



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Química
Maestría en Ciencias Ambientales

INTERACCIÓN DE FÓSFORO Y HIERRO EN LA INTERFASE SEDIMENTO-AGUA
RESPECTO A LA EUTROFIZACIÓN DE LA PRESA LA LLAVE

TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de
Maestro en Ciencias Ambientales

Presenta:

Q. A. Darío Adrián Avalos Mancera

Dirigido por:

Dr. J. Alejandro Carrillo Chávez

SINODALES:

Dr. Jaime Alejandro Carrillo Chávez
Presidente

Firma

M. en C. Gustavo Pedraza Aboytes
Secretario

Firma

Dra. Maricela González Leal
Vocal

Firma

M. en C. Miguel Rico Rodríguez
Suplente

Firma

Dra. Patricia Miretzky de Vior
Suplente

Firma

Q.B. Magali Elizabeth Aguilar Ortiz
Director de la Facultad de Química

Dr. Luis Gerardo Hernández Sandoval
Director de Investigación y Posgrado

Centro Universitario,
Querétaro, Qro.
Julio de 2009



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Química
Maestría en Ciencias Ambientales

INTERACCIÓN DE FÓSFORO Y HIERRO EN LA INTERFASE SEDIMENTO-
AGUA RESPECTO A LA EUTROFIZACIÓN DE LA PRESA LA LLAVE

Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS AMBIENTALES

Presenta:

Darío Adrián Avalos Mancera

Dirigida por:

Dr. J. Alejandro Carrillo Chávez

Querétaro, Qro., Noviembre de 2009.

RESUMEN

Se ha estudiado la relación entre el Fósforo y Hierro tanto disuelto como en la interfase sedimento-agua, con respecto a la eutrofización de la presa “La Llave” (estado de Querétaro, México). Con ese propósito, durante 12 meses consecutivos a partir de Noviembre de 2007 se tomaron muestras de sedimento y agua de la presa para su posterior análisis en el laboratorio. Además se practicaron 5 extracciones secuenciales a cada muestra de sedimento: i) NH_4Cl para la extracción de la fracción soluble de P, ii). Ditionito-carbonato para la disolución de óxidos de Fe, iii) NaOH 0.1 M para disolver fosfolípidos y polifosfatos; iv) HCl 0.5 M para el fósforo unido a la apatita y calcita y v) NaOH 1 M pero a 85 °C para el fósforo orgánico refractario soluble. Con estas extracciones se determinó la distribución del P y del Fe en las distintas fases minerales del sedimento. Se clasificaron los resultados por estación climática. Las mayores concentraciones de P y Fe solubles se encontraron en primavera, mientras que el fósforo y nitrógeno total en la columna de agua clasifican a la presa al borde de la anoxia, siendo el nutriente limitante el N. Durante la época de sequía el P entra a la columna por disolución del sedimento. Durante la investigación se encontraron 3 canales que conducen agua residual a esta presa y son quienes introducen nutrientes, uno de ellos incluso residuos industriales y metales pesados. Se ha observado que la cinética de disolución del Fe es mucho más lenta que la del P. Se ha concluido que la Presa La Llave se encuentra altamente eutrofizada y a punto de la anoxia, limitada por la concentración de nitrógeno. El lirio declina en primavera al sedimento, agravando la escasez de oxígeno. Durante la época seca, el fósforo ingresa a la columna de agua proveniente del sedimento, que muestra una dinámica de disolución más rápida que el hierro. En el resto del año el P ingresa a la presa por los canales mencionados antes. La mejor manera de disminuir el grado de eutrofización de la presa es el tratamiento del agua de los canales antes de entrar en la misma.

SUMMARY

The relationship between both dissolved phosphorus and iron in the sediment-water interface in relation to the possible eutrophication of "La Llave" dam (state of Querétaro, Mexico) was studied. For this reason, during 12 consecutive months starting on November 2007, samples of sediment and water from the dam for subsequent laboratory analysis were taken. In addition five sequential extractions were performed to each sample of sediment: NH_4Cl to remove the P soluble fraction; dithionite-carbonate for dissolution of oxides of Fe and Mn, 0.1 M NaOH to soluble phospholipids and polyphosphates; 0.5 M HCl for phosphorus bound to apatite and calcite, and 1 M NaOH at 85 ° C for the refractory organic phosphorus. These extractions helped to determine the distribution of P and Fe in the different mineral phases of the sediment. The results obtained were classified by weather station. The highest concentrations of soluble P and Fe in the water column were found in spring, while, total nitrogen and total phosphorus indicated high eutrophication of the dam and an anoxia condition, with N as the limiting nutrient. During the dry season P was recycled from the sediment to the water column. During the investigation 3 channels carrying residual water to the dam were found. Those are the principal source of nutrients, one of them introducing industrial waste and heavy metals. It was observed that the kinetics of Fe dissolution is much slower than that of P. We concluded the dam "La Llave" is highly eutrophicated and in anoxia conditions, limited by the concentration of nitrogen. In spring, the lily sediment in the bottom of the dam, aggravating the shortage of oxygen. During the dry season phosphorus enters to the water column from sediment dissolution, being this dissolution a faster than Fe. The rest of the year P enters to the dam through the channels mentioned before. The best way to reduce the degree of eutrophication of the dam is the treatment of the water channel before entering the dam.

DEDICATORIAS

A Doña Nidia y mi tío Santiago, porque estaban presentes cuando comencé este proyecto y culminó sin ellos, y como los extraño.

A mi familia que es motor que me mueve.

A la doctora Patricia Miretzky, por su apoyo total.

AGRADECIMENTOS

A mi madre a quien le debo todo, y gestó mi fuerza de voluntad. Siempre la admiraré.

A mi papá por que mostró los principios que rigen mi vida, a quien busco honrar cada día.

A mis hermanas y sobrinos, porque me motivaron siempre.

A la Dra. Patricia Miretsky por apoyarme incondicionalmente en esta investigación, gente como ella hacen falta donde sea, lástima que no se aproveche como es debido.

A mis amigos: Pepe porque me mostró un sendero que seguí y a Griselda pues me ayudó cuando lo necesité.

A mis compañeros y profesores de la maestría, por que el conjunto hizo que reforzáramos este proyecto.

A Lety, por su invaluable apoyo durante todo mi proceso de maestría.

A el personal de los laboratorios de la UNAM campus Juriquilla por su contribución en los análisis, especialmente a Caro.

Al Doctor Alejandro Carrillo por aceptar la dirección de mi investigación.

ÍNDICE

RESUMEN	i
SUMMARY	ii
DEDICATORIAS	iii
AGRADEDIMIENTOS	iv
ÍNDICE	v
ÍNDICE DE CUADROS	vii
ÍNDICE DE FIGURAS	viii
I. INTRODUCCIÓN	1
II. REVISION BIBLIOGRÁFICA	3
Sitio de estudio	7
HIPÓTESIS	15
OBJETIVOS	16
Objetivo general	16
Objetivo específicos	16
III. METODOLOGÍA	17
Análisis del agua	17
Análisis del sedimento	19
Extracciones secuenciales para fósforo	20
Extracción y determinación de hierro del sedimento	22
Cinética de disolución del fósforo y hierro del sedimento	22
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	23
Análisis del agua in-situ	23
Precipitación pluvial	27
Resultados de análisis de agua en laboratorio	28
Cationes disueltos	31
Aniones disueltos	32
Iones mayoritarios	33
Fósforo y hierro disueltos	34
Origen del fósforo disuelto	36

Nitrógeno y fósforo totales	36
Elemento limitante según Redfield	39
Los afluentes	41
Análisis del sedimento	43
Metales tóxicos en sedimento	45
Hierro y calcio en sedimento	47
Resultado de las extracciones secuenciales de fósforo	48
Determinación de hierro en las extracciones para fósforo	55
Análisis estadístico	62
Cinética de disolución	66
V. CONCLUSIONES	70
VI. BIBLIOGRAFÍA	72

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro		Página
2.1.	Clasificación del grado de eutrofización.	12
3.1.	Extracciones que se aplicaron a sedimento	21
4.1	Análisis físico químico del agua (In situ).	23
4.2.	Análisis químico del agua (Laboratorio).	28
4.3.	Concentración de cationes en el agua.	31
4.4.	Concentración de aniones en el agua.	32
4.5.	Concentración de Hierro y fósforo disueltos en el agua.	34
4.6.	Clasificación del grado de eutrofización.	39
4.7.	Caracterización química del agua de los 3 canales.	42
4.8.	Análisis físico químico del sedimento.	43
4.9.	Resultado mensual de la extracción secuencial de fósforo del sedimento y P total en el sedimento.	48
4.10.	Resultado mensual de extracciones secuenciales de hierro en el sedimento.	55
4.11.	Comparación entre cinética de disolución y ...	69

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		Página
2.1.	Imagen superficial de la presa La Llave, Marzo de 2008.	4
2.2.	Presa de La Llave y afluentes	7
2.3.	Canal de aguas negras conducido a la presa a manera de dique en época de lluvias.	8
2.4.	Presa cubierta de lirio, en gran parte muerto.	9
2.5	Precipitación pluvial en la zona de estudio.	11
4.1	Variación estacional de temperatura, Eh y O ₂ disuelto	24
4.2	Variación estacional de la conductividad y los sólidos totales disueltos.	25
4.3	Variación estacional del pH y de la concentración de bicarbonatos.	26
4.4.	Precipitación pluvial acumulada estacionalmente en la zona de estudio.	27
4.5.	Variación estacional de la concentración de sólidos en el agua.	29
4.6.	Variación estacional de la concentración de Clorofila y DQO del agua.	30

4.7.	Variación estacional del porcentaje de iones mayoritarios en el agua.	33
4.8.	Variación estacional de la concentración de Fe y P disueltos.	35
4.9.	Variación estacional de la concentración de Fósforo total, nitrógeno amoniacal, orgánico y total en el agua.	38
4.10.	Grafica de la relación (N/P) en las distintas estaciones.	40
4.11.	Variación estacional de distintos parámetros físico químicos del sedimento.	44
4.12.	Variación estacional de la conductividad y Eh en el sedimento.	45
4.13.	Variación estacional de la concentración de metales pesados en el sedimento.	46
4.14.	Variación estacional de la concentración de Hierro y Calcio del sedimento.	47
4.15.	Variación estacional de las concentraciones de fósforo en las distintas fracciones de las extracciones secuenciales.	50
4.16.	Variación estacional del porcentaje de fósforo extraído en cada fracción.	51
4.17.	Comparación estacional del porcentaje de fósforo extraído y total en el sedimento.	53

4.18.	Comparativo de la concentración de fósforo total en el agua respecto a la concentración de P extraído total del sedimento.	54
4.19.	Variación estacional de las concentraciones de Fe en las distintas fracciones de las extracciones secuenciales.	57
4.20.	Variación estacional del porcentaje de Fe extraído en las distintas fracciones de la extracción secuencial del sedimento.	59
4.21.	Proporción entre hierro extraído y el presente en el sedimento.	61
4.22.	Análisis de correlación de Pearson de iones disueltos.	63
4.23.	Correlación de Pearson de extracciones en el sedimento.	65
4.24.	Cinética de disolución de Fe y P en Invierno (en azul marino) y Primavera (en rojo).	67
4.25.	Cinética de disolución de P y Fe para Verano (en azul marino) y Otoño (en rojo).	68

I. INTRODUCCIÓN

Ciudades y poblaciones principalmente en vías de desarrollo generan una alta cantidad de residuos líquidos que son desechados sin control a los ríos y presas. Entre los contaminantes más comunes que llegan a los embalses acuáticos se encuentran los detergentes y los agroquímicos.

La contaminación del agua con estos insumos genera un crecimiento descontrolado de algas y macrófitas acuáticas, provocando eutrofización, término usado para calificar los cambios provocados por un incremento en la concentración de nutrientes, aunque también depende de otras circunstancias propias del lugar. La capacidad de los cuerpos de agua tiende a disminuir, ya que en el fondo se van acumulando sedimento, raíces, algas y lirio muerto, que disminuyen el volumen que pueden acumular los embalses, además se reduce la diversidad de población de plantas y animales. Todas estas condiciones merman el oxígeno disuelto en el agua y con ello la pesca.

El presente proyecto se desarrolló en la presa de La Llave, localizada a 8 Km. al Norte de la ciudad de San Juan del Río, Querétaro. Este embalse recibe el aporte de 2 arroyos que llevan hasta ella agua residual y de lluvia, además de un canal de aguas negras.

Con la finalidad de identificar el nivel de eutrofización y sus orígenes, se tomaron muestras de agua y sedimento mensualmente, entre noviembre de 2007 y Octubre de 2008, comprendiendo que entre este periodo se encuentra la menor y mayor concentración de nutrientes. Esta variación no se debe solo a la evaporación de la presa sino a diferente entrada de nutrientes debido a las actividades de las poblaciones cercanas y la disolución de compuestos sedimentados que contienen hierro y fósforo pues estos suelen formar complejos muy estables.

Se estudiaron las características físico-químicas de la presa: el pH, la conductividad, temperatura, potencial óxido-reducción, oxígeno disuelto, materia orgánica presentes en el sedimento y agua. En laboratorio se determinó la concentración de aniones y cationes mayoritarios en el agua y además clorofila-a,

P disuelto, P total y Fe disuelto; tales datos son importantes para identificar un posible problema de eutrofización.

Mediante extracciones secuenciales se determinó el fraccionamiento del P y Fe en los compuestos presentes en el sedimento de la presa, para determinar la posible existencia de reciclado interno de P. Posteriormente, se estudió la cinética de disolución del P y Fe en los sedimentos.

Finalmente, con todos los datos recabados; se determinó que existe eutrofización y el grado de deterioro en que se encuentra esta presa.

II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

El ser humano tiende a generar muchos contaminantes en sus procesos productivos y su vida cotidiana, usando materiales para limpieza, agroquímicos que mejoran la producción agrícola, desechos industriales y grasas. Todos estos contaminantes son vertidos en agua de ríos, que a su vez conducen los contaminantes a presas y lagunas. En estos embalses muchos residuos se comportan como nutrientes, por ejemplo los detergentes contienen tripolifosfato, cuya función es ablandar el agua disminuyendo la concentración de calcio mejorando la acción limpiadora del jabón, pero al hidrolizarse forma fosfato que es un nutriente primario. Mientras que los residuos agrícolas suelen contener nitrógeno, fósforo, potasio e incluso azufre.

El lirio acuático tiende a formar una cubierta que ocupa grandes extensiones, las plantas acuáticas que generaban oxígeno para el agua del embalse dejan de recibir luz y mueren. A su vez por deficiencia de nutrientes o por la presencia de productos tóxicos y otras causas, el lirio y algas declinan hacia el sedimento y son degradados por organismos heterótrofos, en esta degradación se consume el poco oxígeno que quedaba en el fondo del lecho, se desarrolla anoxia que mata a peces y plantas y como resultado aparecen condiciones patológicas (Forsberg y Ryding, 1980), incluso los cultivos regados con agua de la presa en estas condiciones, pueden enfermar por la presencia de organismos dañinos como *Microcystis aureoginosa* (Deppe, 2002).

Todo el proceso de degradación de un embalse se denomina eutrofización. El significado de esta palabra es “buena alimentación”, pero en la actualidad ha tomado como fondo una sobre-fertilización, lo que motiva la proliferación de plantas acuáticas y algas y por lo tanto un estado de anoxia o ausencia de oxígeno disuelto (Parra, 1989) (Figura 2.1).

La eutrofización es un proceso que se desarrolla naturalmente en lagos y presas, pero la intervención del hombre genera la presencia excesiva de nutrientes (nitrógeno y fósforo) que provocan un aumento de la materia orgánica en el agua de la presa, que se va acumulando en el fondo del lago, lo que lleva a

que el lecho acuoso disminuya en volumen. De este modo, los cambios que naturalmente se efectúan en siglos, son realizados en sólo unos años (Atlas y Bartha, 2002).



Figura 2.1. Imagen superficial de la presa La Llave, Marzo de 2008.

Durante el proceso de eutrofización los lagos pasan entonces de ser escasamente eutróficos u oligotróficos a medianamente eutróficos y si no se controla la entrada de nutrientes, los lagos se consideran muy eutrofizados o hipertróficos, terminando con anóxia.

Los tres factores más importantes que provocan eutrofización son, la concentración de nutrientes, el tiempo de residencia y la profundidad. El tiempo de residencia se establece de la relación entre el volumen del lago con respecto al caudal de salida de éste, así mismo, el tiempo de residencia es proporcional a la proliferación de algas y de macrófitas (Forsberg y Ryding, 1980).

Por su desplazamiento tan pausado muchas presas se clasifican como sistema léntico. La parte superior del agua de la presa es denominada hidrósfera, y en esta suele darse una elevada tensión superficial en la que microorganismos forman una capa conocida como neuston, debido a que pueden hacer fotosíntesis

fácilmente, disponen de luz, agua y nutrientes e incluso algunos minerales que obtienen de la parte superficial.

Debajo de la superficie se localiza la zona limnética y abarca la profundidad hasta la que penetra la luz del sol y donde se puede desarrollar la fotosíntesis, la profundidad escasa permite la descomposición de materia orgánica que llega al fondo gracias a las trazas de oxígeno que subsisten principalmente en la parte más superficial del sedimento (Atlas y Bartha, 2002). Dada la escasa profundidad, la sedimentación es fácilmente rota por el simple movimiento del aire, facilitando la eutrofización (Nagai *et al.*, 2007).

Uno de los nutrientes responsable de la eutrofización de los cuerpos de agua, el nitrógeno, se suministra constantemente a los suelos de cultivo para mejorar el rendimiento, ya que éste elemento no se fija fuertemente a la arcilla y en la época de lluvias, este se lixivia y casi todo termina en cauces y finalmente en presas y lagunas.

El elemento en que nos concentramos es el fósforo que es trascendental pues desempeña un papel sumamente importante con respecto a la energía celular. Forma parte del ATP y es el factor más importante en el ciclo de los nutrientes (Anshumali, 2007).

En otros sitios, mucho fósforo es arrastrado por erosión debida a la pendiente, a la minería y deforestación, por lo que se puede encontrar junto con altas concentraciones de Hierro (Kleeberg *et al.*, 2008). Parte de la movilización del fósforo y hierro del suelo se debe a la lixiviación. La erosión de suelos de cultivo provoca el aumento de agroquímicos en drenajes y ríos, por un excesivo abonado de suelos y excretas de ganado (Jordan y Rippey, 2003).

El P se adsorbe en condiciones acidas y atmósfera oxidante a los hidróxidos de Al (III) y Fe (III) y en medio alcalino a los carbonatos de Ca y Mg. En condiciones reductoras, el Fe (III) pasa a Fe (II) y el P adsorbido pasa al agua. Cuando el fósforo es escaso, se adhiere firmemente al suelo, ya sea en condiciones ácidas al aluminio y hierro o alcalinas con calcio y magnesio. A pH neutros este se disuelve y el exceso se conduce a los drenes. Por lo tanto el

fósforo arrastrado a un embalse proviene de detergentes en aguas negras y una menor cantidad se origina en los agroquímicos usados en los cultivos.

El hierro, que también es un limitante en el crecimiento microbiano, suele complejarse con la materia orgánica, mientras que el hierro metálico tiende a ser más digerible para las bacterias (Nagai *et al.*, 2007).

En verano, el pH y la conductividad tienden a aumentar en las presas, mientras que el oxígeno disuelto disminuye provocando un ambiente reductor que promueve la dilución de fosfatos, en la temporada de lluvias el fósforo unido al Hierro (III) es el más reactivo y el más disponible (Anshumali y Ramanathan, 2007). En esta estación los microorganismos se multiplican con gran facilidad, son muy importantes y se sabe que la liberación de Hierro del sedimento es generada en su mayoría por bacterias y hongos que se encuentran en el sedimento (Atlas y Bartha, 2002). Por otro lado, se cree que las bacterias pueden almacenar el fósforo como polifosfato cuando hay oxígeno disponible y dejar aprovechable este elemento en condiciones anóxicas. En cambio, el Fósforo encontrado ligado a materia orgánica no se considera fácilmente asimilable debido a que puede tardar hasta 1 década en degradarse (Lake *et al.*, 2007).

La liberación del fósforo de los sedimentos se encuentra regulada por reacciones redox, adsorción mineral, solubilidad de la fase orgánica y mineralización (sedimentación). Influyen fuertemente el oxígeno disuelto, la presencia de nitratos y sulfatos, el pH, la temperatura y la salinidad. El pH ácido favorece la solubilidad del fósforo, y una mayor adhesión a pH entre 7 y 8. El aumento en el potencial oxido-reductor disminuye proporcionalmente el fósforo disuelto, el Fe (III) puede existir inmóvil con un potencial óxido-reducción (Eh) mayor a +400 mV, con el aumento del Eh y a pH cercanos a 5, la proporción de Fe(III) aumenta, disminuyendo el Fósforo (P) disuelto (Peng *et al.*, 2007).

La absorción del fósforo en el sedimento posee gran influencia en el ecosistema de los lagos, sin embargo aún no se entiende bien la absorción orgánica del fosfato (Wang *et al.*, 2007a). La materia orgánica con alto contenido de carbono aumenta la absorción del fósforo disuelto, principalmente fósforo

orgánico disuelto. El fósforo orgánico en los sedimentos constituye una gran fuente de fósforo para el ecosistema de los lagos (Wang *et al.*, 2007b).

La relación entre fósforo y hierro es importante por que el fósforo posee mucha afinidad por este metal, aún más que por el aluminio. Por eso la importancia del estudio de esta relación. (Lake *et al.*, 2007). La reducción de este metal incrementa el fósforo disuelto en presas y lagos, este proceso se da continuamente en aguas con poca profundidad, de ahí que los lagos con poca eutrofización regularmente deban poseer una profundidad cercana o mayor a los 15 metros, mientras que los eutrofizados presentan en general menos de 10 metros de profundidad.

Sitio de estudio

La presa de La Llave se encuentra a 8 Kilómetros al Oeste de la ciudad de San Juan del Río en el estado de Querétaro y es el lugar donde se llevó a cabo la presente investigación. El embalse posee una longitud de entre 4 y 5 Km. y 1.5 Km. de ancho, la máxima profundidad se encuentra en un rango entre 5 y 6 m., la capacidad total es 9.3 millones de metros cúbicos (CONAGUA, 2007)(Figura 2.2).

