.3	3.336	0.01	0.39	2.38	0.01	0.39
	14-sep	2	2.380	24.3	1.983	24.3	2.380	0.01	0.39	1.98	0.01	0.39
	14-sep	3	1.983	24.3	1.910	24.3	1.983	0.01	0.39	1.91	0.01	0.39
	23-sep	1	3.358	24.0	2.144	24.0	3.358	0.01	0.39	2.14	0.01	0.39
	23-sep	2	2.144	24.1	1.348	24.1	2.144	0.01	0.39	1.35	0.01	0.39
	23-sep	3	1.348	24.0	0.876	24.0	1.348	0.01	0.39	0.88	0.01	0.39

Reactor	Fecha	Tiempo	CE 1	Temp 1	CE 2	Temp 2	S _(T1)	K _(T1)	a _(T1)	S _(T2)	K _(T2)	a _(T2)
HOS+PHOS	29-jun	1	3.410	24.2	3.399	24.3	3.410	0.01	0.39	3.40	0.01	0.39
	29-jun	2	3.399	24.3	3.253	24.3	3.399	0.01	0.39	3.25	0.01	0.39
	29-jun	3	3.253	24.2	3.252	24.1	3.253	0.01	0.39	3.25	0.01	0.39
	31-ago	1	3.175	24.4	2.329	24.3	3.175	0.01	0.39	2.33	0.01	0.39
	31-ago	2	2.329	24.3	2.173	24.3	2.329	0.01	0.39	2.17	0.01	0.39
	31-ago	3	2.173	24.3	2.169	24.3	2.173	0.01	0.39	2.17	0.01	0.39
	14-sep	1	3.410	24.4	2.713	24.4	3.410	0.01	0.39	2.71	0.01	0.39
	14-sep	2	2.713	24.4	2.570	24.3	2.713	0.01	0.39	2.57	0.01	0.39
	14-sep	3	2.570	24.3	2.216	24.3	2.570	0.01	0.39	2.22	0.01	0.39
	23-sep	1	3.597	23.8	2.443	24.0	3.597	0.01	0.39	2.44	0.01	0.39
	23-sep	2	2.443	23.8	2.156	24.1	2.443	0.01	0.39	2.16	0.01	0.39
	23-sep	3	2.156	23.8	1.785	24.0	2.156	0.01	0.39	1.79	0.01	0.39

Reactor	Fecha	Tiempo	CE 1	Temp 1	CE 2	Temp 2	S _(T1)	K _(T1)	a _(T1)	S _(T2)	K _(T2)	a _(T2)
PHOS	29-jun	1	3.369	24.8	3.366	24.8	3.369	0.01	0.39	3.37	0.01	0.39
	29-jun	2	3.376	24.8	3.288	24.8	3.376	0.01	0.39	3.29	0.01	0.39
	29-jun	3	3.288	24.8	3.269	24.8	3.288	0.01	0.39	3.27	0.01	0.39
	31-ago	1	3.304	24.4	3.233	24.3	3.304	0.01	0.39	3.23	0.01	0.39
	31-ago	2	3.233	24.3	3.114	24.3	3.233	0.01	0.39	3.11	0.01	0.39
	31-ago	3	3.114	24.3	2.845	24.3	3.114	0.01	0.39	2.85	0.01	0.39
	14-sep	1	3.336	24.4	2.921	24.3	3.336	0.01	0.39	2.92	0.01	0.39
	14-sep	2	2.921	24.3	2.793	24.3	2.921	0.01	0.39	2.79	0.01	0.39
	14-sep	3	2.793	24.3	2.583	24.3	2.793	0.01	0.39	2.58	0.01	0.39
	23-sep	1	3.358	24.0	2.772	24.0	3.358	0.01	0.39	2.77	0.01	0.39
	23-sep	2	2.772	24.1	2.296	24.1	2.772	0.01	0.39	2.30	0.01	0.39
	23-sep	3	2.296	24.0	2.132	24.0	2.296	0.01	0.39	2.13	0.01	0.39

