

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES OCEANOLÓGICAS

**Especiación de fósforo, carbono orgánico, y
limitación de hierro reactivo en los sedimentos
hipersalinos de Guerrero Negro, Baja California Sur,
México**



QUE PARA CUBRIR PARCIALMENTE LOS REQUISITOS NESESARIOS PARA
OBTENER EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS EN OCEANOGRAFIA COSTERA

PRESENTA

JANET J. REIMER

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA, MÉXICO

ABRIL 2011

Phosphorus speciation, organic carbon, and reactive iron limitation in the hypersaline sediments of Guerrero Negro, Baja California Sur, Mexico and the use of paleoproxies

ABSTRACT

Hypersaline environments, including their microbial mat communities, were significantly more extensive in the geologic past, specifically during the Permian, than they are today. Furthermore, microbial mats have already been established as reasonable proxies to paleobiology. Over geologic time there have been significant changes in the burial of carbon, phosphorus and iron associated to pyrite. The coupling of the cycles of these elements (including sulfur associated to pyrite), are known to control the concentration of atmospheric oxygen over geologic time scales. In order to investigate the small scale burial of and diagenetically controlled processes associated to carbon, phosphorus and pyrite along a salinity (S) gradient ($S = 47$ to 125), eight sediment cores were collected from Ojo de Liebre Lagoon (LOL) and the evaporation ponds of the Guerrero Negro (GN) salt evaporation and production zone. Cores (ranging in length from 15.5 to 23.5 cm) were collected and analyzed in 1 cm increments for organic carbon (C_{org}), four species of phosphorus (P adsorbed and associated to metal oxyhydroxides or P_{o+a} , P associated to authigenic material or P_{auth} , detrital P or P_{det} , and organic phosphorus or P_{org}), amorphous and crystalline Fe species (which make up the total Fe-oxyhydroxide fraction), acid volatile sulfide (AVS), and pyrite. Chlorophyll *a*, phosphate, nitrite, nitrate, ammonia, and silicate were measured in the water columns of each of the study sites. Using sedimentary concentrations and published accretion rates of mats, burial fluxes were calculated for C_{org} and various P fractions: P_{org} , reactive P (that which is available to undergo sedimentary reactions, equivalent to $P_r = P_{o+a}$

+ P_{org}) non-reactive P ($P_{\text{nr}} = P_{\text{auth}} + P_{\text{det}}$), and marine derived P ($P_{\text{mar}} = P_{\text{o+a}}, P_{\text{auth}}$, and P_{org}). The average fluxes for C_{org} , P_{org} , P_{r} , P_{nr} , and P_{mar} for the entire study area were $25 \pm 22 \text{ mol m}^{-2} \text{ y}^{-1}$, $(22 \pm 25) \times 10^{-4}$, $(86 \pm 102) \times 10^{-4}$, $(397 \pm 130) \times 10^{-4}$, and $(266 \pm 70) \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-2}$, respectively. These fluxes were found to be higher than present fluxes reported for some open ocean regions characterized by high levels of primary productivity, continental shelf, and coastal regions. The average concentration of pyrite in GN was found to be $5.0 \pm 2.1 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$, with Fe most probably limiting the formation of this mineral phase. Reported C_{org} to S-pyrite mass ratios ($C_{\text{org}}/S_{\text{pyr}}$) for the Permian were determined to be at their peak over the geologic time (covering from 300 to 250 million years ago). $C_{\text{org}}/S_{\text{pyr}}$ mass ratio values for this study were calculated to be even higher than Permian $C_{\text{org}}/S_{\text{pys}}$ values (average ratios for the ponds ranging from 36 ± 16 in the LOL to 358 ± 250 in site 3). It is suggested that GN and the LOL could be used as a proxy to Permian hypersaline environments based on similarities of sedimentary characteristics. Based on reported paleoceanographic data, it is suggested that at times during Earth's history, when salt evaporation sites were more abundant, more C_{org} could have been preserved on a global scale in these environments than during the present. This increase in C_{org} burial was found in conjunction with decreased pyrite burial. If this Fe limitation were caused by the extensive microbial mats that carpet the sediment surface in the majority of the evaporation ponds, then Fe limitation would not have been seen in LOL and the ponds where microbial mats do not exist. Other authors have proposed that S limitation due to the excessive precipitation of CaSO_4 during the Permian may have been responsible for decreased pyrite burial. We propose that Fe limitation may have been the cause of decreased pyrite burial. Other studies have also proposed that the peak in C_{org} burial during the Permian may have taken place in terrestrial environments. It is possible that much of this burial may have taken place in hypersaline zones that may have been mistaken for terrestrial environments due to the fact that the sediments are not considered to be

“normal marine sediments”. Extensive P_{org} burial along with C_{org} during the Permian may have significant implications for P_{org} released during weathering or erosion of the continental shelf during periods of sea level rise and fall.

Phosphorus speciation, organic carbon, and reactive iron limitation in the hypersaline sediments of Guerrero Negro, Baja California Sur, Mexico

Especiación de fósforo, carbono orgánico, y limitación de hierro reactivo en los sedimentos hipersalinos de Guerrero Negro, Baja California Sur, México

TESIS

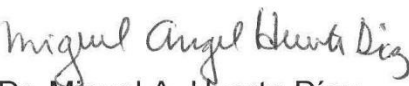
QUE PARA CUBRIR PARCIALMENTE LOS REQUISITOS NESESARIOS PARA
OBTENER EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

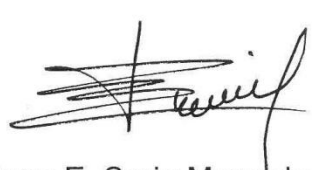
PRESENTA

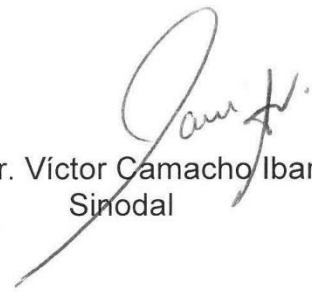
JANET J. REIMER

Aprobada por:


Dr. Miguel A. Huerta Díaz
Director de Tesis


Dr. J. Martín Hernández Ayón
Sinodal


Dra. Irma E. Soria Mercado
Sinodal


Dr. Víctor Camacho Ibar
Sinodal


Dra. Lucila Lares Reyes
Sinodal

In memoriam amours

Lt. Col. John R. Barton, USAF, Ret.

This work is dedicated to
Adrian, Esther, Paola, and Luca

ACKNOWLEDGEMENTS

This project was funded by the Consejo Nacional de Ciencias y Tecnología (CONACYT) project number CB-2005-1-025341.

Thank you to my advisor and friend, Miguel A. Huerta Díaz;

To Arturo Siqueros, Jacob Valdivieso Ojeda, and Carlos Romero whom assisted with sample collection and analysis;

To my committee members: Víctor Camacho Ibar, Martín Hernández Ayón, Lucila Lares Reyes, and Irma Soria Mercado.

To Exportadora del Sal, S.A.de C.V for allowing us into the saltern, and David Des Marais and Brad Bebout of NASA for allowing us to accompany them on their permits.