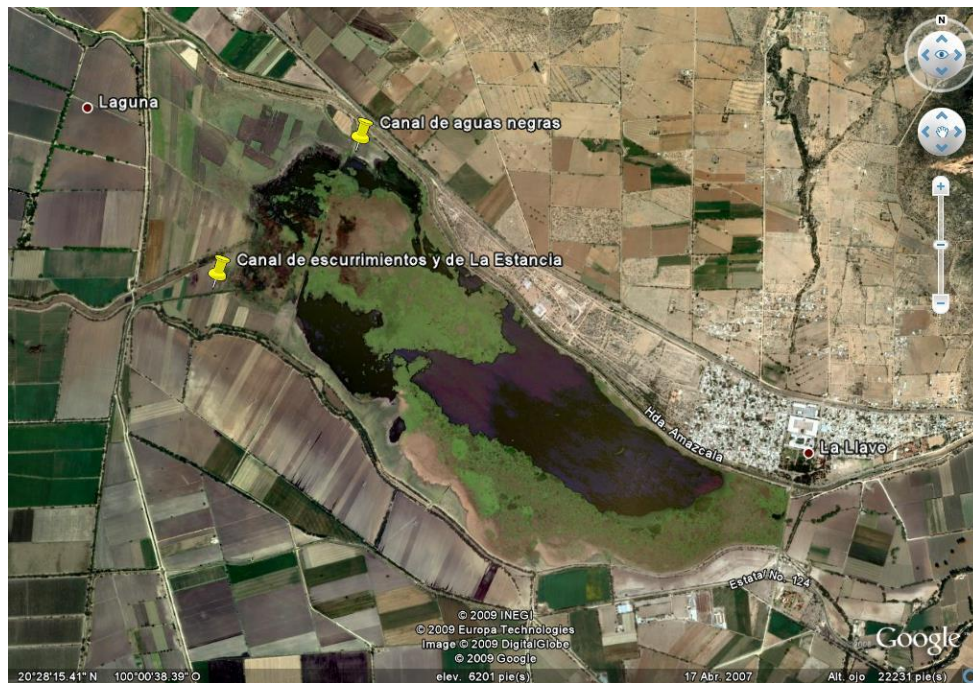


Figura 2.2. Presa de La Llave y afluentes

Este lecho acuoso es utilizado para la pesca, además el agua suele usarse para el riego de cultivos. Tiene brotes exponenciales intermitentes de lirio acuático que puede llegar a cubrir la superficie total.

Constantemente pueden encontrarse a la orilla de la presa, animales muertos, manchas de grasas y aceites que abarcan una amplia área, además de una gran cantidad de raíces en el sedimento.

En la sección Oeste de la presa, se conectan 2 acequias, una de ellas proveniente de la población de la Estancia y la otra colecta los escurrimientos de áreas cultivadas aledañas, ambos embalses se encuentran agobiados de lirio acuático durante todo el año por lo que se deduce una alta concentración de nutrientes. Durante la época de lluvias una incontable cantidad de macrófitas son conducidas hacia la presa donde posteriormente se propagan y cubren grandes superficies.

Un tercer canal, conduce paralelamente a la presa agua residual sumamente contaminada con dirección a la ciudad de San Juan del Río. Para prevenir inundaciones, durante la época de tormentas y desde hace poco más de 5 años una parte de éstas aguas residuales son conducidas a la presa que en este caso se utiliza como dique (Figura 2.3).



Figura 2.3. Canal de aguas negras conducido a la presa a manera de dique en época de lluvias.

El problema se agrava con la entrada a la presa de nutrientes y lirio, ya que este último, al encontrar los nutrientes necesarios, y el espacio para desarrollarse, puede multiplicarse hasta cubrir casi la totalidad de la superficie de la presa, este problema se observa principalmente durante los meses más secos.

Dramática y repentinamente, las condiciones óptimas para la propagación de lirio son truncadas y aparecen lunares cafés en la cubierta de macrófita durante los meses de marzo y Abril, se produce mortandad repentina, probablemente debida a varios factores, entre ellos, la falta de espacio para el desarrollo, la falta de oxígeno en el agua y tal vez agentes tóxicos que entran, entre ellos herbicidas, agroquímicos usados en los cultivos que en su mayoría son avena, cebada y maíz, plantas de hoja delgada, el herbicida usado es contra hoja ancha como la del lirio que declina por su ataque (Figura 2.4).

A las pocas semanas, el lirio muerto que flota, se hunde. La descomposición de la materia orgánica acaba con el oxígeno disuelto, mermando la población pecuaria. Sólo subsisten algunas carpas, que son peces muy resistentes.



Figura 2.4. Presa cubierta de lirio, en gran parte muerto.

Puede observarse nueva cubierta de macrófitas en otoño, esta vez la cubierta no se originó en la presa, depende de la entrada de lirio por los canales y el desplazamiento provocado por el aire.

Esta presa se encuentra a su máxima capacidad a finales de Verano y se estima que el menor volumen se observa entre Marzo y Junio.

Para entender las variaciones en las concentraciones de nutrientes y el volumen en la presa es recomendable observar cómo se presenta el ingreso de agua a la presa debido a precipitación pluvial y cuánto dura el periodo de estiaje.

En invierno que comprende Enero, Febrero y parte de Marzo la suma del agua captada en estos meses apenas alcanza 4.24 mm. que es muy escasa, empieza el proceso de evaporación y a presentarse condiciones anaerobias, se incrementa la temperatura del entorno de la presa.

En primavera se sigue el proceso de evaporación y durante los meses de Abril, Mayo y Junio se reciben 133.4 mm. de lluvia, que es una cantidad que escasamente pudo haber movido los materiales contenidos en los canales que conducen agua a la presa, por lo que se cree que este volumen sólo sirvió para ingresar residuos al embalse, y aunado al lirio que declinó en este proceso, se obtuvieron los mayores niveles de sólidos, materia orgánica y la menor concentración de oxígeno disuelto. En esta temporada se presentan las condiciones más inhóspitas en la presa.

El periodo de lluvias comienza y en verano se registra la mayor cantidad de lluvia en el año. Durante Julio, Agosto y Septiembre se acumulan 506.6 mm. de precipitación pluvial, lo que diluye las concentraciones en la presa y obliga a la apertura de las compuertas, dejando salir lirio acuático, sedimentos y contaminantes, disminuyendo las concentraciones de materia orgánica, sólidos y iones disueltos, tanto en el agua como en el sedimento.

Finalmente en otoño, comprendido entre los meses de Octubre, Noviembre y Diciembre la cantidad de agua de lluvia ha disminuido drásticamente con respecto a la estación anterior, apenas 35.86 mm. (CONAGUA, 2007 y 2008). Nuevamente comienza el periodo de sequía y las concentraciones vuelven a incrementarse en la presa (Figura 2.5).

Para identificar el grado de eutrofización de una presa o laguna es común el uso del método de disco Secchi. Este método depende de la profundidad con que se pueda observar un cuerpo que va penetrando la columna de agua, la profundidad a la que se alcance a ver este disco depende de la turbidez del agua, y relaciona esta con el grado de eutrofización de un embalse. El método se considera empírico y el resultado es relativo por lo que éste método se ha descartado. (Sánchez, 1990).

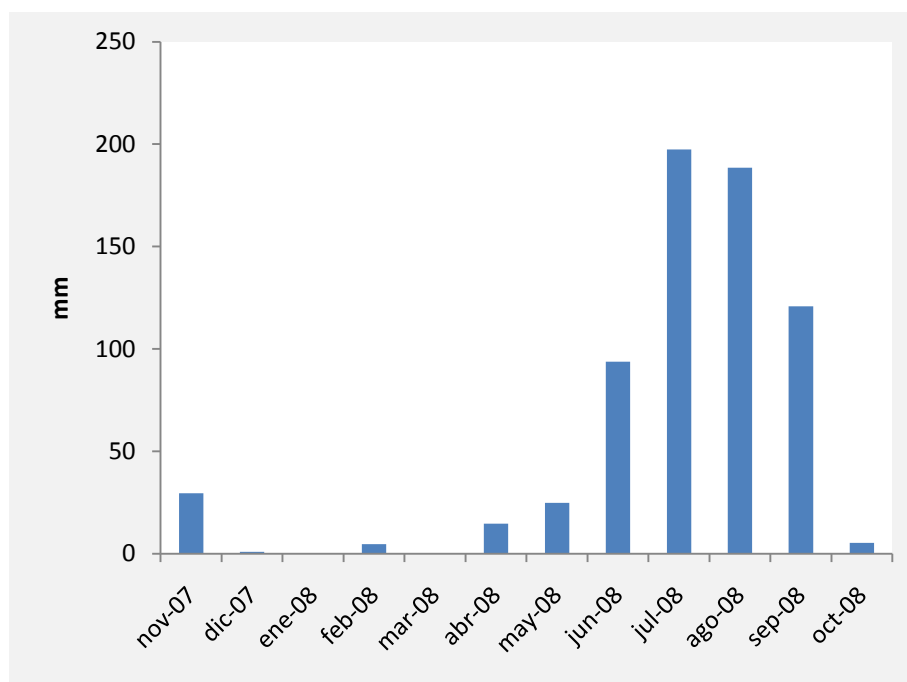


Figura 2.5. Precipitación pluvial en la zona de estudio.

Para el caso de esta investigación, es más recomendable conocer varios parámetros de juicio, entre ellos nitrógeno, fósforo, clorofila-a, sólidos suspendidos y disueltos, conductividad, oxígeno disuelto. Saber las condiciones de la presa, permite determinar el uso que se puede dar a su agua.

Para hacer la clasificación del nivel de eutrofización conociendo la concentración de nitrógeno y fósforo totales se cuenta con algunas tablas, en este caso se tomó una que considera P total y N inorgánico (Vollenweider, 1968).

Cuadro 2.1. Clasificación del grado de eutrofización.

Clasificación de Vollenweider de estado de eutrofización, basado en la concentración de Fósforo total y nitrógeno inorgánico en lago.

Clasificación	Fósforo total, $\mu\text{g/L}$	Nitrógeno inorgánico, $\mu\text{g/L}$
Ultra-oligotrófico	< 5	< 200
Oligo-mesotrófico	5-10	200-400
Meso-eutrófico	10-30	300-650
Eu-politrófico	30-100	500-1500
Politrófico	>100	>1500

(Vollenweider, 1968)

La determinación de la clorofila-a, permite saber la cantidad de microorganismos fotosintéticos presentes en la muestra, ya que se trata de un compuesto sintetizado en bacterias y plantas autótrofas y está intrínsecamente relacionado con el grado de eutrofización del cuerpo acuífero (Forsberg y Ryding, 1980).

Considerando que la concentración de fósforo está intrínsecamente relacionada con el grado de eutrofización de un lecho acuoso, se decidió determinar la distribución del P en las distintas fases minerales del sedimento mediante 5 extracciones secuenciales.

i) Iniciando con una solución NH_4Cl para extraer el fósforo soluble, y el disponible en algas.

ii) En segundo lugar una mezcla ditionito-carbonato para extraer el unido a hierro y manganeso y el disuelto por óxido-reducción..

iii) Posteriormente se usó una solución de NaOH 0.1 M para los fosfatos unidos a óxidos de aluminio y la materia orgánica más fácilmente degradable como fosfolípidos y polifosfatos.

iv) Una cuarta extracción se practicó usando una solución HCl 0.5 M para la parte soluble en condiciones ácidas como el fósforo unidos a apatita y calcita.

v) Por último NaOH 1 M pero a 85 °C para la extracción de este nutriente como material orgánico refractario. Debe considerarse que la mayoría de compuestos orgánicos son muy recalcitrantes y pueden durar hasta 10 años para descomponerse e integrar el fósforo a la columna de agua, por ello gran parte del fósforo no podrá disolverse (Fytianos y Kotzakioti, 2005)(Lake, *et al.*, 2007).

La solución obtenida de cada extracción se filtró y se determinó por el método más adecuado a las concentraciones encontradas, que en este caso es el método del molibdato de amonio, leyendo a 860 nm por espectrometría Uv-Vis (O'Dell, 1993).

Con los mismos extractos se practicó la determinación de hierro por espectrometría Uv-Vis a 510 nm. usándo fenantrolína como generador de color ante la presencia de hierro (NMX-CH-127-1993-SCFI). Ambas extracciones y determinaciones secuenciales se realizaron mensualmente.

Simultáneamente se estudió la cinética de disolución del hierro y fosfato en el sedimento poniendo en contacto el sedimento con agua destilada midiendo la concentración de dichos elementos en la fase acuosa a diferentes tiempos. La determinación nuevamente se hizo por medio de espectrometría Uv-Vis debido a las bajas concentraciones leídas.

Los resultados permitieron proponer una cinética de disolución del fósforo unido al hierro, así como el grado de eutrofización de la presa.

Estudios similares relacionados con el fraccionamiento de fósforo en la interfase sedimento-agua fueron realizados por Fytianos y Kotzakioti en el año 2003 en un par de lagos al norte de Grecia, El Volvi y El Koronia, los resultados muestran mayores concentraciones de Fósforo relacionado con apatita y calcita. Por otro lado, Anshumali y Ramanathan realizaron una extracción fraccionada a la capa superficial del sedimento del lago Pandoh en la India en el 2006, encontrando mayores concentraciones de fósforo unido a hierro y soluble, mientras que Lake encontró que en la mayoría de los lagos de Maine, Estados Unidos de Norteamérica, el fósforo sedimentado era escaso y era el reactivo limitante de la eutrofización.

Las condiciones en las anteriores investigaciones son diferentes, tanto climática como en cuanto a aspectos físicos que generan un aporte en cuanto al ingreso de ingredientes externos a los lagos. Respecto al trabajo de investigación realizado, las condiciones de la presa la Llave favorecen una mayor eutrofización, tanto por la escasa profundidad de el embalse, apenas 5 metros, que genera mayor proliferación de lirio por la facilidad de penetración de la luz en la columna de agua, como por el escaso volumen que posee.

Este trabajo pretende exponer las condiciones en que se encuentra la presa La Llave y a las que están expuestos lagos, y cuerpos de agua que reciben agua residual a lo largo de nuestro país.

HIPÓTESIS

La presencia de Fósforo disuelto es precursor de la eutrofización de la presa La Llave y su concentración está determinada por la interacción P-Fe en la interfase sedimento-agua.

OBJETIVOS

Objetivo general

Determinar la dinámica de solubilidad entre el Fósforo y el Hierro presentes en la interfase sedimento y agua de la presa La Llave en diferentes periodos del año y su relación con la eutrofización de dicha presa.

Objetivos específicos

Determinar las características físico-químicas insitu y en laboratorio de la presa de La Llave en distintos periodos del año, así como aniones y cationes mayoritarios disueltos.

Conocer la variación en concentración de Fósforo y Hierro del agua y sedimentos en diferentes temporadas del año.

Identificar y determinar la cinética de disolución del Fósforo y Hierro en el sedimento.

Establecer el grado de eutrofización de la presa.

III. METODOLOGÍA

Cada mes se tomaron 2 muestras de agua en la parte central de la presa y a una profundidad de 3 metros con el objeto de no sufrir alteraciones por contaminaciones superficiales ni provocar agitación en el sedimento. La profundidad de la presa son 5 metros en época seca y poco mas de 6.5 metros en época de lluvia. Los volúmenes de las muestras fué mínimo de 500 mL. Una muestra se destinó al análisis de cationes por lo que ésta se mantuvo a un pH de 2, ajustado con HNO₃ 1 N. La otra muestra no se modificó y sirvió para hacer determinación de aniones, DQO, clorofila-a.

En el sitio del muestreo se determinó al agua: pH, conductividad, Oxígeno disuelto, temperatura, alcalinidad y potencial óxido reductor (Eh).

Así mismo cada mes se tomaron 2 muestras de sedimento de la presa, en total un peso de al menos 100 g. Las muestras de sedimento se secaron a 105 °C, posteriormente se molió mediante un mortero de porcelana y se tamizó a 0.075 mm. Una parte de la muestra es digerida y con esta se determinan: calcio, fósforo, hierro y algunos metales pesados como níquel, plomo y cromo. Mientras que otra parte sirvió para determinar pH, Conductividad, Eh, Materia orgánica.

Para evitar el uso de conservadores, las muestras se preservaron 4 °C.

Análisis del agua:

La temperatura y oxígeno disuelto se determinaron mediante el uso del equipo de marca Hanna clave HI 8043. *El pH y conductividad* se midieron mediante el equipo Conductronic PC 18, calibrado a pH 4 y 10, con soluciones estándar, mientras que la conductividad se calibró con solución estándar para conductividad.

El potencial oxido-reducción se registró mediante el uso del aparato marca Hanna con clave HI 98201, previamente calibrado con solución Eh std.

La alcalinidad in-situ del agua de la presa se determinó mediante una solución valorada de ácido fuerte, en este caso, H₂SO₄ 0.02 N con fenolftaleína para titular los carbonatos presentes y anaranjado de metilo como indicador para

determinar bicarbonatos, el resultado se deduce del volumen usado para la titulación y la concentración del titulante.

Análisis en laboratorio:

La muestra de agua tomada y sin modificación alguna, sirvió para hacer las siguientes determinaciones.

Análisis Físicoquímico del agua.

Demanda Química de Oxígeno empleando la norma NMX-AA-030-SCFI-2001, mediante el uso de $K_2Cr_2O_7$ 0.25 N, con $HgSO_4$ como catalizador. Como activador de la reacción H_2SO_4 concentrado con $AgSO_4$ como catalizador, el dicromato en exceso se determina mediante el uso de $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 7H_2O$ 0.1 N y *o*-fenantrolina como indicador, de aquí se calculó el oxígeno gastado en oxidar principalmente los contaminantes orgánicos.

Los sólidos totales se determinaron empleando la norma NMX-AA-089/2-1992. Para determinar sólidos totales se usaron cápsulas de porcelana taradas con la muestra de agua homogenizada. Las cápsulas se secaron a $105^\circ C$ a peso constante. La diferencia de peso determinó la proporción de masa con respecto al volumen de agua. Los sólidos disueltos se determinaron por sumatoria de las concentraciones de cationes y aniones mayoritarios determinados individualmente. Los sólidos suspendidos se determinaron por diferencia entre los sólidos totales y los disueltos.

Clorofila-a. La clorofila es un compuesto generado por los organismos con la capacidad de efectuar fotosíntesis, sin embargo; sólo algas y microorganismos son los únicos que dejan libre este compuesto y suspendido en el agua, de modo que la determinación de clorofila-a es un parámetro frecuentemente utilizado para evaluar el grado de eutrofización de un embalse en el que se cuenta con la presencia de algas. El método a utilizar se refiere a la absorbancia presentada por el agua previamente filtrada a dos longitudes de onda (665 y 750 nm) y la diferencia con respecto a la absorbancia mostrada después de una hidrólisis ácida.

Análisis de aniones del agua

Usando cromatografía líquida de alta eficiencia- intercambio iónico HPLC-IC, cromatógrafo iónico DIONEX ICS 2500, el cual consiste en una Bomba inerte de gradiente cuaternario GS50 con desgasificante, módulo de cromatografía de líquidos LC20, detector electroquímico de conductividad ED50A y una columna AS14 Dionex. Todo el sistema cromatográfico es controlado por el programa Chromeleon 6.64. Con este equipo se determinó aniones, entre ellos Nitratos, Sulfatos, Cloruros y Fluor.

Análisis de cationes del agua

La muestra de agua para el análisis de cationes se llevo a pH 2 usando HNO_3 1 N para mantener los iones en solución y mediante un espectroscopio de absorción atómica marca Perkin Elmer "Analist 300" alimentado con acetileno-aire y en flama oxidante, se midieron: Sodio, Potasio, Magnesio y Calcio. Sin embargo, el hierro disuelto fue menor al límite de cuantificación del aparato, por lo que la determinación se hizo mediante espectrofotometría Uv-Vis y fenantrolina a 560 nm (NMX-CH-127-1993-SCFI).

Análisis del sedimento

Se secó el sedimento a 105 °C por 24 horas, pasando luego por el mortero y una criba de 0.075 mm.

El pH del sedimento se midió siguiendo la norma NMX-AA-25-1984, colocando 10 g. de muestra seca en un vaso de precipitado, se agregaron 90 ml. de agua destilada y se puso en agitación por 10 minutos, para dejar reposar 30 minutos. Se midió el pH al agua sobrenadante, así como Eh y conductividad.

La materia orgánica es un componente importante como ya se mencionó en alguna sección anterior, por lo que se considera útil su determinación. Al no contar con equipo para la medición gasométrica, se puede usar el método de titulación o el de pérdida por ignición. En este caso se utilizó el método de titulación, debido a que no ofrece grandes diferencias respecto al de pérdida por ignición (Páez *et al.*, 1983). A un matraz Erlen Meyer tarado se colocó un peso

conocido del sedimento a peso constante, se adicionó una solución de $K_2Cr_2O_7$ 1 N y se agregó con sumo cuidado H_2SO_4 concentrado, usando $AgSO_4$ como catalizador. El dicromato que no se redujo es medido mediante una solución de $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 7H_2O$ 0.5 N con 1,10 O-fenantrolina como indicador. Las cantidades son comparadas con un blanco y se calculó el % de carbón orgánico y de éste el % de materia orgánica. De esta forma se establece en la Norma NOM-021-SEMARNAT-2000, sección 7.1.7, referente a porcentaje de carbón y materia orgánica en suelos y sedimento.

Después de una digestión ácida del sedimento, se determinaron fósforo, hierro, calcio y algunos metales pesados, entre éstos níquel, plomo y cromo mediante el uso de un equipo ICP-MS, marca Thermo X, SERIES 2, empleando la técnica 6020a de la EPA.

Extracción y determinación de fósforo del sedimento

La parte medular, es la extracción secuencial de fósforo del sedimento, para después hacer la determinación de las partes (Cuadro 3.1).

Las filtraciones se efectuaron primero en papel filtro para retener el sedimento y posteriormente por membrana de $0.75 \mu m$, el filtrado se usó para hacer la determinación de P.

Para la determinación de la concentración de P, se utilizó la técnica colorimétrica de ácido ascórbico y molibdato de amonio (O'Dell, 1993), leído a 860 nm. en un espectrómetro Odissey DR 2500 de marca Hach.

Extracciones secuenciales para fósforo

Extracción 1: Extracción de fósforo soluble y de alga disponible. Se puso en contacto 1 g. de sedimento con 25 ml. de una solución 1M de NH_4Cl durante 2 horas, después se separó el sobrenadante y se filtró. Se obtuvo el **Ext. 1-P**. Se continuó con la segunda extracción usando el sedimento de la primera extracción.

Extracción 2: Extracción de P unido a Fe y Mn, además del encontrado en material orgánico sensible a la oxidación-reducción. Se puso el sedimento de la primera extracción en contacto con una solución de 0.11 M de $HNaCO_3$ y 0.11 M

de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, con agitación durante 60 minutos. Se separo el liquido sobrenadante y se filtro, se obtuvo el **Ext. 2-P**, el sedimento se usó en la extracción 3.