Reactor	Fecha	Tiempo	CE 1	Temp 1	CE 2	Temp 2	S _(T1)	K _(T1)	a _(T1)	S _(T2)	K _(T2)	a _(T2)
CONTROL	29-jun	1	3.390	22.8	3.110	22.8	3.390	0.01	0.38	3.11	0.01	0.38
	29-jun	2	3.110	22.8	3.099	22.8	3.110	0.01	0.38	3.10	0.01	0.38
	29-jun	3	3.099	22.8	3.271	22.8	3.099	0.01	0.38	3.27	0.01	0.38
	31-ago	1	3.304	24.4	2.724	24.3	3.304	0.01	0.39	1.47	0.01	0.39
	31-ago	2	1.471	24.3	1.133	24.3	1.471	0.01	0.39	1.13	0.01	0.39
	31-ago	3	1.133	24.3	0.964	24.3	1.133	0.01	0.39	0.96	0.01	0.39
	14-sep	1	3.336	24.4	3.150	24.3	3.336	0.01	0.39	3.15	0.01	0.39
	14-sep	2	3.150	24.3	2.071	24.3	3.150	0.01	0.39	2.07	0.01	0.39
	14-sep	3	1.983	24.3	1.723	24.3	1.983	0.01	0.39	1.72	0.01	0.39
	23-sep	1	3.358	23.3	2.763	23.3	3.358	0.01	0.38	2.76	0.01	0.38
	23-sep	2	2.763	23.2	1.988	23.2	2.763	0.01	0.38	1.99	0.01	0.38
	23-sep	3	1.988	23.2	0.679	23.2	1.988	0.01	0.38	0.68	0.01	0.38

Anexo III. Programación para la modelación hidrogeoquímica

Para la modelación en PhreeqC se utilizó la siguiente estructura: a) *Solution*: introduce al modelo la composición química del agua; b) *Reaction*: Describe la reacción mineralización de carbono; c) *Kinetics*: para indicar la cantidad y el tiempo en el que el carbono reacciona y; d) *Rates*: las constantes de degradación. Para la modelación de cada reactor se utilizó la estructura: *Solution* , *Reaction*, *Kinetic* y *Rates*, modelando para cada uno de los periodos en los que se tuvo caracterización del agua, con lo cual se obtuvieron 3 soluciones (*solution*), la primera el día inicial, con lo cual se modelo el periodo (0 a 63 d), la segunda fue el 63 d para el periodo (63 – 71 d) y la última el 71d, para la modelación del periodo (71 – 84d). La descripción de cada una de las soluciones se presenta en las siguientes Tablas. Composición química del agua utilizada para la modelación del reactor HOS

Parámetro (mmol L ⁻¹)	Solution 1 (0 – 63 d)	Solution 2 (63 – 71 d)	Solution 3 (71 – 84 d)
pH*	8.4	6.1	6.2
Ca	0.317	0.317	0.317
Cl ⁻	0.110	0.110	0.110
Fe	0.003	0.043	0.003
K	0.074	0.074	0.074
Mg	0.255	0.255	0.255
Mn	0.003	0.033	0.003
N(-III)	0.033	0.161	0.244
N(V)	0.027	0.071	0.035
Na	0.374	0.374	0.374
O(Ø)	0.188	0.188	0.188
P	0.005	0.005	0.005
S(-II)	0.001	0.001	0.001
S(VI)	0.375	1.065	0.497

Composición química del agua utilizada para la modelación del reactor HOS+PHOS

Parámetro (mmol L ⁻¹)	Solution 1 (0 – 63 d)	Solution 2 (63 – 71 d)	Solution 3 (71 – 84 d)
pH*	8.4	6.0	6.2
Ca	0.317	0.317	0.317
Cl ⁻	0.110	0.110	0.110
Fe	0.003	0.002	0.116
K	0.074	0.074	0.074
Mg	0.255	0.255	0.255
Mn	0.003	0.003	0.011
N(-III)	0.033	0.122	0.205
N(V)	0.027	0.065	0.035
Na	0.374	0.374	0.374
O(Ø)	0.188	0.188	0.188
P	0.000	0.000	0.000
S(-II)	0.001	0.001	0.001
S(VI)	0.375	0.971	0.670