Tabla de Contenido

Capítulo 1: Introduction and background	1
Objective	1
Phosphorus in the marine environment	1
Early diagenesis of phosphorus in the marine sedimentary environment	3
Liberation and immobilization of sedimentary Phosphorus	5
Coupled iron, sulfur, carbon, and phosphorus cycles	7
<i>Iron and phosphorus</i>	7
<i>Oxygen concentration in interstitial water and retention of phosphorus in sediments</i>	9
Organic carbon to organic phosphorus ratios	10
Previous paleoceanographic studies of phosphorus	12
Site selection	14
Hypothesis	15
 Capítulo 2: Study site description and methods	 16
2.1 Study site	16
2.1.1 Guerrero Negro, Baja California Sur	16
2.1.2 Exportadora de Sal S.A.	18
2.1.3 Climactic, floral, and faunal conditions	18
2.1.4 Microbial mats of Guerrero Negro	20
2.2 Preparation of materials	21
2.3 Sample collection	21
2.4 Sample analysis	23
2.4.1 Phosphorus sequential extraction and CDB-MAGIC	25
2.4.2 Quality control samples for phosphorus sequential extraction	30
2.4.3 Percent humidity	31
2.4.4 Acid volatile sulfides (AVS)	31
2.4.5 Loss on ignition (LOI)	34
2.4.6 Iron in the pyrite and total reactive fractions	35
2.4.7 Amorphous and crystalline iron	37
2.4.8 Aluminum and total iron	40
2.4.9 Determination of water column parameters	43
2.4.10 Grain size	44
 Capítulo 3: Phosphorus speciation and organic carbon in the Laguna Ojo de Liebre and the evaporation ponds of Guerrero Negro	 45
3.1 Introduction	45
3.1.1 Advances in the study of oceanic phosphorus	45

3.2 Chapter objective.....	49
3.3 Method for determining sedimentary fluxes.....	49
3.4 Results and discussion.....	51
3.4.1 <i>General results and inorganic nutrient concentrations in the water column</i>	51
3.4.2 <i>Total phosphorus</i>	58
3.4.3 <i>P-oxide plus adsorbed (P_{o+a}) and metal oxides</i>	65
3.4.4 <i>Authigenic and detrital P</i>	76
3.4.5 <i>Organic phosphorus (P_{org}), organic carbon (C_{org}) and ($C:P$)_{org} molar ratios</i>	86
3.4.6 <i>Sedimentary fluxes of reactive and organic phosphorus</i>	103
3.4.7 <i>Sedimentary fluxes of organic carbon</i>	107
3.5 Summary.....	111

Capítulo 4: Paleooceanographic significance of organic carbon and organic phosphorus burial and iron limitation.....

4.1 Introduction.....	114
4.1.1 Significance of phosphorus on a global scale.....	114
4.2 Chapter objective.....	117
4.3 Results and Discussion.....	117
4.3.1 Iron limitation.....	117
4.3.2 Use of Guerrero Negro as a proxy to the Permian period.....	143
4.3.3 Burial of organic carbon and organic phosphorus.....	146
4.3.4 Organic carbon to organic sulfur pyrite ratios (C_{org}/S_{pyr}).....	150
4.3.5 Likelihood of iron limitation during the Permian and the Implications for organic carbon burial.....	155
4.4 Summary.....	159

Capítulo 5: General Discussion and Conclusions.....

References.....	171
------------------------	------------

Lista de Figuras

Figura 1.1. Representación del procesos llamado *sink-switching* en los sedimentos (modificado de Filippelli and Delaney, 1996). El tamaño de las flechas no es a escala y no se intenta representar el tamaño de un flujo o la calidad de algún componente pasando de un compartimiento a otro.....5

Figura 2.1. Mapa del área de estudio en la península de Baja California, México (mapa insertado), mostrando las áreas de evaporación y cristalización, la Laguna de Ojo de Liebre y la ciudad de Guerrero Negro. Los círculos blancos con el texto correspondiente indican la los sitios en los que se extrajeron los núcleos de sedimentos y la colecta de las muestras de agua. Los estanques de evaporación son numerados en negro desde el 1 al 13 (y S1-A, S1-B, y S2, S3, y S4, que son independientes de los estanques principales 1 al 13, no son considerados en este estudio). Los estanques de cristalización se encuentran al norte de los estanques de evaporación y no son enumerados.....19

Figura 2.2. Diagrama de flujo para la extracción secuencial del P (Ruttenberg, 1992, modificado por Anderson and Delaney, 2000). Después de cada adición del reactivo o del agua, la muestra fue centrifugada, decantada y el sobrenadante almacenado. Estas acciones no son presentadas en el diagrama debido a que son numerosos pasos. Las cajas grises representan enjuagues.....31

Figura 2.3. Diagrama de flujo para el tratamiento CDB-MAGIC (Huerta-Diaz et al., 2005) de la primera extracción del P. Los pasos dentro de cuadrados discontinuos (cuadros con lados punteados) son repetidos as veces que muestre el número multiplicado.....33

Figura 2.4. Esquema del plan de extracción de AVS. La válvula de flujo para el gas nitrógeno es individual para cada vial. El puerto de entrada para el HCl dentro del vial tiene una abrazadera para su cerrado. El camino del gas nitrogeno y el H₂S son representados por fleches negras.....36

Figura 2.5 Diagrama de flujo del método de extracción del AVS (Cornwell and Morse, 1987).37

Figura 2.6. Diagrama de flujo para el método de extracción de Fe-pirita. Después de cada adición del reactivo (excepto para las últimas), la muestra es centrifugada y decantada, esto no es indicado en el diagrama ya que estos pasos son numerosos. Los pasos dentro de cuadrados grises con línea discontinua son repetidos. El número de veces que se repiten estos pasos son indicados con el número en negrita junto al símbolo de la multiplicación. Los cuadrados grises representan enjuagues. El número de veces en cada paso de extracción son indicadas en cursiva negrita.....39

Figura 2.7. Diagrama de flujo para la extracción de la fracción extraíble de Na-ditionita de Fe (Fe_{dit}). Los pasos encerrados por líneas punteadas grises y negras fueron agrupados y repetidos.....41

Figura 2.8. Diagrama de flujo para la fracción de Fe extraíble con oxalato (Fe_{ox}). Todos los pasos fueron hechos en la oscuridad.....42

Figura 2.9. Diagrama de flujo para la extracción de metales totales. El Al y Fe fueron analizados de la alícuota final. Entre las dos extracciones, pasos adicionales de evaporación fueron llevados a cabo y son señaladas junto a las flechas, entre cada una de los cuadros.44

Fig. 2 Artículo Average total P concentrations in each of the sites. Error bars represent ± 1 standard deviation

Fig. 3 Artículo Down core average total P concentrations for each of the sites

Fig. 4 Artículo Average percent of adsorbed + associated to oxyhydroxides (P_{o+a}), authigenic (P_{auth}), detrital (P_{det}), and organic (P_{org}) phosphorus for each core. The average percent was calculated relative to the total P, defined as $P_{tot} = P_{o+a} + P_{auth} + P_{det} + P_{org}$. Error bars represent ± 1 standard deviation

Fig. 5 Artículo Down core concentrations of adsorbed + associated to oxyhydroxides (P_{o+a}), authigenic (P_{auth}), detrital (P_{det}), and organic (P_{org}) phosphorus for each core. Crossed diamonds and circles with white centers represent concentrations of P_{o+a} and P_{org} , respectively, which were found to be equal to, or below the detection limit

Fig. 6 Artículo Chl. a, PO_4^{3-} , and $NO_3^- + NH_4^+$ concentrations from September 2007 (bottom) and March 2009 (top). The concentration of Chl. a was below the detection limit ($<0.072 \text{ mg m}^{-3}$) for site 7 in March 2007

Fig. 7 Artículo Box plots for the range of flux values of reactive $P = P_{o+a} + P_{org}$ in each of the eight sites. The average value of the flux of reactive P is also displayed