Extracción 3: Extracción del fosfato unido a óxidos de aluminio, polifosfatos y fosfolípidos. El sedimento restante de la extracción 2 se puso en contacto con una solución 0.1 M de NaOH por 16 horas, se separo y filtro, se obtuvo el **Ext. 3-P**, el sedimento se uso en la siguiente extracción.

Extracción 4: Extracción del Fósforo separable en condiciones ácidas, apatita y calcita. El sedimento restante de la tercera extracción se puso en agitación junto con una solución de HCl 0.5 M por 16 horas, terminado este plazo se filtro y se obtuvo el **Ext. 4-P**, se condujo el sedimento a una última extracción.

Extracción 5: Extracción del Fósforo orgánico refractario. La fracción restante de sedimento; se puso en contacto directo con una solución 1 M de NaOH durante 24 horas a 85 °C y con agitación, se obtuvo después de filtrar el **Ext. 5-P** (Fytianos y Kotzakioti, 2005), (Psenner y Pucsko, 1988), (Cuadro 3.1).

Cuadro 3.1. Extracciones que se aplicaron a sedimento

Extracción Secuencial			
Ext.	Concentración de extractante	Fracción	Forma extraída de Fósforo
1	1 M NH_4Cl	Ext. 1-P	P soluble y el disponible en algas.
2	0.11 M NaHCO_3 -0.11 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	Ext. 2-P	P unido a Fe, Mn y orgánico sensible a oxido-reducción
3	0.1M NaOH at 25°C	Ext. 3-P	P unido a óxido de Al, polifosfatos y fosfolípidos
4	0.5 M HCl	Ext. 4-P	P unido a apatita y calcita
5	1 M NaOH a 85°C	Ext. 5-P	P orgánico refractario

(Psenner y Pucsko, 1988.)

En cada Extracto: Ext. 1-P, Ext. 2-P, Ext. 3-P, Ext. 4-P y Ext. 5-P, se determinó la concentración de Fósforo utilizando la técnica de molibdato de amonio (O'Dell, 1993).

Extracción y determinación de Hierro del sedimento

Para determinar el hierro del sedimento se usaron los mismos extractos que para determinar fósforo, pero en esta ocasión se usó fenantrolina y espectrofotómetro de UV-Vis a 510 nm., método que se muestra sensible ante una baja concentración de Hierro en solución (NMX-CH-127-1993-SCFI).

Cinética de disolución del fósforo y hierro del sedimento

Dos alícuotas (entre 0.5 y 1 g.) del sedimento seco fueron puestas por duplicado en matraces Erlen Meyer, y en contacto con agua destilada por periodos de 1, 30 y 60 minutos y 2, 4, 8, 16, 24, 36 y 48 horas. Después del tiempo indicado se filtró a 0.75 μm , y con este filtrado se hizo determinación de Fósforo total en solución con la técnica de molibdato de amonio y Hierro por fenantrolina usando espectrofotometría UV-Vis. Este estudio se realizó con muestra de sedimentos tomados cada mes.

Con los datos obtenidos de Fósforo, Nitrógeno y Clorofila-a, se estableció el grado de eutrofización de la presa a diferentes tiempos. La cinética de disolución del P en el sedimento y su relación con el contenido de P permitió evaluar uno de los mecanismos por el cual el agua de la presa se enriquece en P.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis del agua In-Situ.

El siguiente cuadro concentra todos los resultados de las determinaciones mensuales in-situ, aunque posteriormente se agruparon los resultados por estación climática (Cuadro 4.1).

Cuadro 4.1 Análisis físico químico del agua (In situ).

Mes de muestreo	Temp. °C	pH	Eh mV	Oxígeno Disuelto mg/L	Sólidos D. mg/L.	HCO ₃ ⁻ meq/L
Noviembre	15.0	6.5	118.5	2.9	102.3	1.1
Diciembre	17.8	6.7	130.3	3.6	108.9	1.1
Enero	16.2	7.2	116.5	5.0	119.4	1.2
Febrero	17.0	6.6	102.0	2.3	126.8	1.3
Marzo	18.2	6.6	109.0	1.0	136.3	1.3
Abril	19.5	7.7	124.2	1.3	159.0	1.6
Mayo	19.5	7.7	124.2	1.3	157.7	1.8
Junio	20.4	7.4	98.9	1.0	205.7	1.7
Julio	23.8	6.4	148.0	1.3	156.0	1.7
Agosto	20.9	6.5	129.0	1.5	133.6	1.5
Septiembre	19.1	6.4	109.2	3.4	115.2	1.1
Octubre	20.0	6.7	112.0	2.4	107.4	1.0

En el Cuadro 4.1 se muestra la variación de la temperatura, potencial oxido-reductor (Eh) y oxígeno disuelto. Se observa la diferencia debida a los cambios entre estaciones, con la temperatura mínima en invierno y un promedio de 17°C. En primavera y verano se registraron condiciones más cálidas y cercanas a los 20°C. Finalmente en otoño empieza a enfriarse nuevamente el agua, la temperatura fue ligeramente menor a 18°C.

Se ha encontrado escasa presencia de oxígeno disuelto especialmente durante los meses más secos, en primavera y parte de verano, durante este espacio de tiempo la concentración de oxígeno disuelto apenas sobrepasa 1 mg/L. Durante este periodo las especies que viven en la presa sufren la carencia de oxígeno y disminución de la población debido a este problema.

En otoño y teniendo la presa su máxima capacidad de agua, aumenta el oxígeno disuelto hasta casi llegar a 3 mgO₂/L. en promedio. La máxima concentración, 5 mg/L se encontró en Invierno cuando se presentaron las menores temperaturas y los gases tienden a mantenerse disueltos, la actividad microbiana que descompone la materia orgánica disminuye, además la presa casi esta a su máxima capacidad.

Se sabe que los peces sufren asfixia con oxígeno disuelto menor a 5 mg/L, por lo que la deficiencia no permite que la población pecuaria se desarrolle normalmente (Calvo y Mora, 2007).

La saturación de oxígeno en el agua depende de la cantidad de este gas en solución y la temperatura del agua, siendo la concentración de O₂ disuelto en el agua dependiente de la temperatura, a mayor temperatura, menor cantidad de oxígeno para lograr la saturación (Figura 4.1).

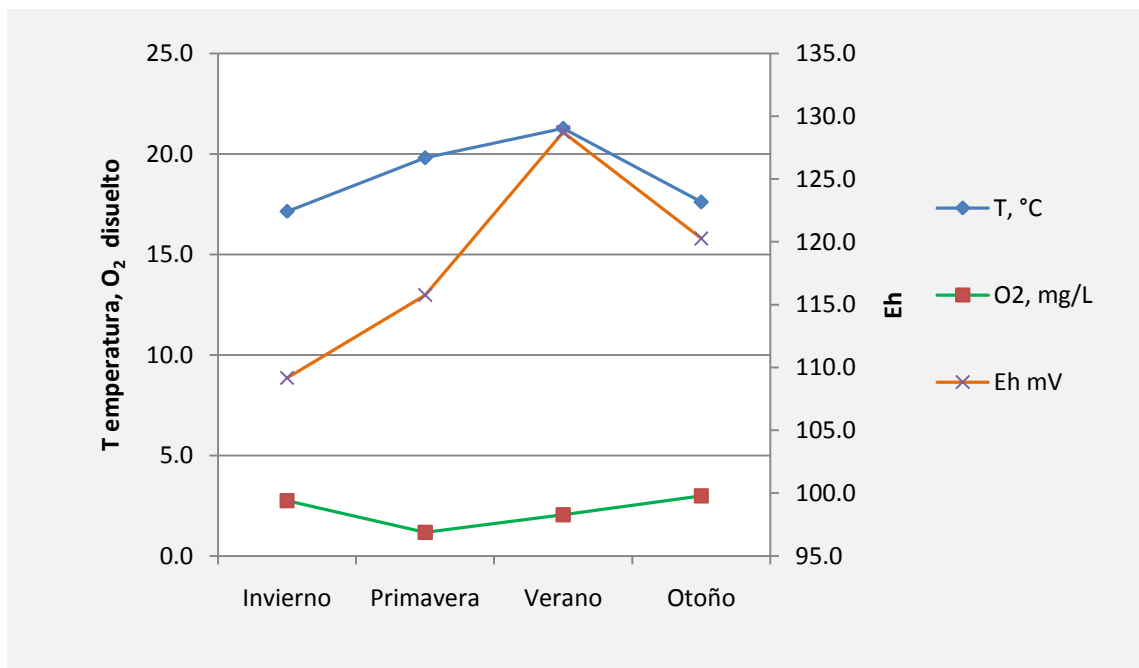


Figura 4.1. Variación estacional de temperatura, Eh y O₂ disuelto.

El Oxígeno disuelto se relaciona directamente con el potencial oxidoreductor (Eh), (mV) este parámetro fue muy variable, encontrando el mayor valor en verano (128 mV), cuando se presentaron las primeras lluvias que condujeron agua a la presa, el menor nivel se encontró en invierno (109.17 mV), esto se

puede atribuir a la continua deficiencia de oxígeno disuelto, la evaporación y la descomposición de material que se sedimenta en este periodo. Sin embargo, la variación respecto a Eh entre las diferentes estaciones del año es menor a 15 mV, que es muy poco y se puede deducir un crónico grado de anaerobiosis que por su puesto se acentúa más en primavera con más calor y menos oxígeno disuelto. El continuo estrés que sufren los peces durante el año no permite la proliferación pecuaria, además la cantidad de Eh determinado mantiene a la presa sobre los límites para clasificarla como anóxica, considerando que cuando el Eh leído en el sedimento es menor a 100 mV, las condiciones son consideradas anaerobias (Hu, *Et al.*, 2002).

Los sólidos disueltos inciden sobre la conductividad, los mayores niveles se leen, igualmente en los periodos más secos, principalmente en primavera, con un promedio de 174.10 mg/L. mientras que la conductividad alcanzó los 122 μ S/cm. Los registros menores se observaron en el otoño cuando la presa estaba a su máxima capacidad (9.3 millones de m³) fueron 106.16 mg/L y casi 76 μ S/cm para sólidos disueltos y conductividad respectivamente (Figura 4.2).

La cantidad de sólidos genera una presión osmótica favorable, que permite la fácil propagación de lirio acuático, algas y en mejores condiciones, peces.

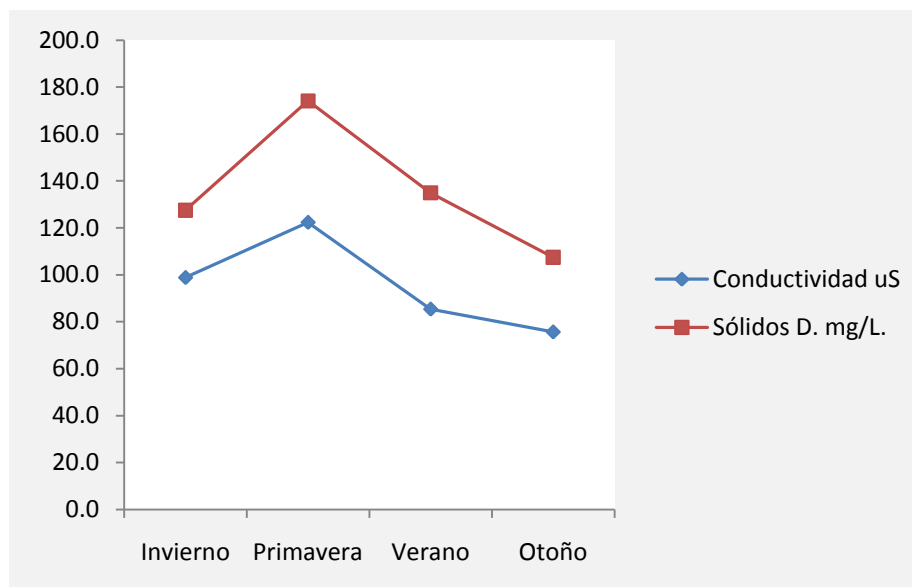


Figura 4.2. Variación estacional de la conductividad y sólidos totales disueltos.

Muchos de los sólidos disueltos son carbonatos y bicarbonatos, que son compuestos que se encuentran de manera natural en el suelo y que determinan la dureza del agua, que en este caso es baja, ya que no se detectan carbonatos, pero la presencia de bicarbonatos influye directamente sobre el pH, de este modo, la mayor concentración de bicarbonatos, poco menos de 2 meq/L, permite un pH cercano a 8 en primavera. El resto del año el potencial de hidrógeno se mantiene ligeramente menor a 7, pero nunca menor a 6.3. Los valores más bajos se observaron en verano y otoño, precisamente con la entrada de agua de lluvias y de mayor dilución (Figura 4.3).

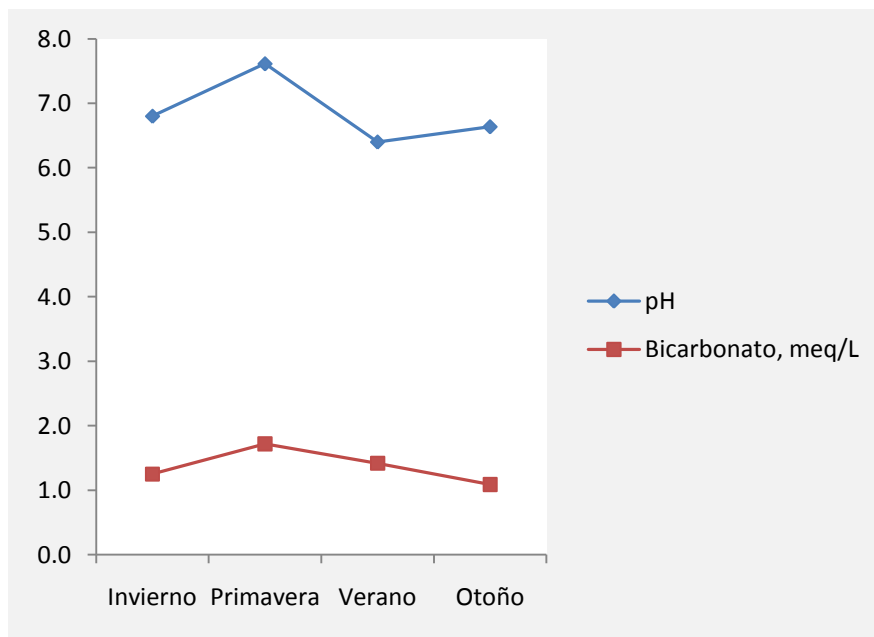


Figura 4.3. Variación estacional del pH y de la concentración de bicarbonatos.

Precipitación Pluvial

La concentración de sales en la presa depende de la cantidad de agua que recibe, el mejor tributario es el agua de precipitación pluvial, que se muestra estacionalmente en el Figura 4.4 (CONAGUA, 2007 y 2008). Se observa que algunas precipitaciones se presentan a fines de primavera, pero la mayor cantidad se acumula en verano, por lo que las menores concentraciones de conductividad, sólidos disueltos, bicarbonatos y otras sales se encontraron en verano y parte de otoño.

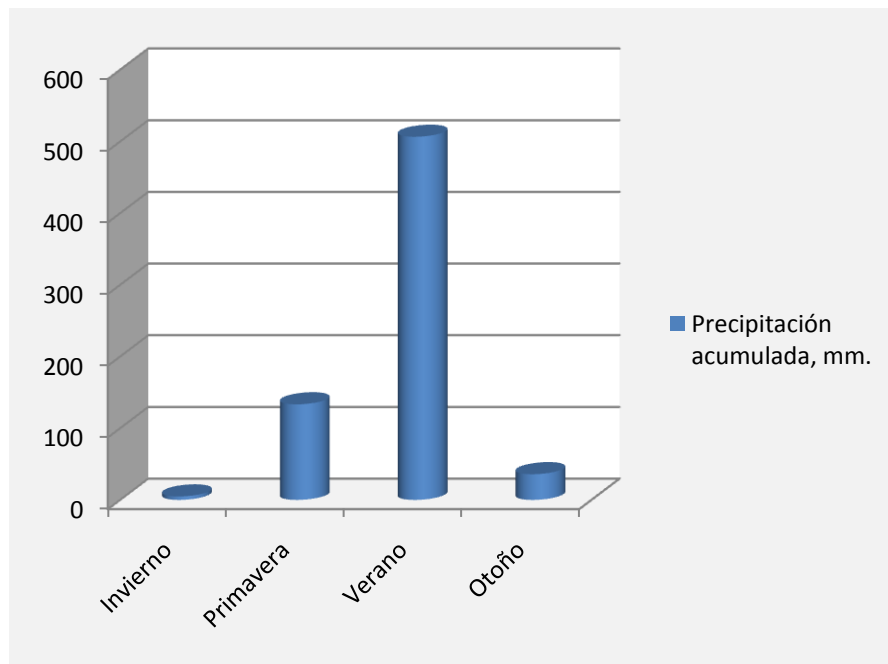


Figura 4.4. Precipitación pluvial acumulada estacionalmente en la zona de estudio.

Resultados de análisis de agua en laboratorio

En el siguiente cuadro se encuentran los resultados de sólidos totales, suspendidos y disueltos, demanda química de oxígeno y clorofila (Cuadro 4.2). Para facilitar el análisis de éstos posteriormente se muestran ordenados por estaciones, partiendo de Enero, Febrero y Marzo como invierno, ya que 21 días de éste último mes pertenecen a esta estación climática.

Cuadro 4.2. Análisis químico del agua (Laboratorio).

Mes de muestreo	Sólidos T. mg/L	Sólidos D. mg/L.	Sólidos sus. mg/L	DQO mgO/L.	Clorofila mg/L.
Noviembre	310.0	102.3	207.7	40.0	19.0
Diciembre	172.0	108.9	63.1	47.0	21.0
Enero	150.0	119.4	30.6	33.0	26.0
Febrero	159.0	126.8	32.2	76.0	30.0
Marzo	159.0	136.3	22.7	76.0	32.0
Abril	307.5	159.0	148.5	53.0	35.0
Mayo	213.0	157.7	55.3	53.0	38.5
Junio	242.5	205.7	36.8	39.0	32.5
Julio	237.0	155.9	81.1	35.0	30.0
Agosto	197.0	133.6	63.4	50.0	29.0
Septiembre	171.5	115.2	56.3	51.0	29.0
Octubre	171.5	107.4	64.1	51.0	29.0

En el invierno los sólidos totales, suspendidos y disueltos son 156.00 y 28.51 y 127.49 mg/L respectivamente. Con el aumento de la temperatura y de la evaporación en primavera, aumentaron los sólidos totales a 254.33 mg/L., suspendidos se incrementaron a 80.23 mg/L. y por lo tanto sólidos disueltos se concentraron mas a 174.10 mg/L (Figura 4.5).

Más tarde, en Verano, se inicia la entrada de agua de lluvia y aunque se diluyen las concentraciones de los iones disueltos, los canales que llevan agua a la presa arrastran una serie de materiales ricos en nutrientes, por lo que se determinó que los sólidos totales, suspendidos y disueltos eran 201.83 mg/L, 66.91 mg/L. y 134.93 mg/L.

Cuando culmina le época de lluvias y comienza el estiaje, en otoño, nuevamente aumenta la cantidad de sólidos suspendidos 111.67 mg/L. debido a la

agitación que ha sufrido la presa con el ingreso de agua constantemente que no permite que se precipiten los materiales suspendidos. De este modo, los sólidos totales muestran un ligero incremento 217.83 mg/L. debido principalmente al material en suspensión y no así de los sólidos disueltos que ofrecen su menor concentración en esta estación debido a que el embalse se encuentra anegado y las sales mas disueltas que en otro periodo 106.16 mg/L.

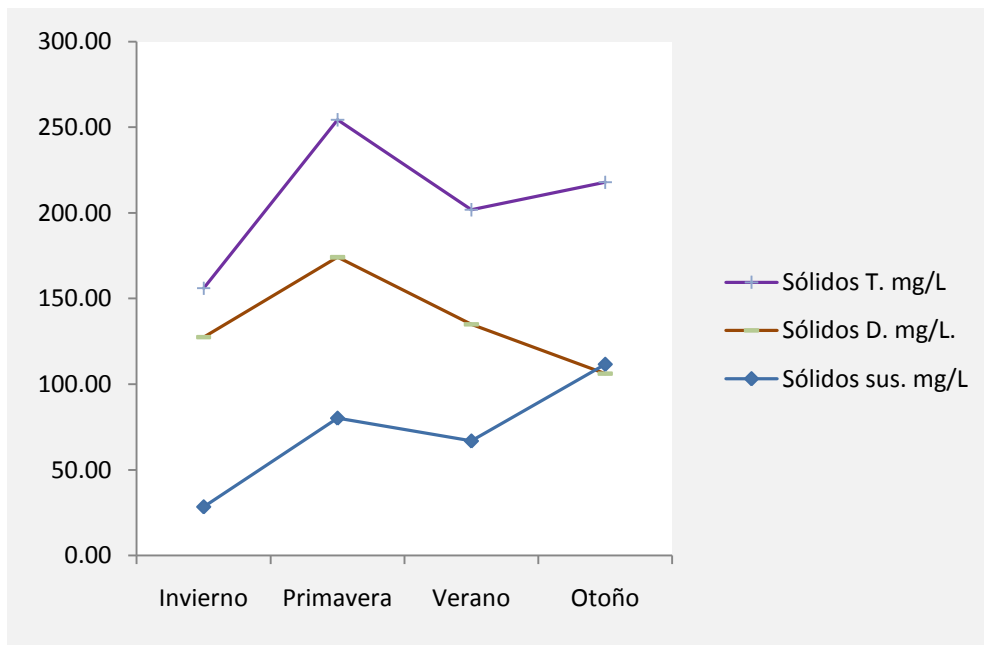


Figura 4.5. Variación estacional de la concentración de sólidos en el agua.

La DQO encontrada en invierno tuvo un promedio ligeramente mayor a 45 mgO₂/L, mientras que se observó un incremento para primavera, debido a la proliferación de macrófitas en la superficie, registrando 61.67 mgO₂/L. Como era de esperarse, con el ingreso de agua diluye ésta concentración hasta 48.33 mgO₂/L. para verano culminando en otoño con 45.33 mgO₂/L.

Así mismo se determinó cantidad presente de clorofila-a, compuesto desarrollado por la presencia de algas, la concentración de este compuesto se usa como parámetro para clasificar el grado de eutrofización de un embalse. En invierno se determinaron 29.33 µg/l respecto a este compuesto, incrementando su

concentración hasta 35.33 $\mu\text{g/L}$ para primavera y durante verano se registró disminución hasta 29.33 $\mu\text{g/L}$ concluyendo la menor concentración en otoño, con la mayor dilución 23 $\mu\text{g/l}$ (Figura 4.6).