Composición química del agua utilizada para la modelación del reactor PHOS

Parámetro (mmol L ⁻¹)	Solution 1 (0 – 63 d)	Solution 2 (63 – 71 d)	Solution 3 (71 – 84 d)
pH*	8.4	6.3	6.3
Ca	0.317	0.317	0.317
Cl ⁻	0.110	0.110	0.110
Fe	0.003	0.002	0.023
K	0.074	0.074	0.074
Mg	0.255	0.255	0.255
Mn	0.003	0.003	0.004
N(-III)	0.033	0.183	0.278
N(V)	0.027	0.071	0.035
Na	0.374	0.374	0.374
O(Ø)	0.188	0.006	0.006
P	0.000	0.000	0.000
S(-II)	0.001	0.000	0.001
S(VI)	0.375	0.690	0.570

Composición química del agua utilizada para la modelación del reactor CONTROL

Parámetro (mmol L ⁻¹)	Solution 1 (0 – 63 d)	Solution 2 (63 – 71 d)	Solution 3 (71 – 84 d)
pH*	8.4	6.3	6.3
Ca	0.317	0.317	0.317
Cl ⁻	0.110	0.110	0.110
Fe	0.003	0.004	0.002
K	0.074	0.074	0.074
Mg	0.255	0.255	0.255
Mn	0.003	0.003	0.002
N(-III)	0.033	0.127	0.288
N(V)	0.027	0.071	0.035
Na	0.374	0.374	0.374
O(Ø)	0.188	0.006	0.006
P	0.000	0.000	0.004
S(-II)	0.001	0.004	0.004
S(VI)	0.375	1.381	0.605

Para cada uno de los periodos modelos se definió la reacción (Reaction) como $(\text{CH}_2\text{O})(\text{NH}_3)_{0.06}(\text{H}_3\text{PO}_4)_{0.009}$ con lo que se mantiene la relación estequiométrica 106C:16N:1P. Para programar la cinética (Kinetic) se calcularon los segundos que corresponden a cada uno de los periodos modelados así como la cantidad de carbono mineralizado.

Las tasas con que se modelaron cada periodo y cada reactor se obtuvieron de la base de datos de PhreeqC, en la que se consideran los moles de oxígeno, nitrato y sulfato, así como la metanogénesis en ausencia de estos compuestos. La tasas se presentan a continuación.

$m\text{O}_2 = \text{MOL}(\text{"O}_2\text{"})$
$m\text{NO}_3 = \text{TOT}(\text{"N(5)"})$
$m\text{SO}_4 = \text{TOT}(\text{"S(6)"})$
$k_{\text{O}_2} = 1.57\text{e-}9 \quad \# \text{ 1/sec}$
$k_{\text{NO}_3} = 1.67\text{e-}11 \quad \# \text{ 1/sec}$
$k_{\text{SO}_4} = 1.0\text{e-}13 \quad \# \text{ 1/sec}$
$\text{rate} = k_{\text{O}_2} * m\text{O}_2 / (2.94\text{e-}4 + m\text{O}_2)$
$\text{rate} = \text{rate} + k_{\text{NO}_3} * m\text{NO}_3 / (1.55\text{e-}4 + m\text{NO}_3)$
$\text{rate} = \text{rate} + k_{\text{SO}_4} * m\text{SO}_4 / (1.\text{e-}4 + m\text{SO}_4)$
$110 \text{ moles} = \text{rate} * M * (M/M_0) * \text{TIME}$

Anexo IV. Manuscritos en publicados

Sandoval-Chacón, D.A., Hansen, A.M. 2022. Effect of Eutrophication Control Methods on the Generation of Greenhouse Carbon Gases in Sediment. *Water*, 14(11), 1705. <https://doi.org/10.3390/w14111705>