Figura 3.14. Concentraciones de C_{org} y P_{org} en sedimentos de Guerrero Negro (GN) y en otros sitios de estudio. Nótese la escala log en ambos ejes. ODP: Ocean Drilling Project sitio 932 en el abanico fluvial del Rio Amazonas (Ruttenberg y Goñi, 1997a); este núcleo representa los valores promedio de sedimentos laminados del Holoceno y Pleistoceno, el valor promedio de $(C:P)_{org}$ resulta de una combinación de depósitos de MO de agua dulce y marina. Arctic Shelf: Valores promedio de muestras superficiales recolectadas de la plataforma y el Rio Mackenzie; estas muestras representan una combinación de MO en agua dulce y de mar. (Ruttenberg y Goñi, 1997b). Gulf of Mexico: Valores promedio superficiales en sedimentos de (0 – 2 cm) de un transecto extendido desde el interior del Golfo de México a través de la plataforma de Louisiana compone una mezcla de MO marina y terrestre (Ruttenberg y Goñi, 1997b). Amazon Shelf: Sedimentos de la superficie recolectados afuera de la plataforma del Amazonas (Ruttenberg y Goñi, 1997b). Shark Bay: Los valores promedio de tres núcleos recolectados en Shark Bay, Región Oeste de Australia a lo largo de un gradiente hipersalino que comprende salinidades de 38, 55 y 65; las muestras fueron recolectadas dentro de un área donde no hubo bioturbación en los sedimentos (Atkinson, 1987). Perú: valores promedio de un núcleo recolectado en la margen continental del Perú en un área de alta tasa de acumulación en sedimentos (0.3 cm y^{-1}), probablemente de origen marino (Froelich et al., 1988). EqPac Trap: valores promedio de trampas de sedimentos colocadas en el Pacifico Ecuatorial entre 1083 y 4390 m, en una región caracterizada por bajas tasas de hundimiento de partículas (Paytan et al., 2003). GN LOL hasta el sitio 8: valores para los núcleos en LOL y las fosas de evaporación de GN particularmente resultados de este estudio. Nota: S = salinidad.....59

Figura 3.15. Valores promedio de razón molar de $(C:P)_{org}$ (± 1 desviación estándar) de núcleos y razones de otros estudios. Los números del 1 al 8 representan los valores promedio de $(C:P)_{org}$ para los ocho sitios en GN tomados de la tabla de valores de C:P. AnSW: resultados modelados

derivados de ecuaciones de flujo para sedimentos anóxicos marinos (4000; Van Cappellen e Ingall, 1996). AnFW: resultados de sedimentos anóxicos del Rio Tuy, Venezuela (400; Ramirez y Rose, 1992). OxSW: resultados modelados derivados de ecuaciones de flujo para sedimentos marinos óxicos (200; Van Cappellen e Ingall, 1996). ODP: Ocean Drilling Project sitio 932 en el abanico pluvial del Rio Amazonas (220 ± 62 ; Ruttenberg y Goñi, 1997a); este núcleo representa los valores promedio de sedimentos laminados del Holoceno y Pleistoceno, con valores promedio de $(C:P)_{org}$ resultantes de una combinación de depósitos de MO de agua dulce. Mex: Valores promedio de sedimentos superficiales (0 – 2 cm) de un transecto extendido desde el interior del Golfo de México a través de la plataforma de Louisiana compone una mezcla de MO marina y terrestre (Ruttenberg y Goñi, 1997b). Arctic: Valores promedio de muestras recolectadas de la plataforma del Rio Mackenzie; estas muestras representan una combinación de MO de agua dulce y marina (142 ± 32 ; Ruttenberg y Goñi, 1997b). SB1, SB2, SB3: valores promedio de 3 núcleos recolectados de Shark Bay, Oeste de Australia, a lo largo de un gradiente hipersalino ($S = 38, 55$ y 65 , respectivamente); muestras fueron colectadas en un área donde no hubo bioturbación de los sedimentos ($1353 \pm 52, 2547 \pm 124$, y 1374 ± 62 , respectivamente; Atkinson, 1987). Pr: Valores promedio de un núcleo recolectado de la margen continental de Perú en una área de rápida acumulación de sedimentos (0.3 cm a^{-1}), probablemente de origen marino (827 ± 634 ; Froelich et al., 1988). Eq Pac: valores promedio de trampas de sedimentos ubicadas en el Pacifico Ecuatorial entre 1083 y 4390 m, en una región caracterizada por tasas bajas de hundimiento de (297 ± 62 ; Paytan et al., 2003). Nótese la escala log en el eje Y.....63

Figura 3.16. Valores molares de $(C:P)_{org}$ para los núcleos de los ocho sitios en Guerrero Negro. Nótese la escala log en el eje X.....64

Figura 3.17. Box plots para los flujos de P reactivo (P_r) en los varios sitios de Guerrero Negro. Los círculos negros representan el valor promedio para cada sitio.....71

Figura 3.18 Box plots para flujos de C_{org} en los ocho sitios de Guerrero Negro. Círculos negros representan el valor promedio de flujo para cada sitio.....74

Figura 4.1(A) Box plots and averages of uncorrected total Fe-oxyhydroxides (TFe_{oxy}) values used to calculate the background Fe-oxyhydroxide value. **(B)** Average concentrations of corrected total Fe-oxyhydroxides (TFe_{oxy}) for each site, calculated by subtracting from each sample the value of the background concentration ($19.8 \pm 14.8 \mu\text{mol g}^{-1}$, $n = 140$). The black hatched area represents ± 1 standard deviation of the background value, and the black dashed lines represents values for reported limiting concentrations of Fe-oxyhydroxides (65 and $100 \mu\text{mol g}^{-1}$; Wang and Van Cappellen, 1996).....84

Figura 4.2. Box plots and for the pyrite concentrations for the eight sites of Guerrero Negro and Laguna Ojo de Liebre.....88

Figura 4.3. Down core profiles of degree of pyritization (DOP) in the eight sites of Guerrero Negro. Note that sites with similar values are grouped together.....91

Figura 4.4. Down core profiles of the DOS values for the eight sites. Note that sites with similar values are grouped together.....94

Figura 4.5. Box plots of the Fe enrichment factor for each site sampled in GN. The thick black line represents a value of 1; the two black dashed lines represent the arbitrarily set upper (2) and lower (0.5) limits of enrichment and impoverishment, respectively.....98

Figura 4.6. Down core concentration for background corrected total Fe-oxyhydroxides (TFe_{oxy}). White symbols represent those concentrations which were below the detection limit (0.14 $\mu\text{mol g}^{-1}$) for the Fe-dithionite fraction. The vertical grey shaded area represents the average background value ± 1 standard deviation ($19.8 \pm 14.8 \mu\text{mol g}^{-1}$).....100

Figura 4.7. Regression analyses between P oxide and associated fraction (P_{o+a}) versus (A) amorphous Fe (Fe_{amorph}), and (B) total (uncorrected) Fe oxyhydroxides (TFe_{oxy}) for all sites. Some sites were omitted due to the fact that the samples within the top 3.5 cm were below the detection limit of their corresponding Fe_{amorph} or TFe_{oxy} fraction. Both fractions are plotted due to the fact that there were several samples in which concentrations of the crystalline fraction were detectable. Dashed black lines represent the 95% confidence interval.....103

Figura 4.8. Box plots and average concentrations of acid volatile sulfide (AVS) concentrations for all eight sites in Guerrero Negro.....105

Figura 4.9. Down core acid volatile sulfide concentrations (AVS) for each site. White circles represent values which were below the detection limit of AVS ($\leq 0.12 \mu\text{mol g}^{-1}$).....107

Figura 4.10. Distribution of evaporite deposits from the Permian to the present. Insert shows the latitudinal distribution of present deserts (from Warren, 2006, modified from Ziegler et al., 2003).....109