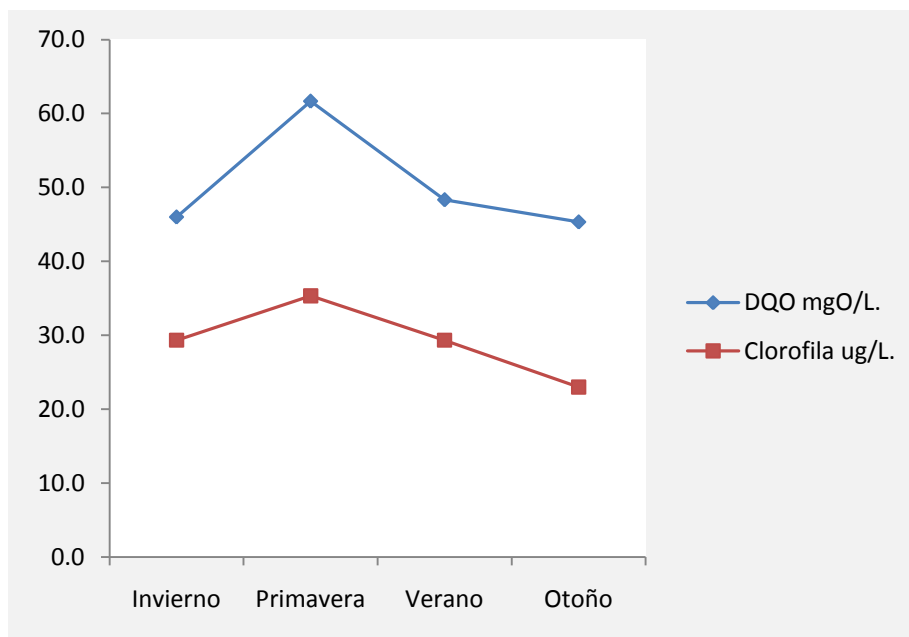


Figura 4.6. Variación estacional de la concentración de Clorofila y DQO del agua.

Cationes disueltos

En el Cuadro 4.3 se pueden observar las variaciones en la concentración de cationes disueltos a lo largo del año de muestreo. Las concentraciones de cationes en el agua fueron determinadas mediante espectrometría de absorción atómica.

Cuadro 4.3. Concentración de cationes en el agua.

Fecha	Na meq/L	K meq/L	Ca meq/L	Mg meq/L	Suma de cationes meq/L
Noviembre	0.48	0.03	0.50	0.18	1.19
Diciembre	0.49	0.03	0.51	0.20	1.23
Enero	0.64	0.05	0.55	0.19	1.42
Febrero	0.68	0.04	0.54	0.18	1.44
Marzo	0.72	0.07	0.62	0.18	1.58
Abril	0.92	0.12	0.68	0.20	1.92
Mayo	1.12	0.04	0.24	0.21	1.60
Junio	1.45	0.04	0.22	0.22	1.93
Julio	0.80	0.17	0.49	0.28	1.73
Agosto	0.82	0.06	0.49	0.28	1.63
Septiembre	0.61	0.06	0.42	0.21	1.31
Octubre	0.61	0.04	0.43	0.26	1.33

Los resultados de cationes principales en solución muestran la baja salinidad que clasifica a la presa como oligohalina, por poseer menos de 8.5 meq/L entre sodio y potasio (Lewis, 1980). Sin embargo se observa un claro incremento de la concentración de sodio (1.2 meq/L) en primavera, la estación mas seca, mientras que en invierno se reduce la concentración a 0.7 meq/L. El potasio se mantiene mas o menos constante promediando apenas 0.05 meq/L. En suma, potasio y sodio suman más de 10 veces la concentración de cloro, por lo que se puede deducir que estos deben formar parte de bicarbonato de sodio y potasio.

Con respecto a la dureza debida a Ca y Mg, suman entre 0.6-0.7 meq/L durante todo el año, lo que permite clasificar el agua de la presa entre blanda y ligeramente dura, pues la concentración de estos metales se encuentra entre 0.3

y 1.2 meq/L respectivamente. Calcio y magnesio en su mayoría se encuentran como carbonatos y sulfatos (Cuadro 4.3).

Aniones disueltos

La baja concentración de cloro, referente a baja salinidad, en invierno es apenas mayor a 0.1 meq/L.

La concentración de sulfatos se mantiene casi todo el año en 0.3 meq/L.

El agua de la presa posee baja alcalinidad, por lo que no se detectan carbonatos. Respecto a bicarbonatos, en invierno apenas sobrepasa 1.2 meq/L.. En primavera casi se determinan 1.7 meq/L. Se registra un decremento continuo hasta llegar a 1.09 meq/L. En este caso, si se observan las variaciones debidas a las evaporación (Cuadro 4.4).

Cuadro 4.4. Concentración de aniones en el agua.

Fecha	Cl ⁻ meq/L	SO ₄ ⁼ meq/L	HCO ₃ ⁻ meq/L	Suma de cationes meq/L
Noviembre	0.02	0.24	1.13	1.39
Diciembre	0.08	0.27	1.10	1.46
Enero	0.08	0.30	1.17	1.55
Febrero	0.08	0.31	1.28	1.67
Marzo	0.16	0.33	1.31	1.80
Abril	0.15	0.29	1.59	2.03
Mayo	0.00	0.16	1.84	2.01
Junio	0.01	0.14	1.74	1.89
Julio	0.14	0.22	1.67	2.02
Agosto	0.02	0.19	1.45	1.66
Septiembre	0.12	0.27	1.14	1.53
Octubre	0.09	0.26	1.04	1.39

Iones mayoritarios

Considerando la cantidad de sólidos disueltos en el agua de la presa, se puede observar que los iones mayoritarios son el sodio y los bicarbonatos, cuyas concentraciones varían con las condiciones climáticas que sufre la presa y durante invierno llegan a sumar el 60% de los iones totales, posteriormente en primavera y con la evaporación debida a las mayores temperaturas, la presencia de estos iones supera el 70%, para disminuir a 65 % con la entrada de agua en el periodo de lluvia en verano y llegar a 60% en otoño con la mayor dilución presente durante el año (Figura 4.7).

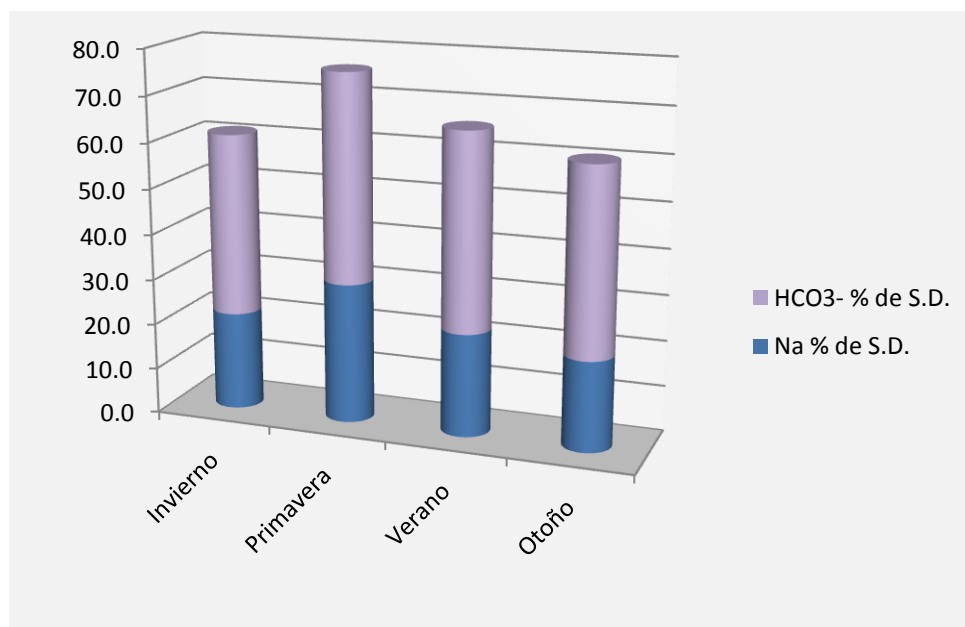


Figura 4.7. Variación estacional del porcentaje de iones mayoritarios en el agua.

El análisis de iones mayoritarios presentes en el agua de la presa muestra que el catión predominante es el Na^+ (43.56 meq%), le sigue el Ca^{2+} (34.58 meq %) y los aniones mayoritarios los bicarbonatos (76.66 meq %) por lo que el agua de la presa resulta bicarbonatada sódica-cálcica.

Fósforo y hierro disueltos

Se estudio la variación de la concentración de P y Fe disuelto en la columna de agua a lo largo del año de muestreo. Dicha variación se debe a la evaporación que sufre el agua de la presa en primavera, al aporte generado por la disolución de distintas fases minerales del sedimento y al material rico en nutrientes que llega a la presa por los canales antes mencionados. Se puede observar en el Cuadro 4.5, dichas concentraciones.

Cuadro 4.5. Concentración de Hierro y fósforo disueltos en el agua.

Mes	Fe disuelto, ug/L	P disuelto, ug/L
Noviembre	143.7	61.0
Diciembre	88.9	64.9
Enero	86.1	38.5
Febrero	52.8	86.5
Marzo	36.1	74.1
Abril	34.7	98.6
Mayo	56.9	82.5
Junio	129.2	73.0
Julio	73.6	83.0
Agosto	110.1	44.2
Septiembre	149.4	52.5
Octubre	198.5	57.1

Se debe tener en cuenta que parte del hierro y fósforo total en la presa se encuentra disuelto en el agua, otra parte en suspensión y una tercera fracción mayor forma parte de los sedimentos.

La determinación de P y Fe resulto por debajo de los límites cuantificables por cromatografía HPLC y de Absorción atómica, por lo que la determinación se hizo mediante espectrofotometría Uv-vis.

Se observa un incremento continuo de hierro disuelto, iniciando con las menores concentraciones en invierno 58.33 $\mu\text{g/L}$ y primavera 73.61 $\mu\text{g/L}$, este aumento se debe principalmente a los óxidos de Fe (III) que se reducen en estas estaciones por el ambiente reductor a que están expuestos, y terminan en la

columna de agua como Fe(II) disueltos. En las estaciones posteriores se considera que gran parte del Fe entra con las lluvias mediante las acequias, el agua que se conduce por éstas. En verano se registra nuevamente un incremento 111.00 $\mu\text{g/L}$ y en otoño la máxima concentración 143.68 $\mu\text{g/L}$.

La presencia de fósforo difiere un poco del comportamiento del hierro pues la concentración del anión se incrementa en primavera pero decrece en verano y otoño. En invierno la concentración de fosfato es 66.37 $\mu\text{g/L}$., aumenta para primavera con la evaporación, el estado de anoxia que obliga a un estado reductor del sedimento y con ello la disolución de compuestos fosforados alcanzando 84.69 $\mu\text{g/L}$. En verano y con el ingreso de agua a la presa, la concentración disminuye aún contando con el aporte de fósforo de las aguas residuales que entran, hasta 59.89 $\mu\text{g/L}$ y finaliza el año con casi la misma concentración en otoño, 61.02 $\mu\text{g/L}$ probablemente debido a la sedimentación del P en condiciones más oxigenadas. (Figura 4.8).

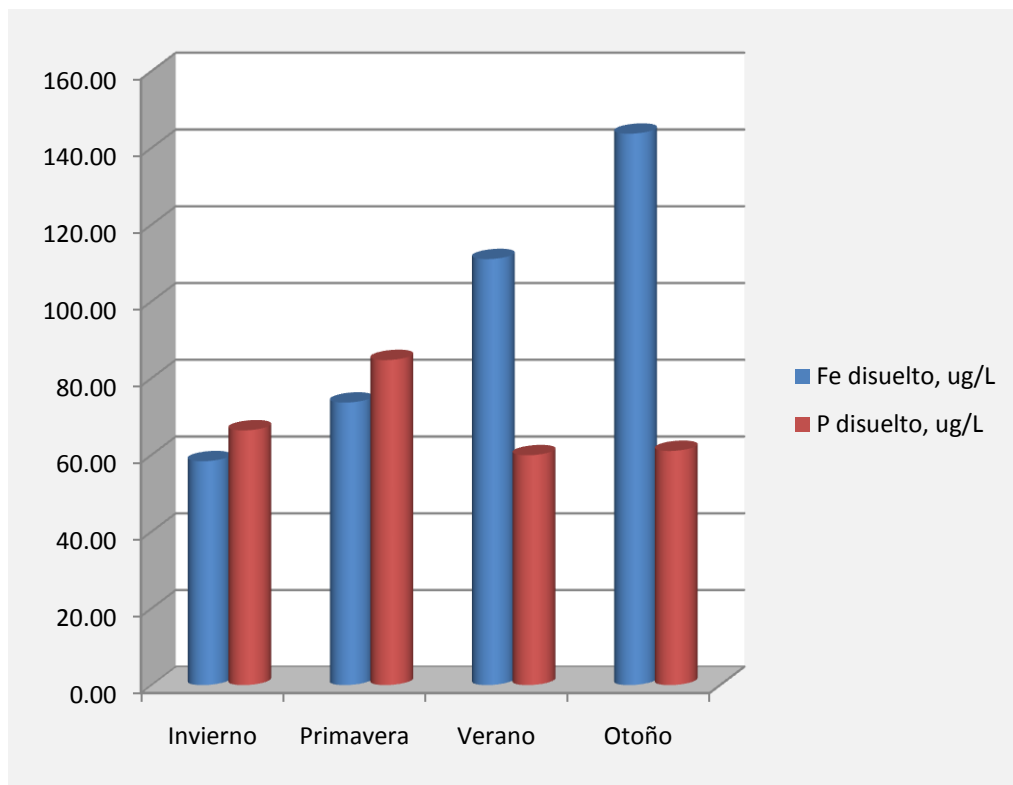


Figura 4.8. Variación estacional de la concentración de Fe y P disueltos.

Origen del fósforo disuelto.

A partir del mes de diciembre y hasta mayo la presa deja de recibir agua, este es el periodo de estiaje. Cuando empieza este periodo, en Enero se registra la mayor concentración de oxígeno disuelto y la presa permanece casi a su capacidad.

Debido a que el ión cloruro no sufre ningún proceso geoquímico de sedimentación o de reacción química, se ha tomado a éste como elemento de control respecto a la evaporación. De esta forma, la concentración de este ión pasa de 0.083 a 0.153 meq/L entre Enero y Abril, lo que sugiere que la concentración de sales disueltas ha aumentado 1.9 veces.

Si se realiza esta operación pero en esta ocasión con el fósforo disuelto se tomará como base Enero con 0.006 meq/L hasta 0.016 meq/L en Abril, dando como resultado un factor de concentración de 2.6.

La diferencia entre el factor de concentración generado del cloruro 1.9 y el generado por el fósforo, 2.6 sugiere que no solo la evaporación es el proceso actuante, sino que existe disolución de P del sedimento (reducción de compuestos fosforados) debido a las condiciones de anoxia y difusión de P a la columna de agua. En este periodo no hay ingreso de P por los canales a la presa debido a las bajas precipitaciones.

Nitrógeno y Fósforo totales

Los nutrientes para macrófitas y algas como son nitrógeno y fósforo, permitieron calificar el grado de eutrofización de la presa en las diferentes estaciones del año. El nitrógeno total se refiere a la suma del que se encuentra disuelto como amonio NH_4^+ y el orgánico al material de origen biológico suspendido en el agua. Como Fósforo total se considera al que se encuentra en solución (PO_4^{3-}) y también el que está suspendido con la materia orgánica.

La concentración de fósforo total en la columna de agua en invierno fue 0.29 mg/L, posteriormente en primavera alcanzo 0.59 mg/L, debido a la evaporación del agua de la presa y la disolución por parte de compuestos fosforados que se encuentran en el sedimento. En este periodo de muy bajas precipitaciones

no ha ingresado agua por los canales, se puede suponer que el Fósforo presente se debe en su mayor parte al que se disuelve del sedimento, recordando que este es el periodo más anóxico y con ello se favorece la reducción de Fe(III) a Fe(II) y se disuelve fosfato que estaba unido al hierro. Posteriormente, en verano a pesar de la entrada de contaminantes por los canales, la concentración desciende a 0.34 mg/L y baja paulatinamente para otoño a 0.23 mg/L. A pesar de la entrada de contaminantes durante la época de lluvias, se mantienen las bajas concentraciones encontradas en verano y otoño probablemente debido a la sedimentación del P en condiciones más óxicas, pero el Fósforo se va concentrando nuevamente para mostrar su mayor nivel en primavera. Se espera que la concentración de este elemento cada vez sea mayor debido a que una parte se conserva dentro de la presa sedimentada como materia orgánica, mientras que cada año ingresa más cantidad de este nutriente como residuo de detergentes. Este proceso aumenta la eutrofización de la presa aun más.

Respecto al nitrógeno en solución o amoniacal ($\text{NH}_3\text{-N}$), la mayor concentración es observada en temporada de invierno con 0.789 mg/L, posteriormente decrece la concentración hasta llegar a 0.684 mg/L en primavera, en verano se observan 0.544 mg/L y finalmente en otoño 0.537 mg/L. Este es el que usan las algas y también las macrófitas por eso disminuye su concentración en la columna de agua en primavera. A pesar de la evaporación de la presa en esta temporada, las concentraciones son bajas debido al consumo por la biomasa algal. Puede ser que en verano siga bajando la concentración de N por dilución por las lluvias ya que aquí no hay plantas, pero hay que recordar que también entra por los afluentes como nitrato de los fertilizantes y demás.

La mayor fracción de nitrógeno se presenta como orgánico, debido a la exuberante presencia de lirio en la superficie del agua, la menor concentración se registra en invierno con 1.15 mg/L probablemente por dilución con las precipitaciones. En primavera se concentra hasta llegar a 2.44 mg/L., esto puede deberse a la generación de materia orgánica por parte de algas y lirio. Posteriormente la concentración de N orgánico baja, por un lado se encuentra la muerte y precipitación de lirio y por otro comienza la entrada de lluvia, diluyendo

hasta 1.4 mg/L. y por último llega el otoño con el máximo nivel de agua y 1.68 mg/l de nitrógeno orgánico, este incremento se puede atribuir a la materia orgánica que acarrearón los efluentes en época de las lluvias.

El nitrógeno total se registra como la suma de las dos fracciones, orgánico y amoniacal, en invierno se encontraron 1.94 mg/L, aumentando con la evaporación en primavera a 3.12 mg/L. Al llegar verano se determinó 1.94 mg/L y más tarde en otoño la concentración total de nitrógeno se incremento hasta 2.22 mg/L.

Observando la figura siguiente (Figura 4.9) se puede apreciar una concentración de fósforo nunca menor a 0.2 mg/L y en cuanto a nitrógeno total la concentración es escasamente menor a 2 mg/L. y haciendo uso del cuadro posterior, tomado de Blackwell Publishing Asia Pty Ltd, de puede observar que la presa de La Llave se encuentra clasificada como polytrofizada y en el máximo nivel de eutrofización, según esta clasificación, por lo que de seguir el ingreso de nutrientes, es cercana la posibilidad de anoxia, y por lo tanto de muerte de peces (Cuadro 4.6).

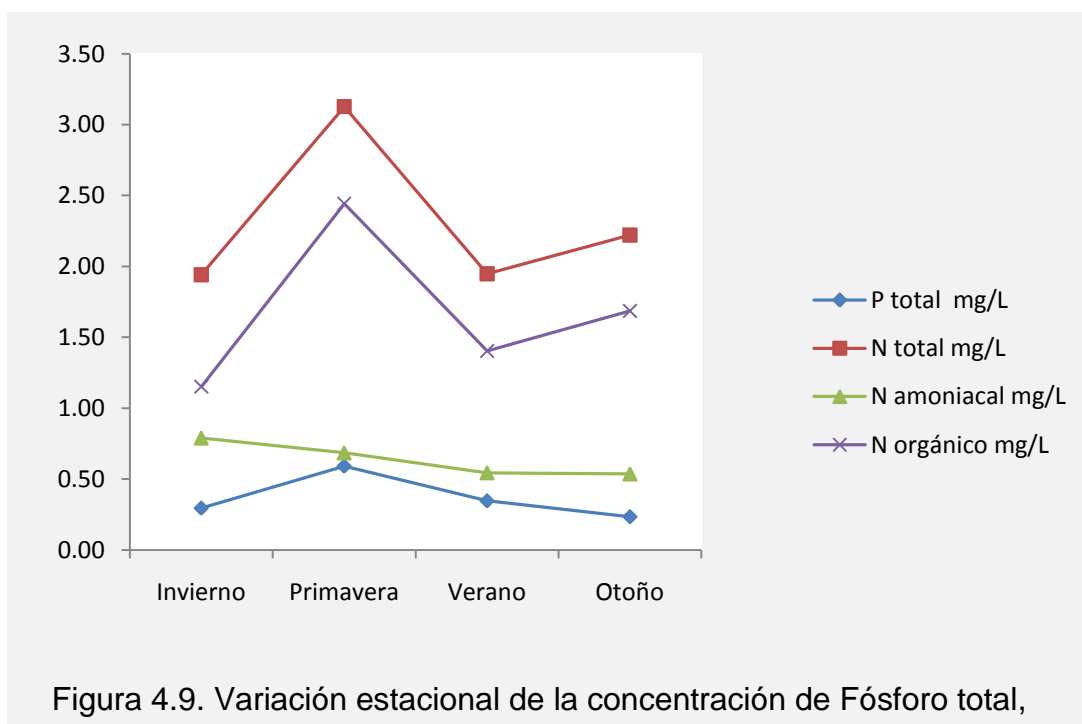


Figura 4.9. Variación estacional de la concentración de Fósforo total, nitrógeno amoniacal, orgánico y total en el agua.

Cuadro 4.6. Clasificación del grado de eutrofización.

Clasificación de Vollenweider de estado de eutrofización, basado en la concentración de Fósforo total y nitrógeno inorgánico en lago.		
Clasificación	Fósforo total, $\mu\text{g/L}$	Nitrógeno inorgánico, $\mu\text{g/L}$
Ultra-oligotrófico	< 5	< 200
Oligo-mesotrófico	5-10	200-400
Meso-eutrófico	10-30	300-650
Eu-politrófico	30-100	500-1500
Politrófico	>100	>1500

(Vollenweider, 1968)

Elemento limitante según Redfield

La proporción entre los nutrientes presentes en el agua fue descrita por el oceanógrafo estadounidense Alfred C. Redfield, quien escribió un artículo en 1934 acerca de la relación existente entre C:N:P.