Hansen, A.M., Díaz-Valencia, S., **Sandoval-Chacón, D.A.** 2022. Natural attenuation and its impact on reactive carbon loads to a eutrophic reservoir located in a mountain temperate zone. *Applied Geochemistry*, 146, 105466. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2022.105466>

Hansen, A.M., Ruiz-Castro, A.A., Díaz-Valencia, S.E., Moreno-Ayala, V.G., Díaz-Aldama, E., **Sandoval-Chacón, D.A.**, Santana-Vega, Z., 2020. Dimensionamiento hidrogeoquímico para la rehabilitación de cuerpos de agua. Actas INAGEQ 26, 9–29. Disponible en [Inageq/2020](#)

Sandoval D.A., Silva A.E., Hansen A.M., García R. 2021. Remoción de nitrato mediante barreras reactivas para su aplicación en agua subterránea. Doria M.F., García M., Mancilla G., Buytaert W (Eds). Estrategias para el aumento de la disponibilidad y mejoramiento de la eficiencia hídrica en América Latina y El Caribe. PHI.VIII/Documento técnico N°43. América Latina y El Caribe. UNESCO. Disponible en [UNESCO.org](#).

Anexo V. Informes técnicos

1. Hansen AM, Sandoval Chacón DA, Diaz Valencia, S, Moreno Ayala VG (2019) Saneamiento de cuerpos de agua e impacto sobre la emisión de gases de efecto invernadero, Primera fase, Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, 96 p. TH1913.1, 101 p.
2. Hansen AM, Sandoval Chacón DA, Estrada Arriaga E, Diaz Valencia, S, Moreno Ayala VG (2020) Saneamiento de cuerpos de agua e impacto sobre la emisión de gases de efecto invernadero, Segunda fase, Instituto Mexicano de Tecnología del Agua TH2012.1, 96 p.
3. Hansen AM, Soares D, Romero Pérez R, Martínez Villegas NV, Moreno Ayala VG y Sandoval Chacón DA, Dimensión del mejoramiento de la Calidad del Agua de la Presa Endhó, Hgo. Informe final de proyecto bajo convenio con la Comisión Ambiental de la Megalópolis, 42 p y 9 Anexos.

Anexo VI. Congresos, cursos y visitas técnicas

Se enumeran los congresos y actividades en las que se participó durante el periodo de doctorado, así como el reconocimientos obtenidos.

Congresos Nacionales e Internacionales

Evento	Año	Organizador	Título	Lugar
Seminario “Hacia una gestión sostenible del agua en América y el Latina y el Caribe”	2019	Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura (UNESCO)	Barreras reactivas para la remoción de nitrato para aplicación en agua subterránea	Lima, Perú
XXIX Congreso Nacional de Geoquímica	2019	Instituto Nacional de Geoquímica (INAGEQ)	Efecto del saneamiento sobre la emisión de gases de carbono en cuerpos de agua	Baja California, México
XXX Congreso Nacional de Geoquímica	2020	INAGEQ	Dimensionamiento hidrogeoquímico para la rehabilitación de cuerpos de agua	Virtual
12 th InterPore Annual Meeting	2020	Sociedad Internacional de Medios Porosos (InterPore)	Eutrophication control treatments and carbon gas emissions	Virtual

Evento	Año	Organizador	Título	Lugar
7° Reunión Anual del Capítulo Mexicano de Intepore	2021	Reunión Anual del Capítulo México de la Sociedad Internacional de Medios Porosos (RACMI)	Efecto de tratamientos para control de la eutroficación sobre la porosidad del sedimento	Virtual
III Congreso Iberoamericano sobre Sedimentos y Ecología	2021	UNESCO e Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA)	Emisión de gases de carbono desde sedimentos y efecto de tratamientos para control de la eutroficación	Virtual
13 th InterPore Annual Meeting	2021	InterPore	Eutrophication control treatments and sediment porosity	Virtual
11° Congreso Nacional de Investigación en Cambio Climático	2021	UNAM	Determinación de procesos de mineralización y generación de gases de carbono en sedimentos con aplicación de métodos para control de eutroficación	Virtual
XXXII Congreso Nacional de Geoquímica	2022	INAGEQ	Modelación hidrogeoquímica de la generación de gases de carbono con efecto invernadero en sedimento sujeto a control de eutroficación	Cohauila, México