Figura 4.11. Organic C to sulfur pyrite (C_{org}/S_{pyr}) mass ratios from the pre-Cambrian to the present (modified from Berner, 1984) and average values from all the sample sites of GN (gray shaded area of the graphic). Note the log scale on the Y-axis. The insert shows an unmodified version of the graphic from Berner (1984). The black dashed line in the insert and main body of the graph represents the average present sedimentary value (2.8) on a mass ratio scale. The labels on the top of the graphic denote the names of the different time periods, from left to right: Pre-Cambrian, Cambrian, Ordovician, Silurian, Devonian, Carboniferous, Permian, Triassic, Cretaceous, and Tertiary.....117

Figura 4.12. Modeled mean ocean salinity over Phanerozoic time obtained from two different models (from Hay et al., 2006). The shaded area represents the approximate beginning and end of the Permian Period (250 to 300 Ma ago).....119

Figura 4.13. Distribution of deposits of peats and coals over Phanerozoic time (from Ziegler et al., 2003).....123

Figura 5.1. Promedio de porcentaje total de P (P_{tot}) encontrado en las cuatro fracciones: P adsorbido y asociado a óxidos de metales (P_{o+a}), P autigénico (P_{auth}), P detrítico (P_{det}), y P orgánico (P_{org}).....130

Figura 5.2. Concentraciones promedio de C orgánico (C_{org}) para los ocho sitios en GN.....132

Lista de Tablas

Tabla 2.1. Características biológicas y químicas seleccionadas de la columna de agua y los sedimentos de cada uno de los sitios muestreados en Guerrero Negro. LOL = Laguna Ojo de Liebre.....24

Tabla 2.2. Límites de detección y precisión calculados para varios métodos empleados en este estudio. P_{o+a} = P asociado a óxidos de metal y P absorbidos; P_{auth} = P asociado a minerales autógenos; P_{det} = P detrítico P; P_{org} = P orgánico; LOI = pérdida de ignición; AVS = ácidos volátiles de sulfuro; na = no disponibles; la precisión para LOI es reportada en Macias-Zamora et al. (2007). *Los valores de precisión calculados específicamente para las cuatro fracciones del P y para la pérdida de ignición (LOI).....26

Tabla 2 Artículo Brief summary of average concentrations $\pm$ standard deviations (in $\mu\text{mol g}^{-1}$) and percentages relative to total P (in parentheses, only when available) for the different fractions of P in sediments

Tabla 4 Artículo Inorganic nitrogen ($\text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+$) to PO_4^{3-} molar ratios (N/P) for the March and September sampling period for each site

Tabla 3.9. Concentraciones de P orgánico para los ocho sitios de Guerrero Negro. Nota:S.D. Desviación estándar.....51

Tabla 3.10. Concentraciones de carbón orgánico (C_{org}) para el núcleo en cada uno de los ocho sitios de Guerrero Negro. Nota: S.D. Desviación estándar.....54

Tabla 3.11. Concentraciones de C_{org} de otros estudios. En la literatura, estos fueron algunas de las concentraciones más altas encontradas para C_{org} en ambientes costeros.....56

Tabla 3.12. Valores de $(C:P)_{org}$ para el núcleo (carbón orgánico a fosforo orgánico) razones molares $\pm$ 1 desviación estándar (S.D.) para los ocho sitios de estudio.....57

Tabla 3.13. Resultados del análisis de correlación del C_{org} contra P_{org} . Si la remineralización del P_{org} estuviera ocurriendo en los sedimentos, entonces el valor del y-intercepto representaría la concentración de C_{org} cuando todo el P_{org} es consumido (e.g., $P_{org} = 0$).....58

Tabla 3.14. Flujos promedio ($\pm$ 1 desviación estándar) para P absorbido + asociado a oxihidróxidos (P_{o+a}), autógeno (P_{auth}), detrítico (P_{det}), orgánico (P_{org}), reactivo (P_r), no-reactivo (P_{nr}), derivado del mar (P_{mar}) y total (P_{tot}) para cada uno de los ocho sitios de GN. El último renglón representa el promedio de todos los ocho sitios.....68

Tabla 3.15. Flujos promedio de carbón orgánico (C_{org}) $\pm$ 1 desviación estándar para todos los sitios de estudio en Guerrero Negro. *Desviación estándar no se reportaron en este estudio.....73

Tabla 4.1. Average concentration of Fe-pyrite in Guerrero Negro, Laguna Ojo de Liebre, and from various other study sites ($\pm$ 1 standard deviation, where available). Modified after Huerta-Diaz et al. (2011).....86

Tabla 4.2. Degree of pyritization (DOP) values for all eight sites of GN.....	90
Tabla 4.3. Corrected values of degree of pyritization (DOP_{cor}) for all eight sites of Guerrero Negro.....	93
Tabla 4.4. Degree of sulfidization (DOS) values for all eight sites of Guerrero Negro.....	95
Tabla 4.5. Iron enrichment factor values (calculated with equation 4.1) for all the down core samples of the eight sites in Guerrero Negro.....	97
Tabla 4.6. Average concentrations of acid volatile sulfides (AVS) in all eight sites of Guerrero Negro and various other study sites. Modified after Huerta-Diaz et al. (2011).....	106
Tabla 4.7. The calculated weight percent of C_{org} and the overall average and standard deviation (DE) for the eight sites of Guerrero Negro.....	113
Tabla 4.8. Down core values of organic C to sulfur pyrite (C_{org}/S_{pyr}) mass ratios and the overall average and standard deviation (DE) for all eight sites.....	118
Tabla 5.1. Valores de flujo promedio para el P_{tot} ($P_{tot} = P_{o+a} + P_{auth} + P_{det} + P_{org}$) para GN en comparación con el P_{tot} de otros estudios. Solo el P_{tot} es presentado para comparación debido principalmente al hecho que es comúnmente el flujo asociado al P mas reportado, además que no todos los estudios usan el mismo método de extracción y por lo tanto a veces reportan diferentes fracciones de P. Modificado de Schuffet et al. (1998).....	134

CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

1.1 Objetivos

Este estudio considera varios objetivos: el primero, determinar la especiación y concentración de cada especie de fósforo (P) que ha sido acumulado y/o inmovilizado en sedimentos marinos hipersalinos. El segundo, determinar la concentración de Carbono (C) preservado en los sedimentos. El tercer objetivo, es determinar la concentración de Pirita que se formó en estos sedimentos. El cuarto, es determinar como todas estas reacciones diagenéticas se encadenan una a la otra y que implicaciones podrían tener, si alguna, sobre una escala global. Este estudio fue llevado a cabo en una salina en Guerrero Negro, Baja California Sur (México), un entorno adecuado para buscar una comprensión de los procesos puramente diagenéticos (con mínima influencia antropogénica) sobre la especiación del Fósforo, inmovilización del Fósforo, retención de C y P, formación de Pirita y la proporción molar Carbono orgánico a Fósforo orgánico ($[C:P]_{org}$) en una bahía hipersalina. Estos procesos diagenéticos son importantes para determinar el papel potencial que los sitios de evaporación de sal, que ocurren naturalmente en todo el mundo, juegan en la preservación/liberación de carbono/fósforo. También son importantes para determinar la magnitud de la formación de Pirita en estas zonas y en el pasado geológico, y el papel que podrían desempeñar en el almacenamiento de carbono global afectando a los océanos, como existe en la actualidad.