Según Redfield, en condiciones de iluminación y temperaturas adecuadas, la cantidad de biomateria se generará en proporción a los nutrientes en solución. Los elementos que intervienen en esta propagación son C, H, O, N y P, en una relación 106: 263: 110: 16: 1, respectivamente. Los primeros 3 elementos se pueden obtener de la interfase agua aire sobre el embalse: el carbón y el oxígeno del CO_2 presente en la atmósfera circundante o disuelto, el hidrógeno de la misma agua. Queda entonces como factores limitantes nitrógeno y fósforo en proporción 16: 1 (Figueruelo, 2004).

Considerando sólo el nitrógeno y fósforo total en solución, se graficaron la proporción N/P en las distintas estaciones del año. Si la relación N/P es mayor a 16, se considera que el elemento limitante es el fósforo, en caso contrario, el nitrógeno (Figura 4.10).

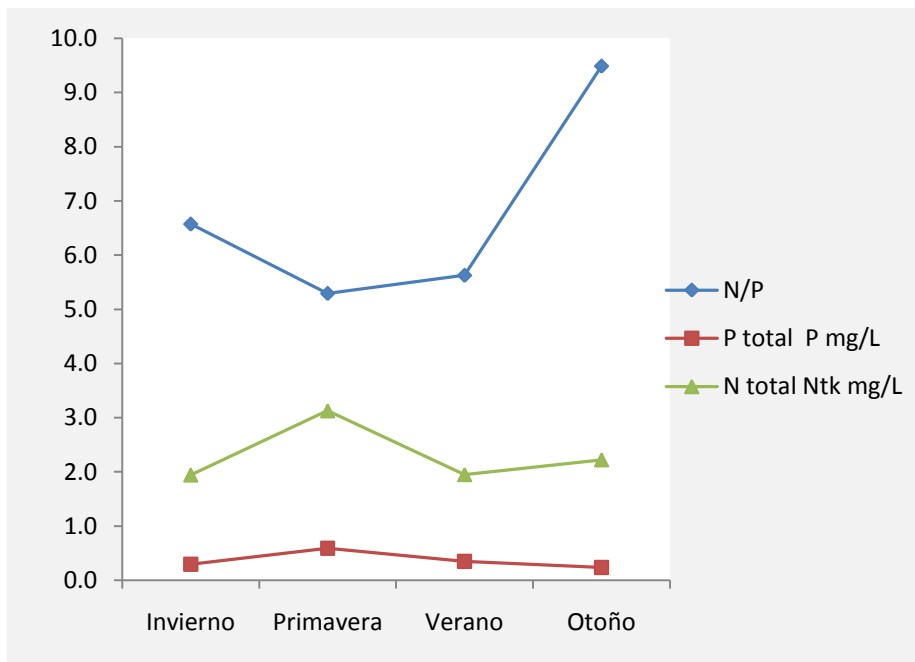


Figura 4.10. Grafica de la relación (N/P) en las distintas estaciones.

Claramente se observa que el reactivo limitante es el nitrógeno, ya que en invierno la proporción N/P es de 6.57. En primavera, con la deshidratación se observa un aumento en la cantidad de nitrógeno y también de fósforo, ambos seguramente provenientes del sedimento o introducidos por las primeras precipitaciones, pero la proporción disminuye hasta 5.29, lo que mantiene como limitante al mismo nitrógeno. En verano con la entrada del periodo de lluvias, aumenta la cantidad de nitrógeno en solución, sin embargo; las acequias han traído detergentes a la presa, lo que no permite un significativo aumento en la relación entre nitrógeno respecto a fósforo, apenas 5.62. Finalmente en otoño, se ha conducido un poco más de nitrógeno y ha bajado la cantidad de fósforo, éste último seguramente se ha precipitado por la entrada de hierro a la presa, la proporción aumenta hasta 9.48, sin embargo; el nitrógeno sigue siendo el factor limitante, y en esta estación se encuentra en solución y en su mayoría como orgánico, favoreciendo la proliferación de macrófitas que para Noviembre empiezan a cubrir nuevamente la superficie.

Los afluentes

El origen de la mayor parte del fósforo, nitrógeno y hierro que ingresa a la presa, proviene de los 3 afluentes que conducen agua a ella. Precisamente en verano cuando la concentración en los canales es la menor, se ha realizado el análisis químico del agua de los 3 canales. Como se recordará, en primer lugar se tiene un canal de agua residual doméstica que circula paralelo al costado norte del embalse, en segundo lugar se tiene un canal que conduce el agua excedente de la presa de la estancia, al que se ha denominado el canal de la estancia. Por último y no menos importante, el canal circundante de la zona agrícola de la Llave, que conduce los escurrimientos de los cultivos que en su mayoría son avena, sorgo y maíz.

La parte de este material que se introduce a la presa contiene altas concentraciones de fósforo, principalmente el canal de agua residual que por supuesto conduce mucho detergente usado en la limpieza y materia orgánica de los establos cercanos, 37.82 mg/L que se diluyeron con agua de la lluvia y la presa, esta cantidad representa casi diez veces la concentración conducida por el canal de la Estancia 4.41 mg/L y poco más de 4 veces lo conducido por el canal de escurrimiento 8.14 mg/L. Estos últimos 2 canales conducen en su mayor parte residuos agrícolas, que contienen nutrientes.

El nitrógeno total, como era de esperarse es mayor en el canal de agua residual, 157.29 mg/L. los residuos humanos y animales, entre éstos la orina; con llevan altas cantidades de este elemento, mientras que los canales de la Estancia y de escurrimiento conducen principalmente residuos de agroquímicos y de macrófitas en descomposición, generando 4.55 y 11.81 mg/L. respectivamente de nitrógeno total.

Del mismo modo, el hierro está presente en el canal de aguas residuales en una concentración de 2.36 mg/L, que es diez veces mayor que la cantidad de hierro conducido por el canal de la Estancia 0.3 mg/L. Sin embargo, la presencia de este metal en el canal para recoger escurrimientos de la Llave es 2.65 mg/L, tal magnitud podría ser causada por residuos industriales y metalúrgicos. Metales que con el tiempo aparecen en el sedimento de la presa.

Finalmente, como era de esperarse, en el canal de aguas residuales la demanda química de oxígeno se encuentra en proporción con los elementos mencionados 1020 mgO₂/L., el canal de la Estancia 80 mgO₂/L y finalmente el de escurrimientos 72 mgO₂/L (Cuadro 4.7).

Cuadro 4.7. Caracterización química del agua de los 3 canales.

Origen	DQO, mgO ₂ /L	P, mg/L	N, NH ₄ -N, mg/L	N orgánico, mg/L	Fe, mg/L
Canal de agua residual	1020.0	37.8	54.8	102.5	2.4
Canal de la Estancia	80.0	4.4	1.5	3.0	0.3
Canal de escurrimiento	72.0	8.1	4.3	7.5	2.7

Análisis del sedimento

En la siguiente cuadro se observa la variación mensual de la temperatura, pH, Conductividad, potencial oxido reductor y % de materia orgánica. Se realizo un ordenamiento posterior por estación climática (Cuadro 4.8).

Cuadro 4.8. Análisis físico químico del sedimento.

Mes de muestreo	Temp. °C	pH	Cond. uS	Eh mV	% M. Orgánica
Noviembre	22.0	6.5	168.0	89.5	4.9
Diciembre	20.0	7.3	120.0	120.0	1.9
Enero	23.2	7.1	136.0	119.0	3.1
Febrero	23.2	6.7	199.0	78.5	8.4
Marzo	25.0	5.6	211.0	129.5	4.5
Abril	25.0	6.0	223.0	138.6	15.3
Mayo	25.0	6.1	213.0	123.2	15.0
Junio	25.0	6.9	96.6	145.0	8.4
Julio	25.0	5.7	91.0	152.3	11.4
Agosto	25.0	5.6	68.0	169.2	3.4
Septiembre	19.1	5.6	68.0	169.2	8.7
Octubre	20.6	5.9	145.9	150.0	14.7

El resultado del análisis del sedimento muestra un pH adecuado para disolver compuestos fosforados casi durante todo el año. En invierno se aprecia un promedio de 6.46, posteriormente disminuye de manera paulatina a 6.33 en primavera y 5.62 en verano, esto se puede atribuir a la entrada de agua de la lluvia y a la degradación de la capa de macrófita que cayó a finales de primavera, concluyendo en otoño en 6.54, (Figura 4.11).

En invierno la materia orgánica alcanzó el 5%, pero en primavera se presentaron manchones cafés en el agua de la presa, evidencia de lirio muerto por varios motivos, como son deficiencia de oxígeno, de nutrientes, de espacio o incluso la introducción de algún material tóxico, como herbicidas, todo ello provocó la caída de la materia orgánica al sedimento que alcanzó hasta 12.90% en este periodo. En Verano se podía observar casi limpia la cubierta acuosa y para ese entonces no había ingresado más que agua de escurrimiento de los primeros riegos, la concentración de materia orgánica en el sedimento llegó a 7.79%,

finalizando en otoño con 7.17%. Se puede suponer que la introducción de agua a la presa y la forzosa apertura de la compuerta dejó escapar mucha materia orgánica del sedimento.

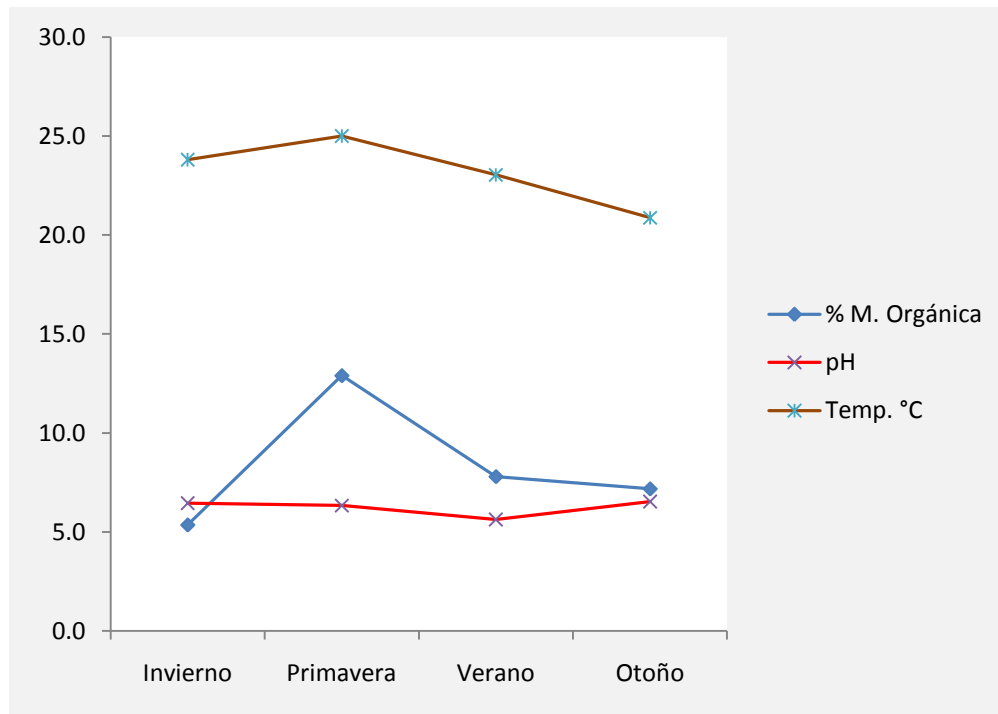


Figura 4.11. Variación estacional de distintos parámetros físico químicos del sedimento.

La conductividad fue ligeramente mayor a $180 \mu\text{S}/\text{cm}$ en invierno, se considera que aquí comienza la época de evaporación de la presa. Para primavera éste parámetro apenas es menor de $180 \mu\text{S}/\text{cm}$. Para verano esta lectura baja hasta poco menos de $80 \mu\text{S}/\text{cm}$, esto se debe a la entrada de agua de lluvia que diluye los iones del sedimento. Para otoño nuevamente la conductividad aumenta debido a que el sedimento ha recibido una serie de materiales acarreados a través de los canales durante las lluvias.

Las condiciones casi anóxicas que actúan sobre el sedimento bajan el Eh hasta 110 mV en invierno, sucede una recuperación gracias a la entrada de agua

durante el verano, pero las condiciones deficientes de oxígeno apenas permiten un aumento de Eh en verano llegando a 160 mV para bajar a 140 mV en otoño.

Cuando el Eh es menor a 100 mV se considera condición anaerobia, suceso que se observa en dos meses de muestreo (Noviembre y Febrero), en invierno debido seguramente a la descomposición activa de la materia orgánica del sedimento que entró durante verano y otoño (Figura 4.12).

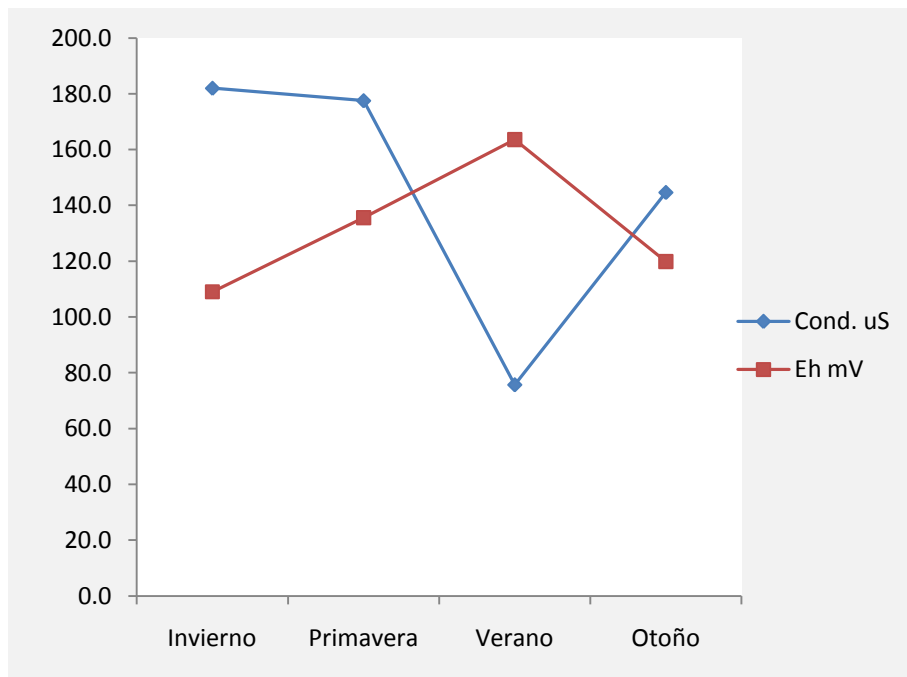


Figura 4.12. Variación estacional de la conductividad y Eh en el sedimento.

Metales tóxicos en Sedimento

El sedimento muestra una alta concentración de algunos metales pesados, como Cromo, Níquel y Plomo, con un promedio de 35, 15 y 25 $\mu\text{g/g}$ respectivamente, cabe destacar que no existe alguna norma nacional sobre concentraciones máximas permitidas de metales en sedimentos. Estos metales escasamente se presentan de forma natural en un sedimento, se entiende que estos han sido conducidos hasta la presa conducidos por el agua residual, por ello en verano junto con las lluvias se observa un incremento en las concentraciones,

principalmente de plomo y cromo, mostrando que la entrada de éstos elementos tóxicos es constante, cabe destacar que no existe norma oficial mexicana que marque los límites permisibles de metales pesados en sedimento de presas y lagos (Figura 4.13).

Los metales pesados son ingredientes no deseados en un embalse en el cuál se practica la pesca, debido a que se puede desarrollar una biomagnificación, término usado para el proceso de acumulación de metales pesados debido al consumo de peces que contienen éstos elementos tóxicos. Por ejemplo, si un pescado contiene 10 μg de algún metal pesado este al ser consumido se queda en el cuerpo de la persona y si frecuentemente se consume pescado con este metal pesado, este se va acumulando en el consumidor, pudiendo llegar a grado nocivo provocando enfermedades. Por ello no estaría de más efectuar una investigación referente a la presencia de metales pesados en los peces de esta presa.

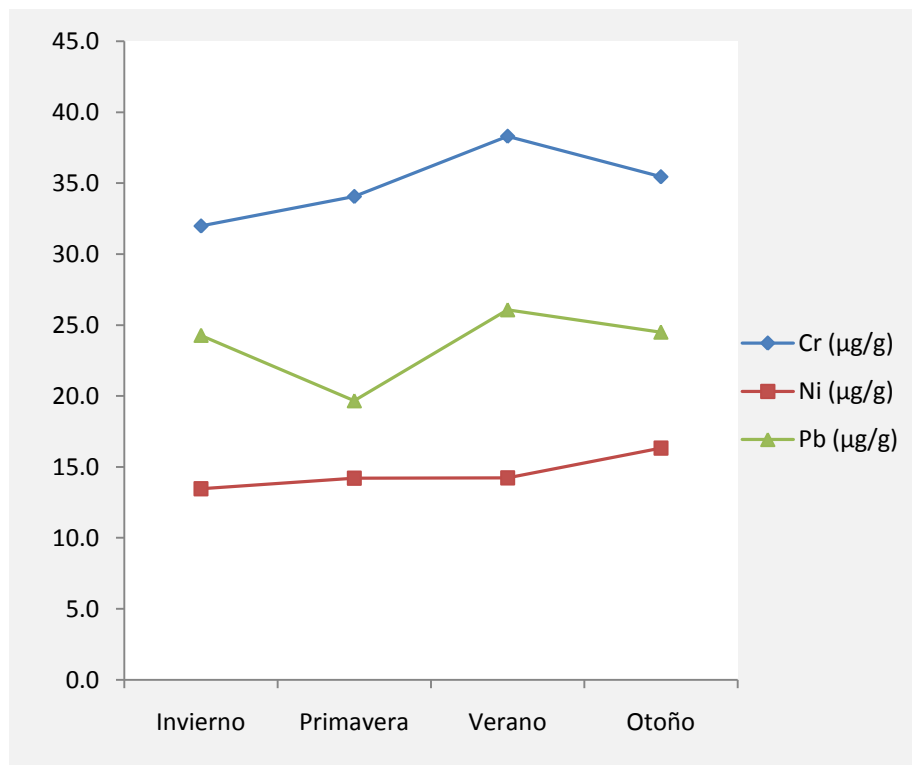


Figura 4.13. Variación estacional de la concentración de metales pesados en el sedimento.

Hierro y Calcio en sedimento

La figura siguiente muestra la concentración de Fe y Ca (mg/g) en el sedimento. Se observa una alta concentración de hierro (35 mg/g) y de Ca (10 mg/g) en el sedimento, seguramente cierta cantidad de fósforo ha sido adsorbido por los óxidos de Fe y Mn y sedimentado, por ello una de las extracciones se concentra en la disolución de los óxidos de Fe y Mn y otra en los compuestos cálcico-fosforados.

El hierro es aún mayor al calcio, casi 4 veces y en este caso; más importante pues este forma compuestos con el fósforo. Estos hidróxidos férricos solo son estables en ambientes oxidantes, por lo que su presencia depende directamente del Oxígeno disuelto y el Eh del sedimento. En condiciones anaerobias y de Eh menor a 100 mV el Fe (III) se reduce a Fe (II) y el P adsorbido pasa a la columna de agua por difusión.

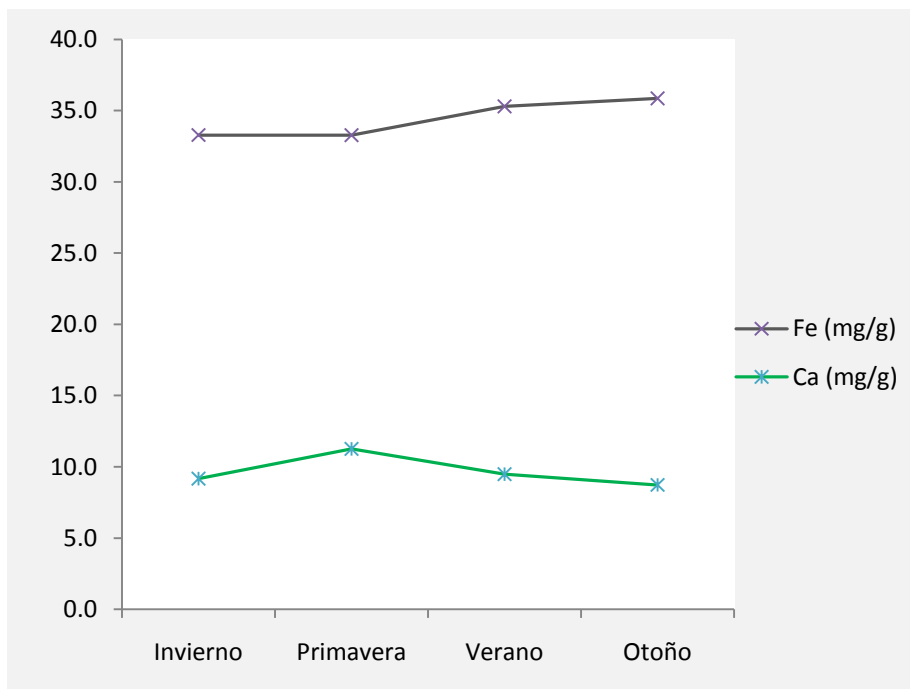


Figura 4.14. Variación estacional de la concentración de Hierro y Calcio del sedimento.

Resultado de las extracciones secuenciales de fósforo

A continuación se muestran los resultados de las extracciones secuenciales practicadas al sedimento, junto con la suma de las extracciones y el fósforo total obtenido mediante una digestión total de la muestra y determinado mediante el empleo de ICP-masas (Cuadro 4.9).

Cuadro 4.9. Resultado mensual de la extracción secuencial de fósforo del sedimento y P total en el sedimento.

Mes	Ext. 1-P, NH ₄ Cl (µg/g)	Ext. 2-P, Dit-CO ₃ (µg/g)	Ext. 3-P, NaOH 0.1N (µg/g)	Ext. 4-P, HCl 0.5N (µg/g)	Ext. 5-P, NaOH 1N (µg/g)	Suma de P extraído, (µg/g)	P total del sedimento, (µg/g)
nov	1.2	57.6	21.4	30.7	32.9	143.8	473.7
dic	2.5	14.9	59.6	38.4	22.1	137.5	416.3
enero	1.5	20.5	78.0	36.8	41.8	178.7	527.6
febrero	5.5	25.7	123.2	159.8	40.0	354.1	624.8
marzo	1.6	47.3	143.5	67.4	29.2	288.9	468.0
abril	3.0	45.5	104.1	121.4	111.3	385.2	754.2
mayo	2.5	45.4	65.8	67.5	49.3	230.4	706.6
junio	2.4	33.5	85.5	250.7	67.8	439.9	758.0
julio	2.8	29.2	88.7	50.2	32.7	203.6	632.8
agosto	1.5	21.6	97.5	35.0	28.2	183.7	459.4
septiembre	0.6	6.1	25.5	72.9	44.1	149.2	607.2
octubre	0.7	5.4	35.6	77.7	44.1	163.5	540.5

Para una mejor comprensión de los resultados obtenidos, se ordenaron los resultados por estación climática.