Ponencias magistrales

Actividad	Año	Organizador	Título	Lugar
XXXII Congreso Nacional de Geoquímica	2022	INAGEQ	Balance de carbono y evaluación de escenarios para el saneamiento de cuerpos de agua (ponencia Magistral)	Cohauila, México
VII Congreso Nacional de Riego, Drenaje y Biosistemas	2022	Colegio Mexicano de Ingenieros en Irrigación A.C	El saneamiento de cuerpos de agua: problemática, evaluación y estrategias (ponencia Magistral)	Virtual

Visitas técnicas

Lugar	Año	Título	Persona de contacto
PTAR Atotonilco, EDOMEX.	2022	Visita técnica a la PTAR	Antonio Atienzar
Universidad de Aarhus, Dinamarca	2022	Taller en el departamento de Ecociencias, Universidad de Aarhus	Martin Søndergaard
Aarhus Vand, Dinamarca	2022	Reunión en la PTAR para conocer ventajas y desventajas de remoción de fósforo para su reúso	Morten Rebsdorf

Cursos

Curso	Año	Lugar	Participación
Modelos de Ingeniería Ambiental	2019-2022	Virtual y presencial en campus IMTA	Alumno (2019-2020) e instructor con el tema desarrollado en la tesis (2021-2022)
Contaminación Ambiental I	2019-2022	IMTA / Virtual	Alumno (2019) e instructor en el tema de microbiología ambiental (2020-2022)
Fundamentos de la Identificación de minerales por difracción de Rayos X	2021	UNAM	Alumno

Anexo VII. Reconocimientos

Invitación por parte UNESCO a participar de seminario en Lima, Perú.



Sr. Dangelo Sandoval Chacón
Universidad Nacional Autónoma de México
México

Montevideo, 17 de setiembre de 2019

Ref.: **PHI-084/19**

Asunto: Reporte final del Seminario: "Hacia una gestión sostenible del agua en América Latina y el Caribe: intercambio de experiencias de métodos para conservar, aumentar la disponibilidad y mejorar la eficiencia del uso del agua".

Nos es grato referirnos a la participación del Sr. Dangelo Sandoval en la preparación de un manuscrito para la compilación del reporte final sobre el Seminario "Hacia una gestión sostenible del agua en América Latina y el Caribe: intercambio de experiencias de métodos para conservar, aumentar la disponibilidad y mejorar la eficiencia del uso del agua", un encuentro de experiencias entre investigadores y técnicos de Latino América y el Caribe desarrollado en Lima del 5 al 6 de agosto de 2019. El propósito del Seminario fue el de entablar una discusión del estado de situación del manejo de agua en la región LAC y de las posibilidades de técnicas y tecnologías emergentes para incrementar la eficiencia de uso de agua en la región y su manejo ambiental y de sostenibilidad futura, bajo los escenarios de presión actuales y potencialmente mayores a futuro, desde todos los aspectos posibles.

En este sentido, quisiéramos dejar constancia que el Sr. Sandoval participó como co-autor del manuscrito "Barreras reactivas para la remoción de nitrato para aplicación en agua subterránea", desarrollado en conjunto con la Sra. Ana Elisa Silva, la Sra. Anne M. Hansen y el Sr. Rolando García.

Agradecemos la valiosa participación y aporte del Sr. Dangelo Sandoval en este proyecto.