1.2 Fósforo en el ambiente marino

El Fósforo es un nutriente esencial que afecta la magnitud de la productividad primaria y la fijación de nitrógeno en los océanos mundiales (Karl et al., 1997; Sañudo-Wilhelmy et al., 2001), y es considerado el nutriente limitante en la última escala de tiempo geológico (Van

Cappellen and Ingall, 1996). La concentración promedio de Fósforo marino en la columna de agua de los océanos del mundo es $2.25 \mu\text{M}$, lo cual representa un inventario global de $\sim 3.2 \times 10^{15}$ moles de P (Delaney, 1998). La fuente primaria de P para los océanos del mundo es la meteorización continental a bajas temperaturas y su entrada posteriormente a través de los ríos (Froelich et al., 1982). De anteriores estudios, el rango de entrada del Fósforo disuelto o “reactivo” en los ríos (3.0 a $5.8 \times 10^{10} \text{ mol P año}^{-1}$; Froelich, 1988; Ramirez and Rose, 1992; Meybeck, 1993; Ruttenberg, 2003) parece variar en función del río estudiado. La dependencia es probablemente debido a diferentes usos de la tierra a lo largo del río y el volumen del afluente. En la estimación parece difícil separar la influencia antropogénica y el uso del río. Duce et al. (1991) estiman un transporte de P atmosférico al océano de $1 \times 10^{16} \mu\text{mol P año}^{-1}$. Esta estimación fue determinada usando un modelo que toma en cuenta varios reservorios diferentes: flujo de aerosoles al océano mundial, la abundancia de P en la corteza continental superior y el supuesto de únicamente un tercio del P particulado ingresando a los océanos del mundo puede ser soluble en las capas superficiales del océano. Los flujos de P regenerado a partir de los sedimentos es variable, y depende de la concentración de oxígeno disuelto en la columna de agua (Delaney, 1998). Para una discusión más completa de los flujos de P a los océanos del mundo, ver Delaney (1998).

La remoción de P de los océanos es controlada por dos factores: (1) remoción del P biodisponible de la columna de agua hacia los sedimentos (P enterrado), y (2) remoción por procesos hidrotermales (Ruttenberg, 1993). Una estimación por Delaney (1998), indica una tasa de entierro anual del P excediendo la entrega del P a través de la meteorización continental. Las formas estables más importantes del P enterrado en los sedimentos pueden ocurrir como P asociado al carbonato de calcio ($< 0.009 \times 10^{10} \text{ mol P año}^{-1}$; Delaney, 1998), P asociado a C

orgánico (1.1 a 2.0×10^{10} mol P año⁻¹; Froelich et al., 1982; Froelich, 1984; Mach et al., 1987; Delaney, 1998), y P asociado a la apatita autigénica (<0.4 a 9.1×10^{10} mol P año⁻¹; Froelich et al., 1982, 1983, 1988; Ruttenger, 1993; Filippelli and Delaney, 1996). En todos los océanos del mundo los sedimentos metalíferos pueden dar un estimado de P enterrado de 1.1 a 1.6×10^{-16} mol P m⁻² año⁻¹ (Froelich et al., 1977). Delaney (1998) también determinó que el P enterrado promedio de la alteración combinada de bajas y altas temperaturas de los procesos hidrotermales fue 0.66×10^{10} mol P año⁻¹. Ruttenger (1993) estima un tiempo de residencia para el P de 16,000 a 38,000 y, dependiendo de si el flujo del P enterrado es o no influenciado por fuentes contaminantes de origen antropogénica, una erosión incrementada, y si el Fe unido al P y el P autigénico son de origen fluvial (nombrado de otro modo como P detrítico). Recientemente, Latimer et al. (2006) sugieren que el tiempo de residencia del P en el océano todavía ser sobreestimada en regiones dominadas por la producción de diatomeas (8,000 años) debido al hecho de que puede haber una parte importante de P atrapado dentro de los depósitos de ópalo biogénico en los sedimentos y que podría indicar que el P enterrado es subestimado en estas regiones.

1.3 Diagénesis primaria del Fósforo en el ambiente sedimentario marino

El P es inicialmente removido de la columna de agua, ya sea como fosfato inorgánico disuelto (o ortofosfatos, PO_4^{3-}), que adsorbe las partículas descendiendo a través de la columna de agua, o como P asociado a la materia orgánica (MO). Una vez el P es removido de la columna de agua y incorporado a los sedimentos, es sometido a una serie de reacciones diagenéticas. Estas reacciones diagenéticas primarias son las que ocurren después de que una partícula ha sido enterrada en los sedimentos, reacciones que ocurren en escalas temporales de cero a 1000 años y

a temperaturas entre cero y 150 °C (Berner, 1980). Sundby et al. (1992) sugiere a los sedimentos marinos como un sumidero global para el P, mientras Ruttenberg and Berner (1993) determinaron una retención del P en los sedimentos controlada por los siguientes factores: (1) naturaleza o calidad del material fuente, ej. MO recién formada o refractaria, (2) la tasa de arribo a los sedimentos, ej., mientras la tasa de sedimentación sea más rápida, más rápido las partículas sedimentadas podrían arribar a la porción anóxica del sedimento, donde el P enterrado a esta profundidad podría escapar por difusión, (3) intensidad de la irrigación de aguas intersticiales y movilización de los sedimentos, ej., aguas óxicas causarían la formación de complejos de óxido que absorben P, y (4) la tasa de formación de varias fases de minerales autigénicos, determinados por sus cinética, que varían dependiendo de las condiciones ambientales y geoquímicas (ver discusión)

A su llegada a los sedimentos, la material orgánica es oxidada y el ortofosfato es liberado al agua intersticial, un proceso que resulta en una disminución concomitante en la concentración de P orgánico con la profundidad (ej. la edad de los sedimentos). En el agua intersticial, el P disuelto podrá participar en cualquiera de las varias reacciones conocidas que suceden en los sedimentos, aunque no se limita a sufrir exclusivamente una transformación: (1) absorción (busqueda) de oxihidróxidos de Hierro en sedimentos (óxicos) recientes (Ruttenberg and Berner, 1993), o por minerales tales como arcilla, óxidos de Aluminio (Chen et al., 1973), o óxidos de Manganeso (Bonatti et al., 1971), y (2) la formación autóctona de fases de minerales tales como fluorapatita carbonatada (CFA; Filippelli and Delaney, 1996; Slomp et al., 1996a). Una vez el Fósforo es enterrado en los sedimentos, procesos diagenéticos son los principales agentes responsables para el *sink-switching* (Figura 1.1), el término usado para describir el comportamiento del P, sufriendo transformaciones entre los diferentes reservorios reactivos

(Ruttenberg and Berner, 1993). Estos reservorios representan las fracciones que están disponibles a sufrir todas o alguna de las reacciones químicas de los sedimentos. Ampliando la visión, el P reactivo se define más adelante como el P disponible para reaccionar con otros componentes de los sedimentos. Eventualmente, a través del *sink-switching*, la proporción de P asociado con la material orgánica permanentemente preservada en los sedimentos se reducirá en un estimado de por lo menos 25% del P reactivo total (Ruttenberg, 1993). El P sedimentado también se puede encontrar en forma de detritos; sin embargo, esta fracción no se considera como un sumidero para el P marino desde que se conoce su origen a partir de rocas ígneas terrígenas o metamórficas (Burdige, 2006).