La primera extracción (Ext. 1-P) enfocada en el fósforo soluble y disponible en algas (NH₄Cl) muestra que durante la época de más evaporación, invierno y primavera llegan a presentar casi 3 µg/g, y durante verano y otoño que la presa se encuentra llena, la concentración baja y apenas encontramos 1.62 y 1.45 µg/g de fósforo respectivamente. Esta fracción se debe a los fosfatos que están más ligeramente unidos al sedimento y representan menos de 0.5% del total de fósforo en el sedimento durante las diferentes estaciones.

La segunda fracción (Ext. 2-P) realizada con ditionato- CO_3^- se refiere al fosfato unido a Fe y Mn además de fracciones orgánicas sensibles a oxidoreducción, principalmente hidróxido de hierro (III) por su alta concentración en el sedimento. Como en otras extracciones, en invierno se determinan $31.17 \mu\text{g/g}$. que representa el 6% del total de fósforo en el sedimento en esta estación. La primavera es un periodo casi anóxico que motiva la reducción del hierro y el desprendimiento de fósforo hacia la columna de agua, por lo que se cree que el aumento en la concentración se debe principalmente a la evaporación, y las primeras precipitaciones que introducen sedimento y agua con mucho fósforo en su composición, alcanzando a encontrar $41.47 \mu\text{g/g}$, representando 5.6% del total de P en el sedimento en esta estación. En verano, esta concentración baja por la presencia de lluvia casi a la mitad $18.94 \mu\text{g/g}$ y para otoño se recupera un poco $25.97 \mu\text{g/g}$. representando 3.43 y 5.58% respectivamente del total de P, tal vez en otoño se han sedimentado los compuestos oxido-reducibles arrastrados a la presa por los canales durante las lluvias (Figura 4.15).

La tercera extracción (Ext. 3-P) realizada con NaOH 0.1N se aplica para extraer el fósforo de compuestos conformados con óxidos de aluminio, polifosfatos y fosfolípidos. La mayor concentración esta vez se encuentra en el periodo de invierno $114.90 \mu\text{g/g}$ esto seguramente se debe al material que entró como agua residual, entre ellos materia orgánica y detergentes y que con la disminución de agitación en la presa ha permitido la sedimentación. Uno de los ingredientes principales de los detergentes es el polifosfato y en este periodo es posible que se haya sedimentado, este representa 21% del fosforo total del sedimento. Para la primavera la concentración baja hasta $85.13 \mu\text{g/g}$, aún siendo esta la época de mayor evaporación, este decremento a comparación de la estación anterior se puede deber a la descomposición de la materia orgánica, aún contando con una escasa presencia de oxígeno disuelto, esta fracción representa el 11.46% del total. En Verano la materia orgánica acelera su descomposición por la mayor temperatura y el mayor Eh y además la entrada de agua, la concentración baja a $70.56 \mu\text{g/g}$, 13% del total y aún menos se extrae en otoño cuando gran parte de los fosfatos de la materia orgánica han sido desalojados con la lluvia, el resultado

es casi la mitad de la estación anterior, 38.85 $\mu\text{g/g}$, representando 8.47% de todo el fósforo de sedimento.

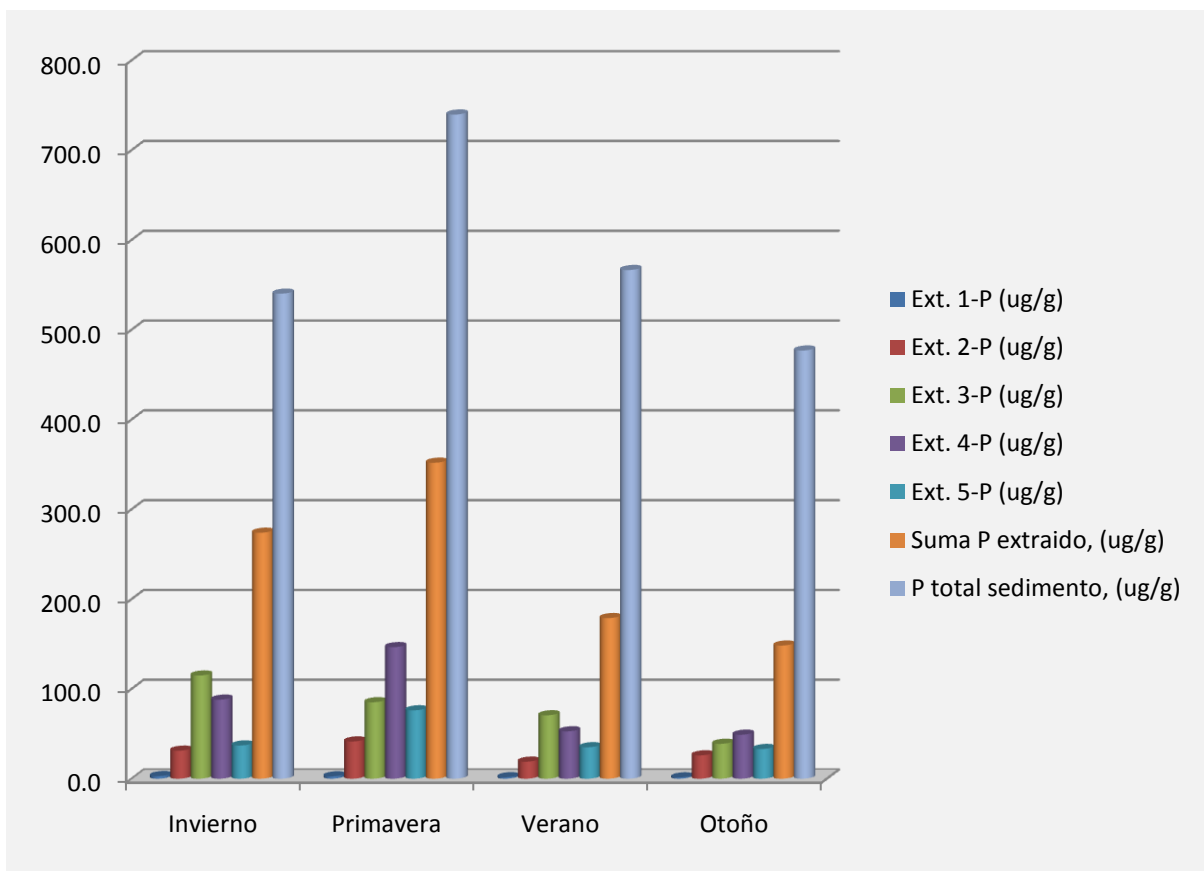


Figura 4.15. Variación estacional de las concentraciones de fósforo en las distintas fracciones de las extracciones secuenciales.

Con respecto a la cuarta extracción (Ext. 4-P) referente a los materiales solubles en condiciones ácidas (HCl 0.5 N) apatita, calcita, material orgánico hidrolizado y cuarta extracción, se obtuvo una concentración de 87.99 $\mu\text{g/g}$ para invierno que es casi la mitad de lo que se extrajo en primavera 146.51 $\mu\text{g/g}$, esto se debe a que los fosfatos se concentran más en el sedimento con la evaporación y sedimentación, representando el 15.64% y 20% respectivamente, del total del sedimento. Con la entrada de agua en verano y otoño esta magnitud baja drásticamente a 52.74 $\mu\text{g/g}$ y 48.96 $\mu\text{g/g}$ respectivamente, probablemente esto se

debe a que en estas estaciones se tiene el pH más bajo y gran parte de compuestos se disuelven disminuyendo su proporción en el sedimento, en verano se extrajo 9.19% y en otoño esta fracción representó 10.03% del total del sedimento.

La última fracción extraída (Ext. 5-P) (NaOH 1 N) se debe a orgánicos refractarios. La fracción de Invierno se establece en 36.98 $\mu\text{g/g}$, 6.85% del total, duplicándose en primavera 76.13 $\mu\text{g/g}$ cuando la degradación es más lenta y mucha materia orgánica se descompone más lentamente por las condiciones de anaerobiosis, esta fracción representa el 10.22% de todo el fósforo encontrado en el sedimento. La concentración baja para verano y otoño a la mitad, 35.00 y 33.04 $\mu\text{g/g}$ de P respectivamente, debido a la dilución que ha sufrido esta fracción con la lluvia recibida y representa 6.18% y 6.80% del P total en el sedimento (Figura 4.16).

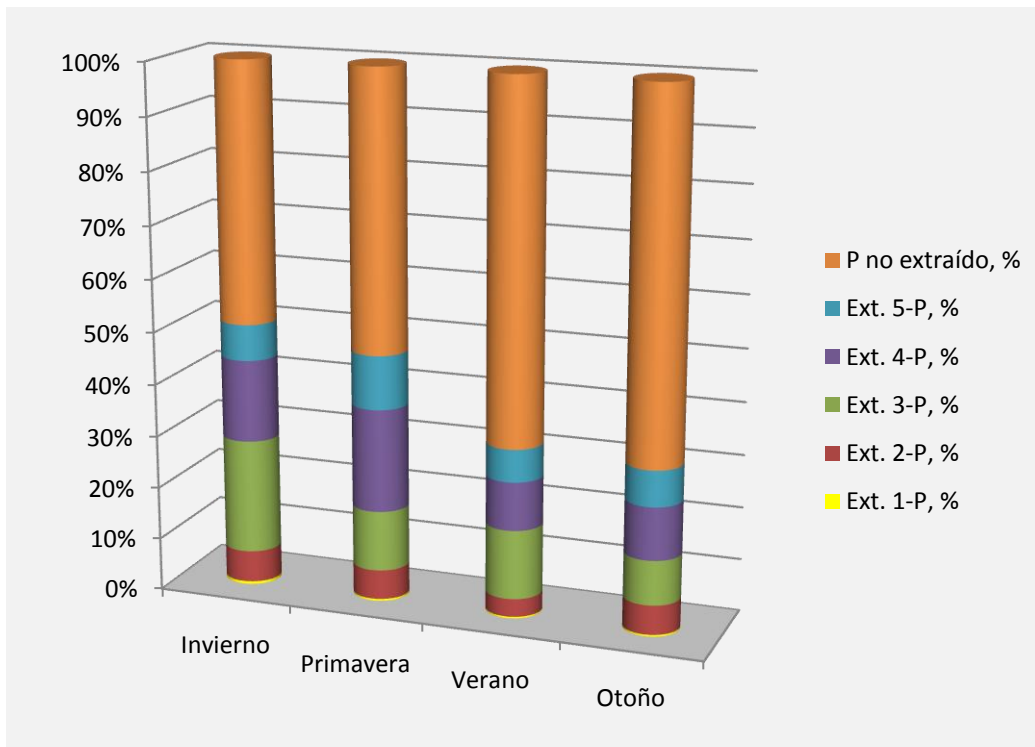


Figura 4.16. Variación estacional del porcentaje de fósforo extraído en cada fracción.

Se observa que la mayor parte del fósforo extraído proviene de hidróxidos de aluminio, polifosfatos y fosfolípidos (fracción NaOH 0.1 N) entre 8 y 21% durante el año, probablemente provenientes de los detergentes. El segundo mayor porcentaje corresponde a los fosfatos solubles en condiciones ácidas, apatita y al P adsorbido al carbonato de Ca calcita (HCl 0.5 N) entre 10 y 19%. Ya se había comentado antes, que la concentración de Ca es de 8 a 9 g/Kg de sedimento.

La tercera fracción en importancia es la fracción de P unido a los compuestos orgánicos refractarios (NaOH 1 N) debido a la sedimentación de la materia orgánica.

Finalmente se cuenta con la suma de las extracciones que indican cuanto P se ha extraído del sedimento. Para invierno cuando inicia la época seca se extrae 273.89 $\mu\text{g/g}$, de un total de 540.11 $\mu\text{g/g}$ en el sedimento, lo que significa poco más del 50% del fósforo total, en esta temporada se encuentran incluidos los sedimentos que entraron durante la época de lluvias. La concentración de P extraído sigue aumentando en primavera 351.85 $\mu\text{g/g}$ de un total de 739.61 $\mu\text{g/g}$ de nutriente en el sedimento cuando la anoxia genera la menor degradación del año no afectando tanto la reducción del Fe(III) a Fe(II) y liberación de P, la parte extraída representó 47% del total. En verano la medición de fosfato disuelto disminuye 178.85 $\mu\text{g/g}$, midiéndose 566.47 $\mu\text{g/g}$ del total y mostrando que se extrajo 32.2% del total encontrado en el sedimento, no obstante que la capa de lirio colapsa y llega al sedimento, sin embargo; esta materia orgánica tarda hasta 10 años en descomponerse (Lake, *et al.*, 2007), además el agua que ha entrado diluye la cantidad del nutriente en el sedimento. Para otoño la presa está completamente llena y parte del material que ha entrado se encuentra aún en suspensión, por lo que en este periodo se tiene la menor concentración de fósforo extraído y en el sedimento 148.27 $\mu\text{g/g}$ y 476.83 $\mu\text{g/g}$ respectivamente, lo que se extrajo es el 31% del total (Figura 4.17).

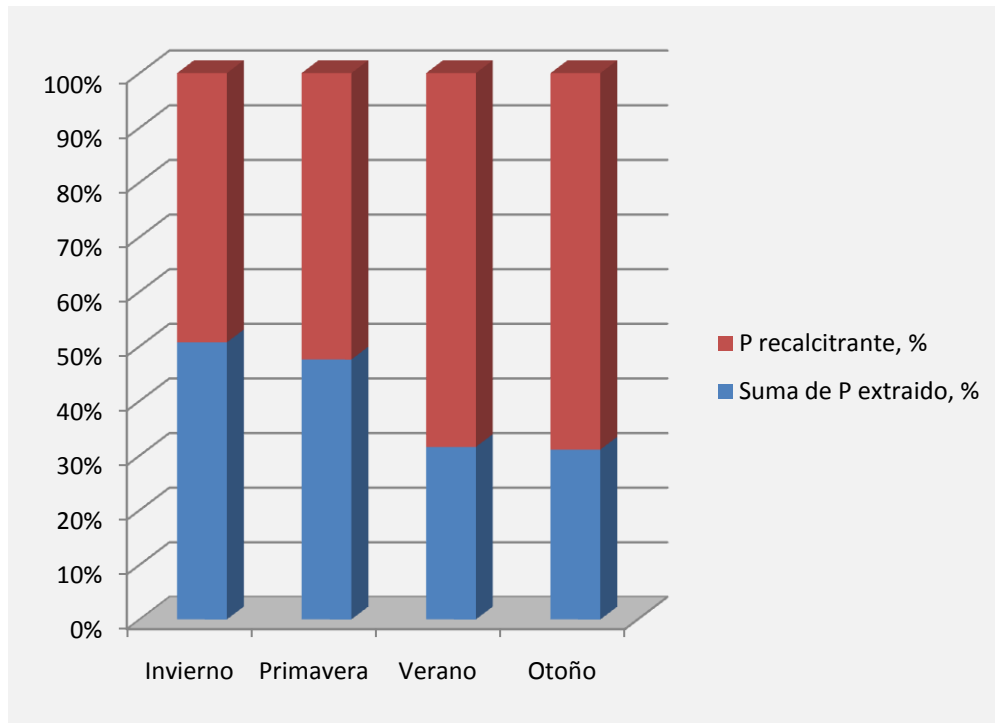


Figura 4.17. Comparación estacional del porcentaje de fósforo extraído y total en el sedimento.

En la Figura 4.18 se observa la relación entre el P total en la columna de agua y el P total extraído del sedimento. Se puede observar una tendencia muy parecida, por lo que incluso se puede suponer que gran parte del fósforo en el agua proviene del que se va disolviendo del sedimento, principalmente durante el estiaje, cuando no ha ingresado agua residual a la presa y por lo tanto tampoco fósforo.

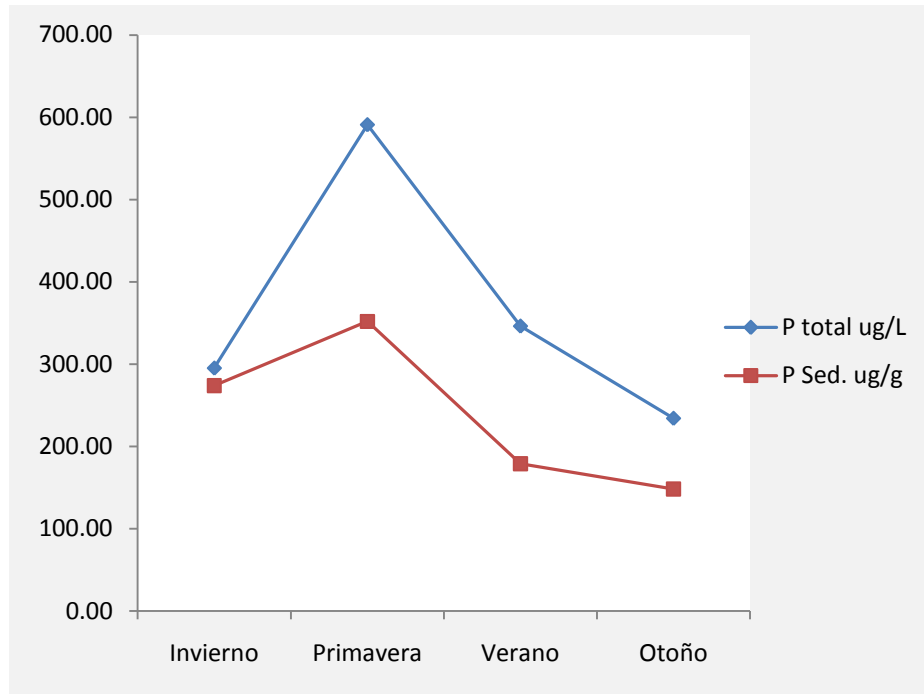


Figura 4.18. Comparativo de la concentración de fósforo total en el agua respecto a la concentración de P extraído total del sedimento.

Determinación de hierro en las extracciones para fósforo

Durante las cinco etapas de extracción de fósforo del sedimento se determinó la concentración de hierro en cada una y cada mes. En el siguiente cuadro se muestran las concentraciones extraídas (Cuadro 4.10).

Cuadro 4.10. Resultado mensual de extracciones secuenciales de hierro en el sedimento.

Mes	Ext. 1-Fe, NH ₄ Cl (µg/g)	Ext. 2-Fe, Dit-CO ₃ (µg/g)	Ext. 3-Fe, NaOH 0.1N (µg/g)	Ext. 4-Fe, HCl 0.5 N (µg/g)	Ext. 5-Fe, NaOH 1N (µg/g)	Suma de Fe extraído, (µg/g)
Noviembre	5.3	375.7	198.0	349.1	102.7	1030.8
Diciembre	35.6	136.9	137.5	716.0	175.8	1201.8
Enero	17.0	131.1	295.1	763.5	222.4	1429.1
Febrero	6.5	36.4	293.7	642.1	183.9	1162.7
Marzo	19.7	475.9	298.4	867.4	190.9	1852.3
Abril	16.1	2165.4	342.5	1716.2	613.5	4853.7
Mayo	39.1	1874.6	294.5	1126.9	257.5	3592.6
Junio	1.4	398.9	188.2	1270.9	211.0	2070.4
Julio	13.5	440.5	161.1	1655.9	61.8	2332.8
Agosto	21.6	249.0	131.3	1538.2	17.8	1957.8
Septiembre	2.0	7.7	78.0	1254.7	132.0	1474.5
Octubre	3.0	8.2	90.3	616.2	92.2	809.8

Hierro extraído por estación climática.

La presencia de hierro en el sedimento es mucho mayor que la de fósforo. La fracción soluble y disponible para las algas (NH₄Cl), genera un promedio en invierno de 14.41 µg/g de Fe siendo esto 0.97% del total del Fe extraído, pero para primavera, cuando se sufre la mayor evaporación se observó una mayor presencia de este metal 18.87 µg/g. pero que representa solo 0.54% del total extraído en el sedimento. En verano ha iniciado la época de lluvias con mayor intensidad y aunque ha ingresado éste metal disuelto por los canales, el agua ha diluido la concentración hasta 12.35 µg/g de Fe (0.64%). Finaliza la determinación en otoño, cuando los materiales suspendidos se empiezan a precipitar sufre un pequeño incremento la presencia de hierro soluble hasta 14.64 µg/g, esto significó y 1.44% del hierro total extraído respectivamente.

La segunda extracción, es la fracción proveniente de la oxidación-reducción del hierro y materia orgánica sensible a las reacciones redox (Dit-CO₃⁼). Comienza en invierno con 214.47 µg/g, que representan 14.48% del Fe total extraído. La primavera dio paso al periodo más anaerobio y con la mayor probabilidad de reducción del Fe (III) a Fe (II), por lo que se esperaba una menor presencia del metal en el sedimento, sin embargo se encuentra una concentración mucho mayor que la estación antecesora 1479.63 µg/g, que representan 42.21% del hierro total extraído en esta estación, el motivo es la evaporación y seguramente la materia orgánica del lirio que declinó en este periodo. El periodo de estiaje pasa, llega el verano y las lluvias incrementan el oxígeno disuelto en el agua, por lo que la reducción del hierro se detiene, y nuevamente disminuye la concentración hasta 232.41 µg/g. que representan 12.09% del Fe total extraído. Finalmente en otoño, con la presa a su capacidad y la mayor cantidad de oxígeno disuelto se encuentran sólo 173.64 mg/g. del metal oxidación-reducible (17.12% del Fe total extraído en esta estación).

La tercera extracción (NaOH 0.1 N) se concentra en óxidos de aluminio, polifosfatos y fosfolípidos (Dit-CO₃). Seguramente el aluminio no es considerable pues no modifica este el pH. En este caso el hierro forma parte de compuestos estructurados principalmente con polifosfatos y fosfolípidos. La mayor concentración de Fe extraído en esta fracción se presenta en invierno 295.75 µg/g., aunque no se aprecia una diferencia considerable respecto a primavera con 275.08 µg/g, estas concentraciones representan el 19.97% y 7.85% del total de Fe extraído. La diferencia de concentraciones se puede atribuir al material que entró por los canales durante verano y otoño y que para diciembre se sedimenta.