Saludos cordiales,

Miguel Doria
Hidrólogo Regional para América Latina y el Caribe

Dr. Luis Piera 1992, 2do p.
Montevideo - Uruguay
Tel. : (598-2) 413 2075
Fax : (598-2) 413 2094
montevideo@unesco.org

www.unesco.org/montevideo

Primer lugar nacional a nivel doctorado en XXXI Congreso Nacional de Geoquímica



XXXI Congreso Nacional de Geoquímica | 2021

EL COMITÉ ORGANIZADOR OTORGA LA PRESENTE

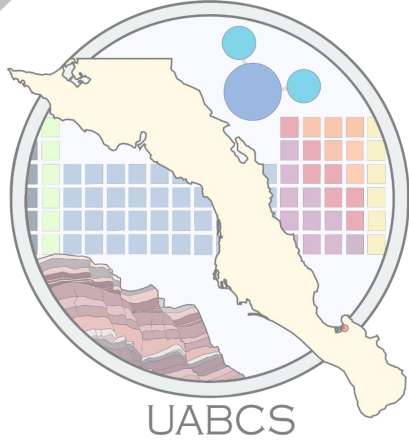
CONSTANCIA

A:

Dangelo A. Sandoval Chacón

Por haber obtenido el **primer lugar** para nivel Doctorado, por su participación con el trabajo:

“Determinación de procesos de mineralización y generación de gases de carbono en sedimentos con aplicación de métodos para control de eutroficación”



Dr. Nadia Valentina Martínez Villegas
Presidente INAGEQ

Dr. José Antonio Pérez Venzor
Presidente del comité organizador

Dra. Mara Yadira Cortés Martínez
Jefa del Departamento de Ciencias de la Tierra

La Paz, B.C.S., Mx. | Octubre 2021

Anexo VIII. Certificado de calidad del gas estándar



INFORME DE RESULTADOS

Razón Social:	INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGIA DEL AGUA	Fecha de emisión :	2019-12-11
Dirección:	CUERNAVACA, MORELOS	Fecha de análisis:	2019-12-11
		Planta de llenado:	Barrientos
		No. de folio:	P-191613

MEZCLA ESTANDAR PRIMARIO


Componentes (mensurando)	Concentración ¹	Incertidumbre expandida ²
Dióxido de Carbono (CO ₂)	30.021 cmol/mol	± 0.309 cmol/mol (1%ref)
Metano (CH ₄)	Balaceo	Balaceo

Datos Generales del Producto	
Tipo de cilindro:	7 AL
No. Serie del cilindro:	FF16273
No. de Lote:	111220190601
Capacidad del Cilindro:	0.85 m ³
Válvula CGA:	CGA 350
Caducidad ³ :	2021-12-12

Trazabilidad de la medición:				
Folio	Componentes	Concentración	Incertidumbre	Fecha de caducidad
MR-INF-GE-0005 L-300520180604	Dióxido de Carbono (CO ₂)	9.979 cmol/mol	0.021 cmol/mol	2022-07-06

² El valor de incertidumbre se basa en la Norma NMX-CH-140-IMNC-2002, considerando un factor de cobertura K=2 a un nivel de confianza de 95.45 %.
Este informe no podrá ser reproducido en forma total o parcial sin la autorización previa de INFRA S.A. de C.V. Planta Barrientos. El informe de resultados es válido para el (los) producto(s) descrito (s) en la misma.
Es responsabilidad del usuario el uso adecuado de la información aquí descrita.
Este informe fue emitido por el área de gases especiales.

AUTORIZÓ


Q. Karen Cecilia Viquecaino Escobedo
Metrólogo A

³ Las unidades de la concentración se expresan basándose en el Sistema General de Unidades de Medida (NOM-006-SCFI-2002), por lo que la unidad μmol/mol es equivalente a ppm (v/v) y cmol/mol es equivalente a % (v/v).

INFRA S.A. DE C.V.
Félix Guzmán No. 16, Col. El Parque, Naucalpan, Edo. de México, C.P. 53398
Tels.: 5329-3000, 5329-3030
ventas@infra.com.mx
www.infra.com.mx