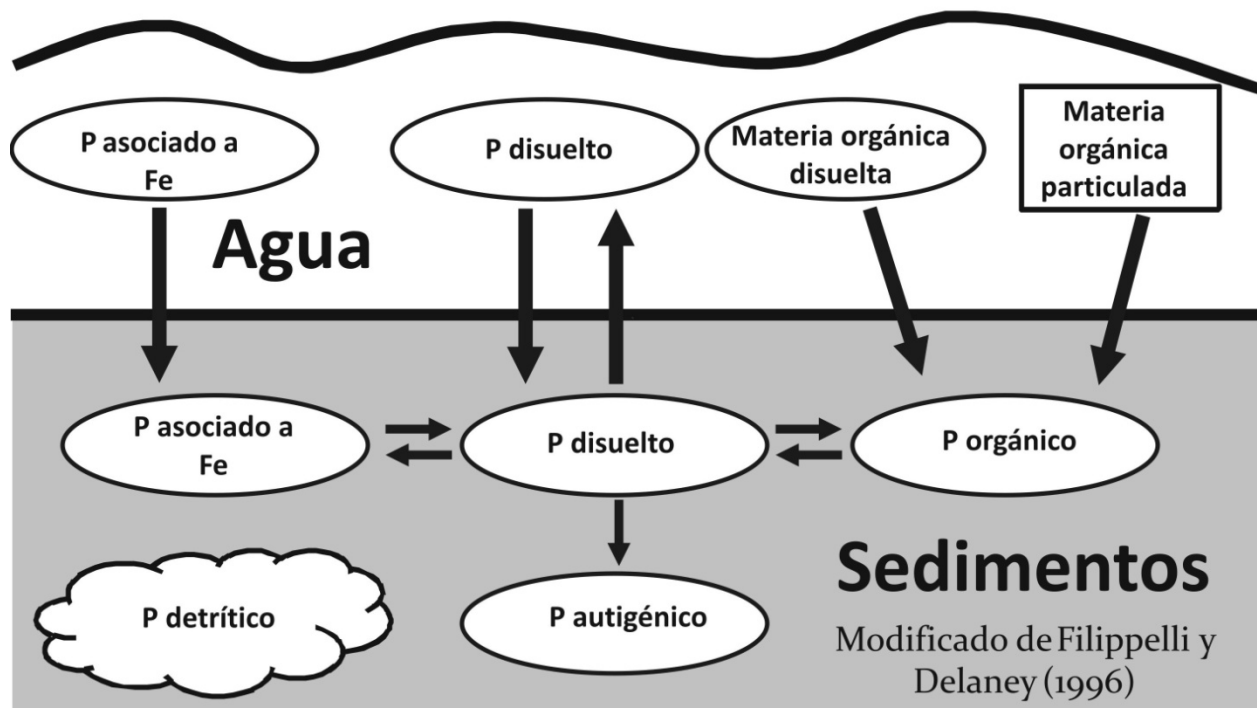


Figura 1.1. Representación del procesos llamado *sink-switching* en los sedimentos (modificado de Filippelli and Delaney, 1996). El tamaño de las flechas no es a escala y no se intenta representar el tamaño de un flujo o la calidad de algún componente pasando de un compartimiento a otro.

1.4 Liberación e inmovilización de Fósforo sedimentario

En general, se ha demostrado que la liberación de P de los sedimentos está controlada por la concentración de sulfuro disuelto (producidos de reacciones de reducción del sulfato), independiente del grado de oxigenación (óxico o anóxico) de aguas adyacentes (Caraco et al., 1989; Suplee and Cotner, 2002). Minerales de sulfato de Fe pueden formarse en los sedimentos previniendo el reabastecimiento de oxihidróxidos de Fe a los sedimentos superficiales y la formación de complejos óxido de Fe unido al fosfato, los cuales permiten al P difundirse fuera de los sedimentos (Caraco et al., 1989). Por otra parte, Ingall and Jahnke (1997) y Virtasolo et al. (2005) reportaron que cuando las aguas del fondo son anóxicas, los sedimentos tienden a liberar más P disuelto que cuando los sedimentos están en contacto con aguas de fondo óxicas. También se ha determinado que mediante condiciones óxicas, que el P puede ser retenido preferentemente en agua dulce en relación a sedimentos marinos (Caraco et al., 1990) y hipersalinos (Atkinson, 1987). Una retención del P incrementada en el registro sedimentario fue encontrada bajo condiciones óxicas (Ingall et al., 1993).

La remoción definitiva *in situ*, del P reactivo de los océanos se da con la formación de minerales autigénicos, como fluorapatita carbonatada (CFA), normalmente producida en altas tasas en los sedimentos de márgenes continentales, especialmente en zonas de fuertes surgencias, aunque no se limita a estas regiones (Froelich et al., 1982; Ruttenberg and Berner, 1993). En zonas de surgencias, la alta alcalinidad de los sedimentos ricos orgánicamente parece ayudar a promover la formación de CFA (Burdige, 2006). La formación de este mineral, cuya formula química es $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4\text{CO}_3)_6\text{F}_2$ (Burdige, 2006), requiere la presencia de PO_4^{3-} (típicamente de reacciones del proceso *sink-switching*), carbonato (abundante en el agua de mar), y fluoruro

(encontrado también en el agua de mar). La disolución de restos de pescado se cree que intensifica la formación de este mineral (Froelich et al., 1982). Otro de los minerales que comúnmente remueve el P reactivo de los océanos es la fosforita, el cual es cualquier mineral con formación autigénica que contiene aproximadamente del 5 a 40 por ciento en peso de P_2O_5 (Burdige, 2006). Es importante mencionar que una vez el P ha sido transformado en un mineral autigénico, no queda disponible para participar en otras reacciones. Los grandes depósitos de fosforita han sido determinados con una antigüedad de 250 a 300 años y son objeto de múltiples estudios paleontológicos (Sheldon, 1981).

La cantidad de P liberado de los sedimentos en la columna de agua es aproximadamente ocho veces menor a la cantidad de nitrógeno inorgánico (Nixon et al., 1980). La mayor cantidad de N liberado, sin embargo, se debe en parte al hecho de que aproximadamente el 50% del nitrógeno en los sedimentos es perdido por desnitrificación (Seitzinger, 1988), mientras que para el P no hay una reacción similar. Procesos de gran importancia en el balance de nutrientes en aguas costeras poco profundas, donde la carga de nutrientes se ha convertido en un motivo de preocupación ecológica. Si el P es retenido en los sedimentos, debido a la formación de minerales autogénicos o la inmovilización (ej. la asociación del P con óxidos metálicos como el Fe, Mn, Al), una alta carga en la proporción N:P en la columna de agua puede incrementar potencialmente la limitación de P (Caraco et al., 1990). Ingall and Jahnke (1994) presentan un escenario con aguas profundas con concentraciones bajas de oxígeno (debido a la acción bacteriana con altas tasas de regeneración de la materia orgánica), y la regeneración de P reactivo con una difusión posterior desde los sedimentos, crean una realimentación positiva: altas concentraciones de P liberadas desde los sedimentos a la columna de agua direccionan el sistema a alejarse de una limitación de P y permiten que la producción primaria incremente, reduciendo

la concentración de oxígeno en el fondo como resultado de una mayor oferta de materia orgánica (MO), que actúa como donante de electrones a los procesos bacterianos. Para revertir este escenario, el P tendría que ser inmovilizado en los sedimentos, posiblemente por altas concentraciones de oxígeno en la columna de agua (potencialmente debido a la mezcla), y permitiría la precipitación oxidativa del Fe^{2+} a actuar como sumidero y barrera para el P, previniendo su liberación desde los sedimentos (Froelich et al., 1988).