En verano al entrar el agua de la lluvia y desalojar agua para prevenir un desbordamiento, es probable que se vayan parte de los fosfolípidos y polifosfatos que contienen hierro, o al menos se diluyen pues la concentración del metal baja hasta 123.46 µg/g, 6.42% del total de Fe extraído. Más tarde vuelve a aumentar la concentración pues las lluvias empiezan a escasear y la dilución es menor, se encuentran 141.92 µg/g de hierro, lo que representa 13.99% del total de Fe extraído.

La cuarta extracción corresponde al Fe unido o adsorbido a compuestos con apatita y calcita (HCl 0.5 N). En invierno pudo observarse una concentración de 757.67 $\mu\text{g/g}$, que representan 51.15% del total extraído de Fe en este periodo. y en primavera, cuando es mayor la evaporación, aumentó la concentración hasta 1371.35 $\mu\text{g/g}$ de Fe, lo que muestra que la apatita y calcita en suspensión precipitó o simplemente se concentró, representando 39.12% de la extracción total de Fe . Posteriormente en verano aumentó un poco la concentración tal vez debido a la cantidad de carbonatos y otros complejos con calcio que ingresaron a la presa junto con hierro, para aumentar hasta 1482.92 $\mu\text{g/g}$, 77.17% del total de Fe extraído en esta estación. En otoño, disminuye la concentración hasta 560.39 $\mu\text{g/g}$, 55.26% del total de Fe extraído, casi dos terceras parte de lo extraído en la estación previa, tal vez debido a simple dilución (Figura 4.19).

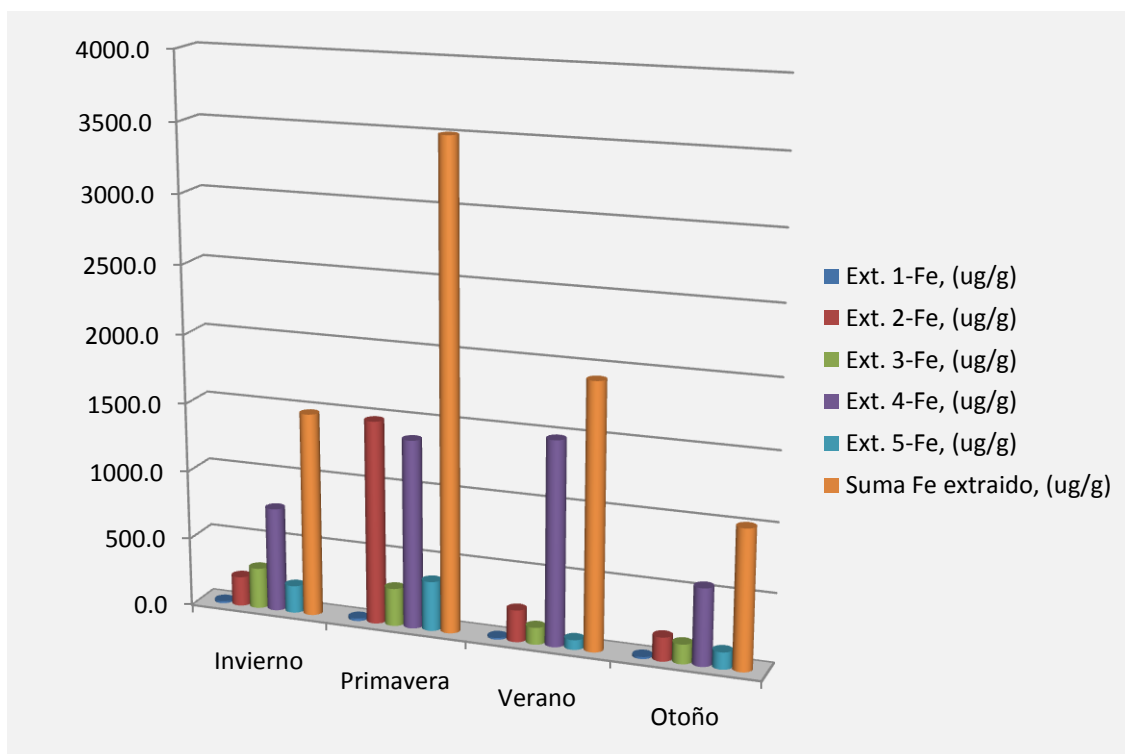


Figura 4.19. Variación estacional de las concentraciones de Fe en las distintas fracciones de las extracciones secuenciales.

Finalmente la quinta extracción se concentra en el Fe unido a los compuestos orgánicos refractarios orgánicos (NaOH 1 N). Es claro que toda macrófita contiene mucho hierro como parte de su estructura y su funcionamiento, considerándose el hierro como oligonutriente para las plantas y formando parte de la clorofila, mostrando la carencia como clorosis férrica. Como en las primeras extracciones, las mayores concentraciones se obtuvieron en invierno con 199.04 $\mu\text{g/g}$, 13.44% del total extraído en este periodo. En primavera se extrajeron 360.65 $\mu\text{g/g}$, representando 10.29% del total del Fe extraído, este incremento debido seguramente a todo el lirio que declinó y que ahora se encuentra en el sedimento, muestra de ello se observa en la cantidad de materia orgánica determinada en esta estación. En verano con el ingreso de agua a la presa, la apertura de las compuertas y con ello el arrastre de parte de los sedimentos junto con la materia orgánica, se observa un fuerte decremento, apenas se extrajeron 70.54 $\mu\text{g/g}$. de hierro (3.67% del total de Fe extraído), se observa un incremento de casi el doble de concentración para otoño 123.57 $\mu\text{g/g}$, 12.18% del total de Fe extraído en esta estación.

En invierno se pudo extraer un total de 1481 $\mu\text{g/g}$. de hierro y en su mayor parte se debió al que se extrajo junto con apatita y calcita (HCl 0.5 N), se puede suponer que en este periodo es cuando más compuestos con calcio llegan a la presa y se sedimentan gracias al movimiento casi nulo de las aguas de la presa. Esta fracción representó el 51% del hierro que se pudo extraer (Figura 4.20).

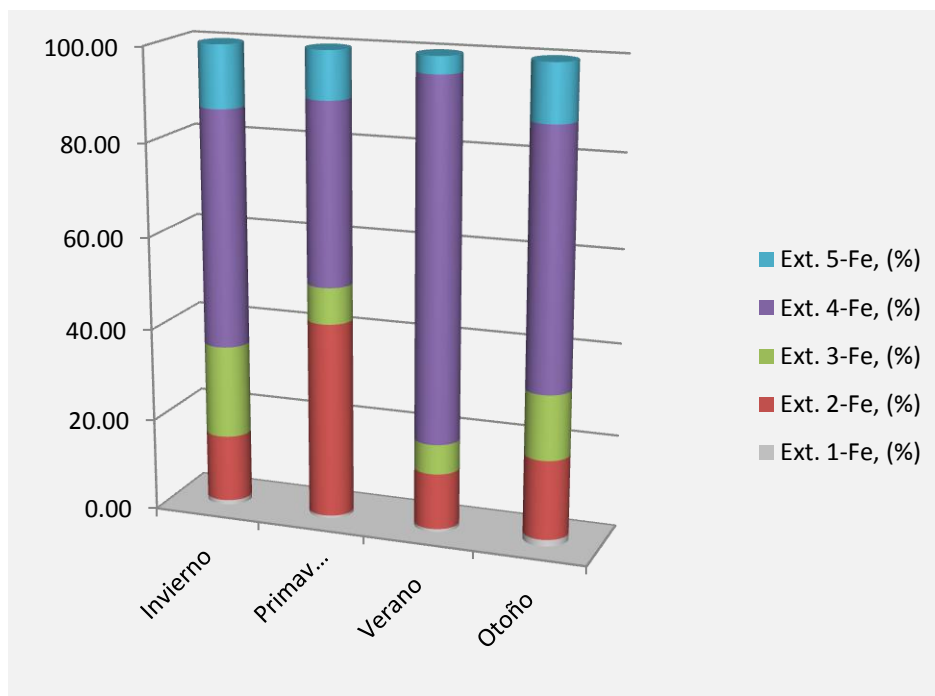


Figura 4.20. Variación estacional del porcentaje de Fe extraído en las distintas fracciones de la extracción secuencial del sedimento.

En primavera se extrae la mayor concentración de hierro $3505.58 \mu\text{g/g}$. aunque era de esperarse una menor concentración de material oxido-reducible (Dit-CO_3^-), por la falta de oxígeno, por lo que se cree que se debe a la materia orgánica que es sensible a este proceso, se debe considerar que en este periodo se encuentra la mayor concentración de restos orgánicos en el sedimento y es muy probable que el hierro se obtenga de ahí. Otra fracción importante es la que se extrae con los minerales calcita y apatita ($\text{HCL } 0.5 \text{ N}$), que se encuentran sedimentados en este periodo, apenas ligeramente menor a la fracción oxido-reducible. Las dos fracciones antes mencionadas representan 42.21% y 39.21% del total respectivamente, entre ambas fracciones suman casi el 82% del total de hierro extraído.

Para verano con las lluvias se sufre una dilución y además gran proporción de la materia orgánica sale del sedimento durante el desfogue de la presa, por lo que se pierde materia orgánica en el sedimento, y seguramente sólo

permanecen compuestos que permanecen ya sea por mayor peso o se encuentran adheridos más fuertemente al fondo de la presa, tal es el caso de los compuestos con calcio (HCl 0.5N) ya que de estos se extrae la mayor proporción, poco más de 77% de un total de 1921.69 $\mu\text{g/g}$ extraído en esta estación.

Finalmente para otoño han acabado casi las lluvias y algunas que se presentan en Noviembre acaban de sacar parte de los sedimentos al ser abiertas las compuertas para evitar posibles desbordes, por lo que la menor extracción del hierro del año fué en esta estación, apenas 1014.16 $\mu\text{g/g}$. y a su vez la mayor presencia del metal en cuestión se debió a la extracción enfocada en apatita y calcita (HCl 0.5N), esta cantidad representó poco más del 55%.

Mediante las extracciones se deduce que la mayor proporción del hierro extraído proviene de compuestos con calcio y fósforo que se encuentran de manera constante en el sedimento y que provee de hierro continuamente a la columna de agua durante las diferentes estaciones. En otra parte de este trabajo se expuso que el agua en la presa se clasifica como bicarbonatada sódica-cálcica, por lo que se observa constante presencia de calcio en el agua que ingresa a la presa. Y por otro lado se tiene la determinación de hierro en el agua de los canales dirigidos a este embalse (2.36 mg/L Fe), por lo que se cree que ambos metales al ingresar a la presa tienden a formar complejos y por ello su intrínseca relación.

Al hacer la comparación del total del fósforo y hierro extraído con respecto al total del sedimento, los resultados fueron muy lejanos entre sí, 50% y 10% respectivamente (Figura 4.21).

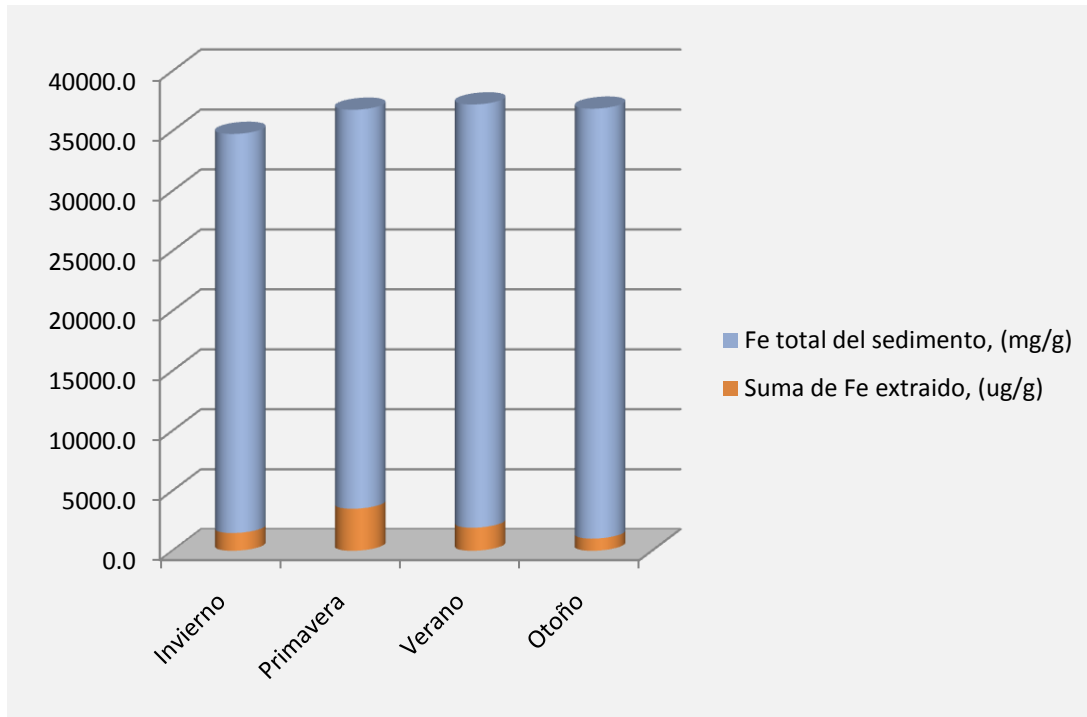


Figura 4.21. Proporción entre hierro extraído y el presente en el sedimento.

Los resultados de las extracciones secuenciales respecto al hierro generaron incógnitas acerca del origen o tipo de mineral que contenía hierro en sedimento que no se pudo remover, por lo que se decidió realizar un análisis cualitativo por medio de difracción de rayos X, y se efectuó un barrido de algunas muestras de sedimento.

Los resultados del análisis confirmaron lo anterior, algunas estructuras formadas con óxidos de hierro y magnesio y principalmente titanatos de hierro, entre ellos perovskita, que es un mineral muy estable y difícil de digerir, esto podría explicar la discrepancia de resultados.

Al substrair el fondo y suavizar el espectro se determina la presencia de magnetita, Fe_3O_4 , posiblemente un óxido de hierro y manganeso $(Mn^{+3}, Fe^{+2})_2O_3$ y un titanato de hierro y magnesio, $(Mg, Fe^{+2})TiO_3$. Este último tiene una estructura tipo perovskita, que es muy estable por lo que también muy difícil de digerir, lo que podría explicar la discrepancia en la cuantificación de hierro.

Análisis estadístico

Iones disueltos

Se realizó un análisis estadístico con los resultados obtenidos por medio del programa de computación JMP. En primera instancia se buscaron las correlaciones entre los distintos iones muestreados en la columna de agua de la Presa La Llave. En la Figura 4.23 se presentan sólo aquellas que han mostrado una correlación positiva mayor a 0.6, a un costado se observan la probabilidad significativa del resultado. .

Se observa una correlación positiva entre los iones cloruro respecto a potasio y calcio, es posible que esto se deba a que constantemente se presenta cloruro en el agua que ingresa a la presa y este se encuentra ligado a potasio y calcio, ambos muy comunes en el agua residual. La correlación del Cl^- con respecto a potasio es ligeramente mayor a 0.60* y 0.69* con calcio.

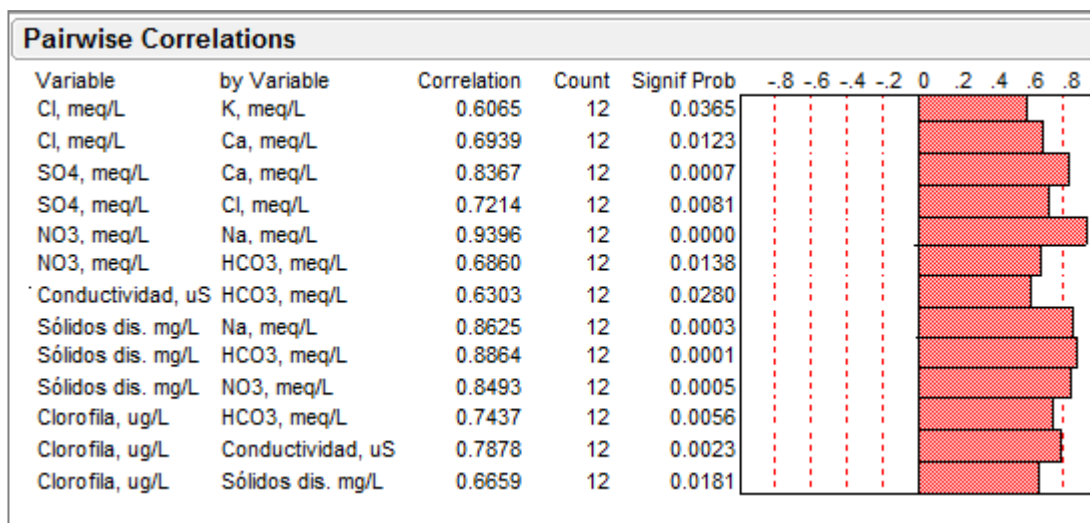
Hay evidencia estadística como para suponer la presencia de yeso en los suelos cercanos, ya que el ión sulfato presenta una correlación mayor a 0.83*** respecto a calcio (CaSO_4 , yeso).

El ion nitrato se encuentra significativamente correlacionado con el sodio (0.93***), esto se puede deber a la cantidad de nitrógeno que entra en la presa por medio de residuos orgánicos y tal vez urea, que al reaccionar puede generar bicarbonatos y nitratos, existe evidencia estadística para establecer correlación entre estos últimos, 0.68*.

Considerando que el carbonato es uno de los aniones en mayor concentración encontrado, se deduce su relación con respecto a conductividad, 0.63*. Así mismo la concentración de este anión generó una respuesta respecto a sólidos disueltos, con una correlación de 0.88***, esto muestra la intrínseca relación entre carbonatos respecto a sólidos disueltos encontrados.

Otro ión en solución que expone su presencia en la concentración de los sólidos disueltos es el catión sodio, mostrando una correlación de 0.86***.

Los sólidos disueltos muestra una correlación de 0.84*** con respecto a nitratos, este es un anión que se ha calificado como el nutriente limitante y sin embargo sigue ingresando de manera continua a la presa. (Figura 4.22).



Probabilidad significativa: * <0.1 , ** <0.01 , *** <0.001 .

Figura 4.22. Análisis de correlación de Pearson de iones disueltos.

Iones en sedimento

Se observó una correlación de Pearson mayor a 0.6, que fue el mínimo aceptable que se estableció, en muchas comparaciones, sin embargo la atención de este análisis se centra en cuanto al fósforo, hierro y quien más aporte tiene de éstos, la materia orgánica.

Existe base estadística para suponer una relación directa entre el fósforo total y la cantidad de materia orgánica en el sedimento (0.74**), esto refuerza la teoría de que la materia orgánica generada en la superficie como lirio y algas, al declinar al sedimento y degradarse, aporta fósforo a la columna de agua de manera constante, manteniéndose una relación intrínseca entre ambas partes (Figura 4.23).

Por otro lado, se observa correlación entre el fósforo total, sus diferentes extracciones y la suma de las extracciones, de manera que se justifica la cantidad de fósforo total en el sedimento respecto a las extracciones.

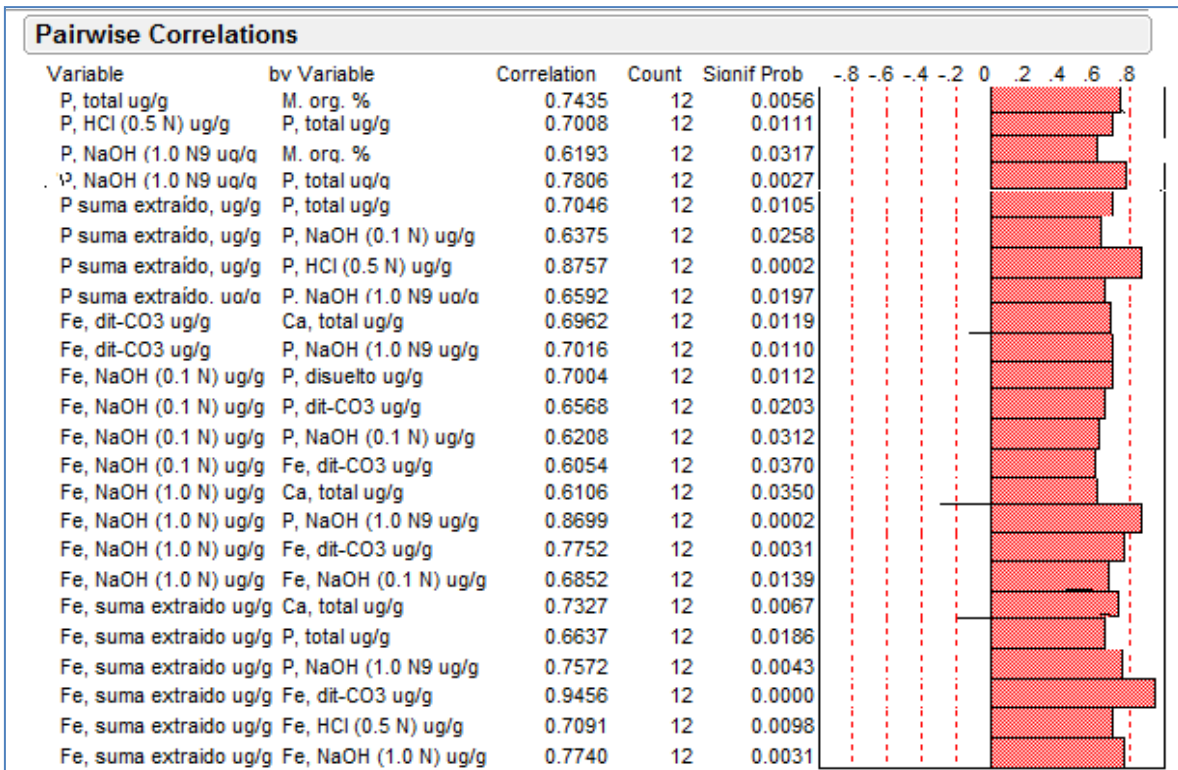
Se esperaba una relación más íntima entre el hierro y fósforo en el sedimento, sin embargo sólo el hierro oxido-reducible (Dit-CO_3^-) mantiene correlación respecto al fósforo orgánico refractario (NaOH 1N) con un coeficiente de 0.70*.

El hierro originado en fosfolípidos y polifosfatos (NaOH 0.1N) se relaciona directamente con el fósforo disuelto (0.70*), esta relación podría deberse a que el hierro precipita continuamente al anión que va entrando como detergente para terminar complejado en el sedimento. Este extracto de hierro (NaOH 0.1N) probablemente posee una relación directa con el fósforo oxido-reducible (0.65*), podría suponerse cierta fracción de los polifosfatos y tal vez algunas membranas celulares (fosfolípidos) poseen ésta característica de oxidación y reducción.

Como era de esperarse, la fracción de hierro y fósforo extraídos de polifosfatos y fosfolípidos generan una correlación de 0.60 *, lo que permite observar que la proporción entre estos iones no se mantuvo del todo proporcional durante el año de estudio, el hierro tuvo ligeros incrementos, mientras que el fósforo aumentó drásticamente en ciertos periodos, influenciado por el ingreso de altas concentraciones de compuestos antropogénicos.

El hierro y el fósforo extraídos de materia orgánica refractaria muestran correlación significativa 0.87*** lo que estadísticamente muestra probabilidad de una relación entre ambos elementos en cuanto a la materia orgánica generada en la presa, el lirio, y el material orgánico que entra en ésta.

Para culminar el análisis estadístico entre las concentraciones de hierro y fósforo en el sedimento, parte medular de este tema de investigación, se observa la proporción entre hierro total extraído respecto al fósforo total y el de materia orgánica refractaria, resultando 0.66* y 0.75** respectivamente. Es importante señalar que la correlación entre la parte soluble del hierro con respecto al total de fósforo, lo que muestra que la parte soluble del hierro ha sido la que ha reaccionado con el fósforo, o que casi todo el fósforo en el sedimento ha reaccionado con el hierro soluble en diferentes condiciones, mientras que esta fracción de hierro se mantiene proporcional respecto al fósforo de difícil extracción en la materia orgánica, o que gran parte del fósforo en el sedimento se originó como lirio y se mantiene en el sedimento (Figura 4.23).



Probabilidad significativa: * <0.1 , ** <0.01 , *** <0.001 .

Figura 4.23. Correlación de Pearson de extracciones en el sedimento.

Cinética de disolución

Se estudio la cinética de disolución de P y Fe en el sedimento. Para ello se determino la variación de la concentración de P y Fe en la fase acuosa en función del tiempo.

Determinar el orden cinético de la reacción de disolución resulta difícil debido a que el sistema químico es complejo, ya que la reacción de disolución del fosfato se encuentra ligada a la reducción del Fe (III) a Fe (II). Estadísticamente la estequiometría del Fe y del P en el fosfato de Fe (III) no está definida, lo que hace muy difícil establecer la ecuación química de disolución. Debido a todas estas razones, sólo se analizo cualitativamente la dinámica de disolución del sedimento.

Algunos autores han identificado una relación estequiométrica entre Fe(III) y PO_4^{3-} y HPO_4^{2-} en la formación de un complejo que en presencia de oxígeno se sedimenta en una proporción $\text{Fe/P} \geq 2$ y el exceso de fosfato permanece en solución (Gächter y Müller, 2003). Esta relación fue observada en las curvas de disolución del sedimento (concentración de P y Fe versus tiempo) obtenido en las diferentes estaciones, excepto en el sedimento de invierno.

Se ha tratado de relacionar las concentraciones de P y Fe en solución acuosa debidas a la disolución del sedimento con las concentraciones de P y Fe obtenidas en la fracción soluble (NH_4Cl) de las extracciones secuenciales determinadas con anterioridad.

No se ha considerado relacionar las mismas con la concentración de fósforo y hierro disuelto en la columna de agua, debido a que éstas no sólo dependen de la disolución del sedimento, si no que la presa recibe continuamente agua residual rica en nutrientes por medio de 3 canales mencionados antes.

En invierno las extracciones secuenciales muestran que la fracción soluble es de $3.48 \mu\text{mol/L}$ y $12.8 \mu\text{mol/L}$ para fósforo y hierro respectivamente. En la cinética de solubilidad del sedimento en invierno se observa que la concentración de P y Fe en la fase acuosa se mantiene constante después de una hora de agitación con valores de $4.76 \mu\text{mol/L}$ de P y $4.63 \mu\text{mol/L}$ de Fe. La concentración obtenida de la disolución del sedimento para fósforo es mayor que la obtenida en la fracción soluble. Por otro lado la concentración de hierro obtenido

en la disolución es apenas mayor a una tercera parte de la fracción soluble, indicando que la cinética de disolución del Fe parece ser más lenta que la del P.

La relación de concentraciones de ambos elementos en la disolución del sedimento de invierno es prácticamente $Fe/P = 1$. Es la única estación que muestra esta relación.

Durante la primavera la fracción soluble del sedimento es $3.19 \mu\text{mol/L}$ para fósforo y $16.87 \mu\text{mol/L}$ para Fe. La concentración de P y Fe en el agua debido a disolución del sedimento de primavera se muestra constante después de 30 horas de contacto entre el sedimento con agua, se observa un promedio de $2.08 \mu\text{mol/L}$ fósforo y $3.92 \mu\text{mol/L}$ de hierro, la relación entre ambos elementos se mantiene proporcional, aunque ahora la relación es $Fe / P = 2$, lo que coincide con la probable estequiometría del compuesto de fosfato de Fe (III) (Figura 4.24).

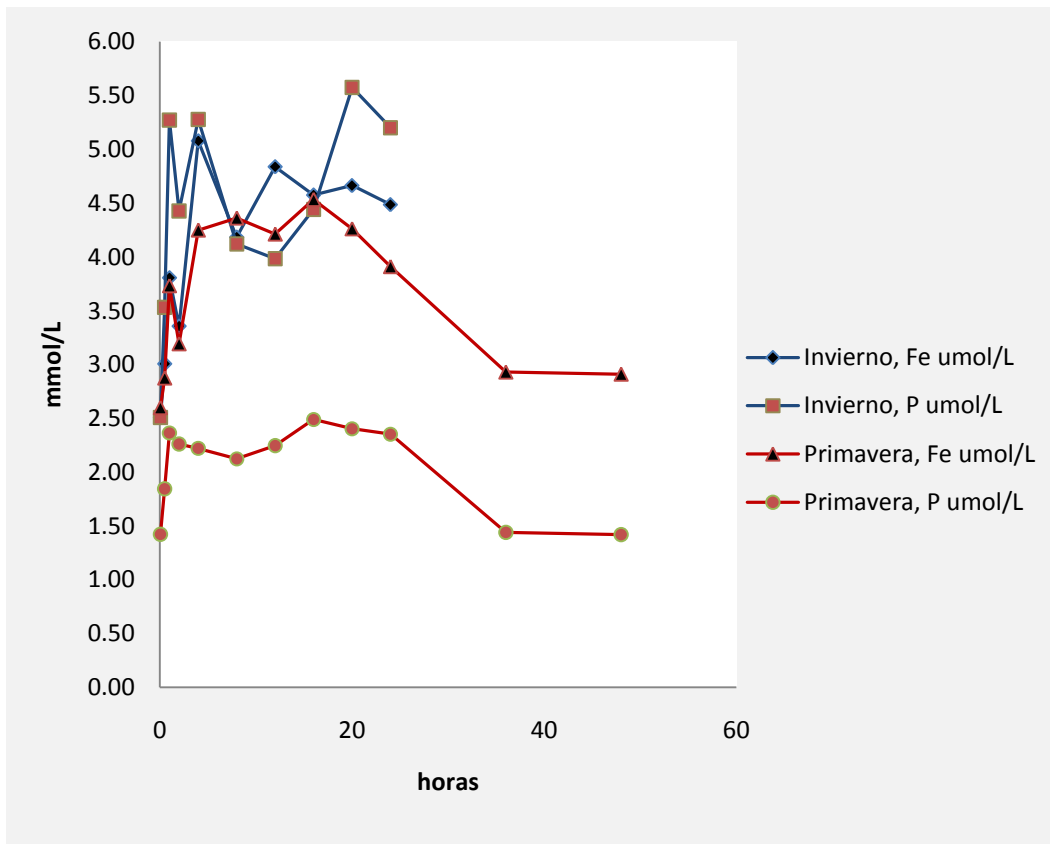


Figura 4.24. Cinética de disolución de Fe y P en Invierno (en azul marino) y Primavera (en rojo).

En verano, con la entrada de lluvia se ha diluido el sedimento y la fracción soluble del sedimento presenta valores de 1.97 $\mu\text{mol/L}$ y 11.04 $\mu\text{mol/L}$ para las concentraciones de fósforo y hierro respectivamente, menores que durante el par de estaciones previas.

La disolución del sedimento de verano produjo concentraciones de 2.03 $\mu\text{mol/L}$ para fósforo y 4.14 $\mu\text{mol/L}$ para hierro, nuevamente la proporción entre ambos elementos resulto $\text{Fe/P} = 2$

Finalmente en otoño, la concentración de P y Fe en la fracción soluble del sedimento es 1.76 $\mu\text{mol/L}$ y 13.08 $\mu\text{mol/L}$ respectivamente, mientras que en la disolución del sedimento (se promedió desde las 8 hasta las 48 horas) produjo concentraciones de 3.35 $\mu\text{mol/L}$ de fósforo y 5.73 $\mu\text{mol/L}$ para hierro, siendo la relación $\text{Fe/P} = 1.7$ (Figura 4.25).

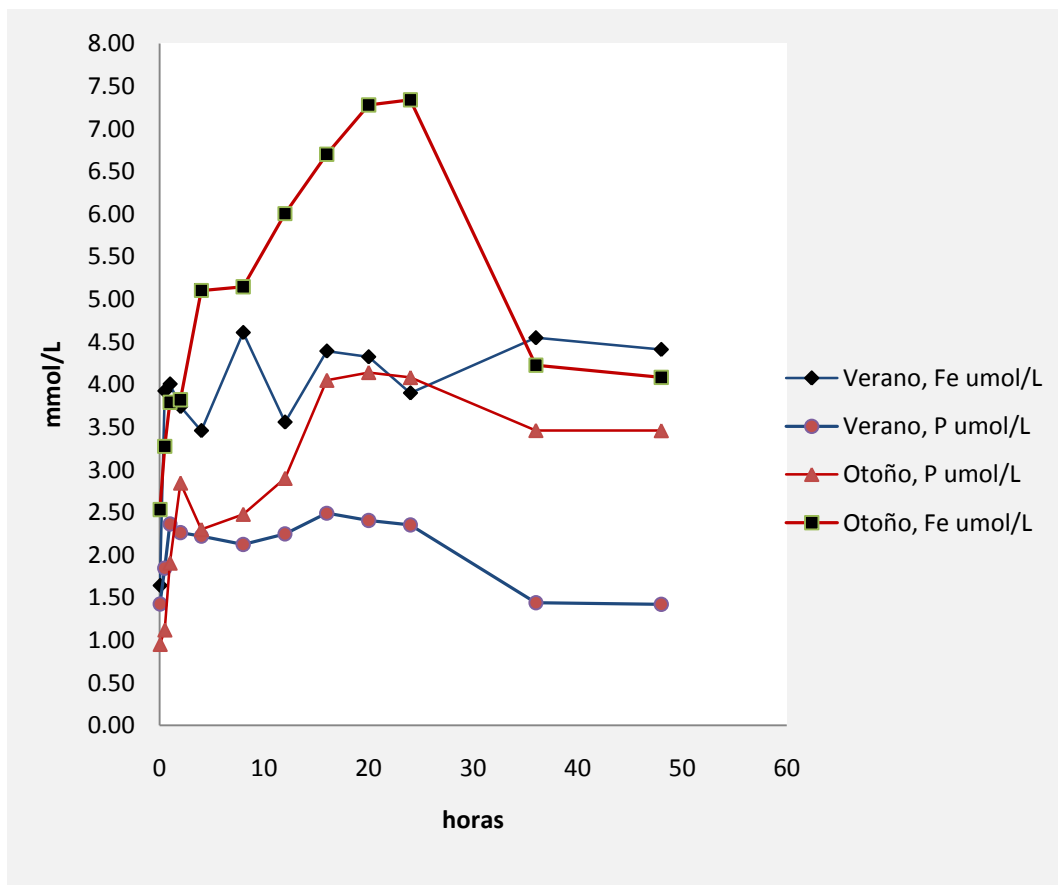


Figura 4.25. Cinética de disolución de P y Fe para Verano (en azul marino) y Otoño (en rojo).

Durante las diferentes estaciones del año, se ha observado la cercanía entre la fracción soluble de P en el sedimento y el resultado de la cinética de disolución del sedimento, el cuál llega a valor constante después de 1 hora de agitación, lo que indica una velocidad de disolución rápida.

Un resultado completamente opuesto sucede con el hierro del sedimento, la parte que se ha disuelto del mismo no alcanza ni a la mitad del Fe obtenido en la fracción soluble (NH₄Cl). Sin duda el tiempo necesario para disolver este metal es mucho mayor al fósforo.

Los resultados anteriores muestran la complejidad del sistema en estudio, dado que es evidente que la concentración de P debida a la disolución del sedimento no puede ser explicada solo por la presencia de fosfato de Fe(III) en el mismo, sino que deben estar presentes otros compuestos de P probablemente de tipo orgánico responsables de la rápida aparición de P en la fase acuosa.

Se puede observar en el Cuadro superior lo cercano entre las concentraciones de la fracción soluble de fósforo y la concentración obtenida en la disolución del sedimento. Sin embargo es muy marcada la diferencia entre la fracción soluble de hierro y la concentración ofrecida por la disolución del sedimento, lo que es un indicio de que la disolución de Fe es mucho más lenta que la del P (Cuadro 4.11).

Cuadro 4.11. Comparación entre cinética de disolución y fracción soluble.

	P (NH₄Cl), μmol/L	P cinética, μmol/L	Fe (NH₄Cl), μmol/L	Fe cinética, μmol/L
Invierno	3.49	4.76	12.88	4.63
Primavera	3.19	2.08	16.87	3.92
Verano	1.97	2.03	11.04	4.14
Otoño	1.76	3.35	13.08	5.73

V. CONCLUSIONES

La presa La Llave se encuentra muy eutrofizada debido a la presencia de altos niveles de nutrientes: N y P que en su mayor parte ingresan por medio de 3 canales que conducen aguas residuales a la presa.

El fósforo se encuentra sobre el límite máximo dentro de la clasificación de eutrofización durante casi todo el año, sin embargo; el nitrógeno se comporta como el elemento limitante debido a que la relación N/P es menor a 16 y en otoño se obtiene la mayor proporción, apenas 9.48.

El 60% del fósforo total en el sedimento se comporta como residual y difícilmente se disuelve.

Durante la estación de las lluvias (verano y parte del otoño), la eutrofización de la presa está controlada por la entrada de nutrientes por los 3 canales contaminados por desechos agrícolas, domésticos e industriales que provienen de la cuenca de drenaje. En otoño e invierno, cuando la presa esta mas oxigenada, es posible la sedimentación de la fracción de P inorgánico, probablemente adsorbida al hidróxido férrico. De esta forma se produce una renovación del stock en el sedimento.

A fines de invierno y principio de primavera cuando aún no hay entrada externa de P en la presa, las variaciones en la concentración de P en la columna de agua de la presa tienen que estar relacionadas al reciclado interno de P y/o al proceso de evaporación debido a las altas temperaturas. Sin embargo, el cálculo del factor de concentración de Cl^- , demuestra que parte del P en la columna de agua de la presa se debe al reciclado de P desde el sedimento. Este reciclado interno esta parcialmente relacionado al sistema redox del hierro, ya que solo 4.55 % (BD-P) y 13.88 % (NaOH 25-P) del P total esta unido al hierro, aunque esta última fracción también comprende el P unido a la materia orgánica. El reciclado interno esta probablemente ligado a la degradación de la materia orgánica debido a mayores temperaturas.

A media primavera; en Mayo, cuando las precipitaciones son muy escasas entran las primeras aguas de lluvia a la presa, arrastrando lirio y contaminantes de los canales, el lirio al tener espacio se desarrolla a toda su

capacidad alcanzando a cubrir la presa hasta un 70% de la superficie, poco después; en Junio, la falta de espacio, oxígeno y muy probablemente la presencia de pesticidas, el lirio muere y se precipita al sedimento de la presa, agravando el problema de eutrofización, en este periodo se presentan concentraciones mínimas de oxígeno disuelto, apenas 1 mg/L.

La rápida disolución del P del sedimento es otro factor importante a tener en cuenta en la eutrofización de la presa de La Llave y muestra la importancia de tratar el agua de los canales que llegan a la presa previamente al ingreso a la misma, ya que una vez sedimentado el P, el sedimento se disuelve fácilmente y el P vuelve a la columna de agua.

Respecto al hierro, en el sedimento se encuentran concentraciones de hasta 40 g/Kg de sedimento, esto se debe a que una fracción muy escasa del metal que ingresa y se sedimenta se disuelve nuevamente, y la gran mayoría se conserva estable en el fondo de la presa.

El hierro posee una concentración exorbitante en el sedimento, por lo que no muestra una interacción significativa con el fósforo en la interfase sedimento-agua.

La alta concentración de hierro en el canal de aguas negras con dirección a San Juan del Río, expone la presencia de residuos de industria metal-mecánica, mismos que se constatan con la presencia de metales pesados en el sedimento de la presa.

La cinética disolución del fósforo es mayor que la del hierro.

Se deben hacer esfuerzos para controlar la entrada de nutrientes a la presa mediante tratamiento de las aguas residuales que ingresarán a esta, por ejemplo a través del agregado de sulfato férrico o sales alternativas para precipitar el P disuelto y fraccionando el agua de los canales antes de su ingreso a la presa.

VI. BIBLIOGRAFÍA

- Anshumali**, Ramanathan A.L., 2007. Phosphorus fractionation in surficial sediments of Pandoh Lake, Lesser Himalaya, Himachal Pradesh, India. *Applied Geochemistry* 22: 1860–1871.
- Atlas**, R. M., Bartha, R., 2002. *Ecología Microbiana y Microbiología Ambiental*, Editorial Adison Wesley, pag.: 480-495.
- Calvo**, Guillermo y Mora, Jesús, 2007. Evaluación y clasificación preliminar de la calidad del agua de la cuenca del río Tárcoles y Reventazón. *Tecnología en marcha*, Vol. 20: 2.
- CONAGUA** 2007 y 2008. WWW.conagua.gob.mx
- Deppe**, T., Benndorf, J., 2002. Phosphorus reduction in a shallow hypereutrophic reservoir by in-lake dosage of ferrous iron. *Water Research* 36: 4525–4534.
- Figueruelo** Alejano, Juan E., 2004. *Química física de los procesos medioambientales*. Editorial Reverté. Primera edición. Pag.: 504 y 505.
- Forsberg**, C. y Ryding, S., 1980. Eutrophication parameters and trophic state indices in 30 Swedish waste receiving lakes. *Arch. Hydrobiol.*, 89: 189-207.
- Fytianos**, K., Kotzakioti A., 2005. Sequential Fractionation of Phosphorus in Lake Sediments of Northern Greece. *Environmental Monitoring and Assessment* 100: 191–200
- Gächter**, René y Müller Beat, 2003. Why the phosphorus of lake does not necessarily depend on the oxygen supply to their sediment surface. *Limnology and oceanography*, 48(2), 929-933.
- Hu**, Qin-hai, Zhu, Yin-mei, Song, Jing, Li, Zhen-yu y Wen, Jun-jie, 2002. Effects of pH and Eh on release of nitrogen and phosphorus from sediments of West Lake. ISSN 1009-3095. *Journal of Zhejiang University Science*, V. 4. No. 3. P.:358-362.
- Jordan**, P., Rippey, B., 2003. Lake sedimentary evidence of phosphorus, iron and manganese mobilisation from intensively fertilised soils. *Water Research* 37: 1426–1432
- Kleeberg**, A., Schapp, A., Biemelt, D., 2008. Phosphorus and iron erosion from non-vegetated sites in a post-mining landscape, Lusatia, Germany: Impact on abandoned mining lakes. *Catena* 72: 315–324

- Lake**, B. A., Coolidge, K. M., Norton, S. A., Amirbahman, A., 2007. Factors contributing to the internal loading of phosphorus from anoxic sediments in six Maine, USA, lakes. *Science of the Total Environment* 373: 534–541.
- Lewis**, E.L. 1980. Escala práctica de salinidad 1978 y sus antecedentes. *IEEE J. Ocean. Eng.*, OE-5(1): 3-8.
- Nagai**, T., Imai, A., Matsushige K., Yokoi K., Fukushima T., 2007. Dissolved iron and its speciation in a shallow eutrophic lake and its inflowing rivers. *Water Research* 41: 775 – 784.
- Norma** oficial Mexicana NMX-CH-127-1993-SCFI
- Norma** oficial mexicana NMX-AA-030-SCFI-2001.
- Norma** oficial mexicana NMX-AA-089/2-1992.
- Norma** oficial mexicana NMX-AA-25-1984.
- Norma** oficial mexicana NOM-021-SEMARNAT-2000-sección 7.1.7.
- O'Dell**, J.W., 1993. Determination of Phosphorus by Semi-Automated Colorimetry. Method 365.1. Inorganic Chemistry Branch. Chemistry Research Division
- Páez**, F., Fong, M. de L., Fernández, H., 1983. Comparación de tres técnicas para analizar materia orgánica en sedimentos nota científica. *Anales del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología*. Contribución 352 del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, UNAM.
- Parra**, O., 1989. La eutroficación de la Laguna Grande de San Pedro, Concepción, Chile: un caso de estudio. *Ambiente y Desarrollo*, Vol. V- N° 1: 117-136
- Peng**, J., Wang, B., Song, Y., Yuan, P., Liu, Z., 2007. Adsorption and release of phosphorus in the surface sediment of a wastewater stabilization pond. *Ecological engineering* 31: 92–97.
- Poulton**, S. W., Canfield, D. E., 2005. Development of a sequential extraction procedure for iron: implications for iron partitioning in continentally derived particulates. *Chemical Geology* 214: 209– 221
- Psenner**, R., Pucsko, R., 1988. Phosphorus fractionation: advantages and limits of the method for the study of sediment P origins and interactions. *Arch Hydrobiol Beih.* 3043–3059

Sánchez, J. L., 1990. La profundidad del disco de Sechi y la geología del vaso del embalse. *Revista de Obras Públicas*. Septiembre 1990, Pags. 27 a 32. Taibilla, España.

Vollenweider, R.A., 1968. Scientific fundamentals of the eutrophication of lakes and flowing waters, with particular reference to nitrogen and phosphorus as factors in eutrophication. OECD, Paris. Tech. Rpt. DA 5/SCI/68.27. 250 pp

Wang, S., Jin, X., Bu, Q., Jiao, L., Wu, F., 2007a. Effects of dissolved oxygen supply level on phosphorus release from lake sediments. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* (2007), doi: 10.1016/J.colsurfa.2007.09.007.

Wang, S., Jin, X., Zhao, H., Zhou, X., Wu, F., 2007b. Effect of organic matter on the sorption of dissolved organic and inorganic phosphorus in lake sediments. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 297: 154–162.