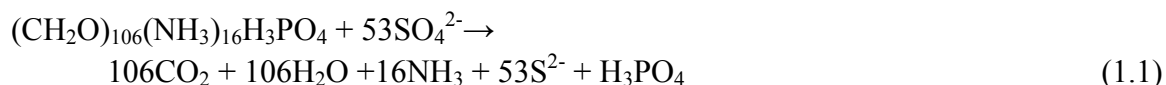
1.5 Ciclos acoplados del Hierro, Sulfuro, Carbono y Fósforo

1.5.1 Hierro asociado a Pirita y fósforo

En una escala de tiempo geológica, el entierro de la materia orgánica (MO) y la Pirita (FeS_2) en los sedimentos y su oxidación durante procesos de meteorización, son conocidos por ser los controles principales de la concentración de O_2 atmosférico (Berner, 1989; Berner and Canfield, 1989; Petsch and Berner, 1998). Por lo tanto, hay un acoplamiento evidente entre los ciclos de C, P, Fe y S en escala global. Los ciclos de P y Fe en los sedimentos son estrechamente acoplados entre a través de reacciones de enterramiento y diagenéticas. Froelich et al. (1982) identificaron la adsorción de P a oxihidróxidos de Fe y la formación de minerales de Fe autigénicos como sumideros potenciales para el P. Sedimentos con alta concentración de metales pueden contener hasta un 0.6% de P, aunque este valor puede ser muy alto en plataformas poco profundas. Se conoce que el Fe ferroso (Fe^{2+}) se difunde a través de los sedimentos hacia la interface sedimento-agua. En esta vía, si estos iones encuentran poros de los sedimentos oxigenados, podrían precipitarse como Fe ferrico (Fe^{3+}) en la forma de oxihidróxido de Fe, reaccionando potencialmente con el fosfato disuelto a través de una reacción de adsorción con oxihidróxidos de Fe recientemente formados, que inmovilizan el P en los sedimentos (Ingall and Janhke, 1994). Todas estas reacciones también tienen implicaciones sobre la cantidad de P

biodisponible en los sedimentos. Una vez el P reactivo se ha asociado con el Fe, ya no queda disponible biológicamente, a menos que el Fe se reduzca otra vez (Sundareshwar and Morris, 1999).

La Pirita es un mineral autigénico formado en la presencia de sulfuro disuelto, estable únicamente en la ausencia de O₂ disuelto (Berner, 1970). Su formación puede ser limitada por la ausencia de MO lábil y por el S o Fe reactivo insuficiente (Berner, 1984); aunque el S no es un típico limitante en los sedimentos marinos como lo es en el agua dulce (Berner and Raiswell, 1983). La MO sirve como donante de electrones a las bacterias, las cuales intervienen en la reducción del sulfato a sulfuro en los sedimentos anóxicos (Berner, 1970):



Wortmann and Chernyavsky (2007) afirman que un aumento en la tasa de oxidación de la Pirita, en relación a la tasa de enterramiento, da como resultado una pérdida neta de O₂ atmosférico, y viceversa. Por lo tanto, la formación de Pirita se ve afectada directamente por el ciclo del C, que a su vez es controlado por el P, el cual afecta directamente el O₂ atmosférico. En la ausencia de oxígeno, pero con sulfuro disuelto limitado, puede ocurrir tanto la formación incompleta de Pirita y la formación de minerales metaestables de sulfuro de Fe (FeS amorfo y cristalino) (Berner, 1970), intermediarios importantes en la formación de Pirita.

La Pirita puede formarse vía tres reacciones bien reconocidas: la primera, a través de una reacción disolución/re-precipitación en la que azufre de valencia cero (proporcionado por polisulfuros) se añaden a los minerales monosulfuro de Fe preexistentes (Luther et al., 1991), reacción que se presenta a continuación:



En el Segundo mecanismo, las formas de Pirita a través de las pérdidas de Fe y el acoplamiento de la oxidación FeS, en comparación a la adición de un átomo de azufre. Este mecanismo utiliza monosulfuros preexistentes también (Wilkin and Barnes, 1996). Aquí, por ejemplo, el monosulfuro intermediario es greigita (Fe_3S_4):



(Notar que la ecuación 3 no esta balanceada, sino una representación teórica de una serie de minerales que forman varias especies de sulfuro de hierro; Burgide, 2006). La tercera y última reacción en la formación de Pirita se lleva a cabo en los sedimentos, donde el H_2S está presente, por lo general en las partes más profundas de los sedimentos y que actúa como agente oxidante para un monosulfuro de Fe ya existente (Rickard, 1997):



1.5.2 Concentración de oxígeno en agua intersticial y retención del fósforo en los sedimentos

El P es permanentemente enterrado en los sedimentos en una de tres formas: unidos al Fe, a minerales de calcio ó a sustancias orgánicas. El grado de oxidación de los sedimentos determinará hasta que grado el P se distribuye entre estas fases. Varios autores, incluyendo Handon and Lenton (2003) y Ingall et al. (1993) han sugerido que el entierro de Fe y P unido a minerales puede ser detenido en presencia de condiciones anóxicas en aguas del fondo, en comparación con aguas óxicas. En la historia de la Tierra, han habido momentos en los que se ha pensado que los océanos han agotado el oxígeno debido al incremento de la producción primaria, y altas tasas subsiguientes de remineralización bacteriana, acopladas con altas tasas para volcar

las capas profundas del océano (Arthur et al., 1985). Estas aguas agotadas en oxígeno permitieron altas tasas de difusión del P disuelto saliendo de los sedimentos. A su vez, mayor difusión de P puede crear una retroalimentación positiva entre el secuestro de carbono, la producción de materia orgánica, la respiración bacteriana y la anoxia del océano (Van Capellen and Ingall, 1994). Entonces, es razonable suponer que, en tiempos de anoxia del océano, relativamente poco P fue enterrado permanentemente en los sedimentos. Por el contrario, la retención de carbono orgánico en los sedimentos es influenciado por bajas concentraciones de oxígeno, caso contrario a lo que se presenta con el P (Pratt et al., 1984). Esto parece haber causado una situación donde los valores de $(C:P)_{org}$ en los sedimentos, durante eventos anóxicos en la columna de agua (con el mismo valor estimado de MO como en tiempos con un océano óxicos) resultaron ser altos que durante eventos óxicos.

1.6 Proporción carbono orgánicos a fósforo orgánico

La proporción molar carbono a fósforo, $(C:P)_{org}$, es una representación numérica de la cantidad de C relativo al P el cual es inicialmente consumido (fotosíntesis) o remineralizado (respiración bacteriana o reacciones diagenéticas) y una variable importante para modelos paleoceanográficos (ver ejemplos, en Delaney and Filippeli, 1994; Van Cappellen and Ingall, 1994, 1996). También es importante entender que la relación C a P nos da un mejor entendimiento de los cambios en el clima global en escalas de tiempo geológico. Datos sedimentarios publicados previamente para esta proporción presentan un amplio rango de valores: para sedimentos óxicos de 200 y 400 a 4000 para anóxicos (Williams et al., 1971; Ramirez and Rose, 1992; Van Cappellen and Ingall, 1996, respectivamente), teniendo en cuenta que la proporción Redfield para $(C:P)_{org}$ es actualmente de 106. Este rango de valores para $(C:P)_{org}$ sugiere que el P_{org} es regenerado preferencialmente en relación al C_{org} durante el proceso

de diagénesis primaria de materia orgánica, o que la cantidad de C_{org} llegando a los sedimentos son sustancialmente mayores que las del P_{org} .

Especial atención se debe dar al hecho de que la proporción $(C:P)_{org}$ cambia con cambios en el ambiente. Filipek and Owen (1981) estudiaron los sedimentos de la plataforma continental exterior del Golfo de México. En sus resultados encuentran que la estación más somera (32 metros de profundidad) de tres estaciones muestreadas, exhiben sedimentos con promedio de 190 en $(C:P)_{org}$, mientras en la estación más profunda (112 metros de profundidad), la proporción $(C:P)_{org}$ fue encontrada con valores promedio de 253. Concluyendo que la proporción incrementa no únicamente con la profundidad en la columna de sedimentos (sedimentos más viejos) si no también con la distancia desde la costa, debido posiblemente a una reducción en la cantidad de materia orgánica y que las plataformas continentales aparentemente pueden ser sumideros para el P proveniente de la erosión continental.

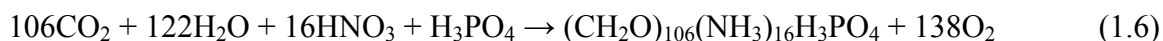
En términos del registro sedimentario, se encontró valores de 150 para el $(C:P)_{org}$ promedio en plataformas bioturbadas, sin embargo, para pendientes laminadas fue de 3900 (Ingall and Jahnke, 1994). Estos tipos de sedimentos presentan características fundamentalmente diferentes que hacen que sea difícil separar los procesos diagenéticos de otros procesos físicos y químicos tales como, pero no limitado a: la tasa de sedimentación, transporte de materia orgánica terrestre a través de ríos o escorrentía, el efecto del tamaño del grano en los sedimentos, bioturbación/bioirrigación e influencias antropogénicas. En sedimentos que están pobres orgánicamente, se ha sugerido que la materia orgánica refractaria, típicamente de necromasa bacteriana, puede ser la fuente de valores muy bajos de $(C:P)_{org}$ (Burdige, 2006). Colman et al. (1997) enfatiza la necesidad de conducir estudios de $(C:P)_{org}$ en sedimentos modernos que son espacialmente uniformes con relación a la acumulación y la composición de materia orgánica

llegando a la interface sedimento-agua. Además, durante la diagénesis temprana del P_{org} y C_{org} no reaccionan al mismo grado a concentraciones variantes de oxígeno (Ingall and Jahnke, 1994).

1.7 Estudios paleoceanográficos anteriores del fósforo

Como ya se ha discutido previamente, los ciclos de C, P, Fe y S están acoplados cerradamente en el océano y la atmosfera. También se ha determinado que estos elementos están acoplados a la evolución de una atmosfera oxigenada. Holland (1973) fue el primero en describir (en escalas de tiempo geológico) el entierro y la meteorización oxidativa de la MO y la Pirita como los controles principales sobre la masa de oxígeno (O_2) en la atmosfera. Estudios paleoceanográficos de la composición isotópica del agua de mar, a través del tiempo geológico, se han usado para trazar la unión entre estos ciclos geoquímicos. Es ampliamente aceptado que el proceso de fotosíntesis produce C_{org} empobrecido en el isotopo pesado del ^{13}C en relación a su fuente inorgánica. La reduction del sulfato y la posterior formación de Pirita biogénica resulta en Pirita agotada en ^{34}S en relación a la fuente de S (Petsch and Berner, 1998). Por lo tanto, los estudios de sedimentos marinos pueden rastrear el C y S a través de sus reservorios oxidados y reducidos, permitiendo hipotetizar la cantidad de O_2 formado en el agua de mar. Van Cappellen and Ingall (1996) presentaron un modelo en el cual se sugería la producción primaria limitada por P como un mecanismo estabilizador en las variaciones de la presión parcial del O_2 . Entonces, en escalas de tiempo geológico, se puede hipotetizar que los nutrientes que regulan la producción primaria (P, nitrógeno inorgánico, silicato, Fe) también juegan un papel en el ciclo de O_2 . El grado de entierro del P es en parte una función del contenido de oxígeno en la columna de agua. Una columna de agua óxica causará probablemente que el P adsorba a los oxihidróxidos de Fe (los cuales se hundirán) y, dependiendo de la tasa de sedimentación, puedan ser rápidamente enterrados en los sedimentos. Por lo tanto, el ortofosfato (PO_4^{3-}) se extrae de la columna de agua

y queda atrapado en los sedimentos óxicos hasta que condiciones anóxicas permitan la liberación de P desde los oxihidróxidos de Fe y su difusión de regreso a la columna de agua. La relación de limitación de ortofosfatos y la producción de O₂ pueden ser fácilmente demostradas usando la ecuación para la producción de MO, también conocida como la ecuación fotosintética:



el O₂ es un subproducto de la producción de la material orgánico y por lo tanto, cuando los nutrientes necesarios para la producción de MO son limitantes, disminuye la generación de MO y O₂. En consecuencia, cuando el P es retenido en los sedimentos, en lugar de ser liberado a la columna de agua, la producción de O₂ también es afectada.

Wallmann (2003) propone que el ciclo del P marino puede ser sensible a fluctuaciones del nivel del mar durante ciclos glacial-interglacial. Como los glaciares se derriten, el nivel del mar incrementa y una vez quedan expuestos los sedimentos del margen continental (el mínimo de la última glaciación) a procesos erosivos se produce probablemente, la liberación de especies reactivas del P a la columna de agua que posteriormente pueden dar lugar a un incremento en la producción primaria. Wallmann (2003) también concluyó que durante periodos de incremento del nivel del mar, la retención de P reactivo (P que es disponible para reacciones biológicas y químicas) se concentró en las pendientes continentales. Tsandev et al. (2008) crearon un modelo para explicar la sensibilidad del ciclo del P marino a condiciones relacionadas con el clima que están directamente relacionadas con los ciclos glacial-interglacial, lo que confirma los vínculos del los procesos geoquímicos y fisioquímicos, así como la importancia del P en la evolución de una atmósfera oxigenada. Slomp and Van Cappellen, también usan un modelo, determinando la sensibilidad del P enterrado a la desaceleración de la circulación termohalina global. Por

ejemplo, estos autores muestran que hay una redistribución del P reactivo enterrado, desde las zonas distal y proximal en los océanos presentes hoy en día, al océano abierto durante periodos de una menor circulación termohalina global. Estos resultados fueron obtenidos usando un modelo de cuatro cajas (la zona proximal, la zona distal, la superficie del océano, y el fondo del océano). Slomp and Van Cappellen también determinaron en este estudio, que la desaceleración en la circulación termohalina, y la posterior reducción en la ventilación del fondo del océano y la acumulación de aguas de fondo anóxicas, coinciden con la formación de enormes cantidades de fosforita.

1.8 Selección del sitio de estudio

Para entender completamente la hipótesis fundamental de este trabajo, un debate de las razones para la selección de este sitio de estudio en particular deben ser abordados. Un análisis más detallado de todos los aspectos de este estudio pueden ser encontrados en el siguiente capítulo. A diferencia de muchos otros estudios, la hipótesis de este trabajo podría no ser necesariamente transferible a otros ambientes, debido a que hay pocos ambientes similares a las zonas de evaporación de sal que ocurren naturalmente. Además, como se sugirió en la anterior discusión (sección 1.6) de un amplio rango de valores reportados de $(C:P)_{org}$, los sedimentos uniformes (las mismas tasas de acreción y composición) ofrecen la oportunidad de estudiar estos valores en las condiciones que existen en ausencia de perturbaciones externas. Por estas razones (entre otras que son discutidas a continuación) se le ha dado mucho crédito en el diseño de esta investigación a la uniformidad de los sedimentos estudiados. El sitio de estudio presenta una oportunidad única para estudiar los sedimentos relativamente uniformes en un ambiente bastante bien controlado. El sitio de estudio en Guerrero Negro (GN), en estanques de evaporación en Baja California Sur (México) (estanques donde la concentración de salmuera se lleva a cabo, y

no en áreas de cristalización donde la sal precipita) permite una única mirada a un ecosistema relativamente separado que tiene siete características generales, que hacen de este sitio un área de estudio única: (1) no hay entradas importantes de agua dulce provenientes de ríos o lluvias, (2) los estanques se construyen sobre el nivel del mar, por lo que es despreciable, si es el caso, la filtración de aguas subterráneas desde el manto freático, (3) los sedimentos son relativamente homogéneos entre los diferentes estanques (antes de la precipitación mineral) (4) no hay bioturbación o bioirrigación de los sedimentos en estanques de evaporación de altísima salinidad debido a la incapacidad de los organismos para soportar estas altas salinidades y la anoxia de los sedimentos, (5) hay una mínima influencia antropogénica debido al hecho de que el sitio es rigurosamente restringido al uso público (y acceso) y es enteramente situado en la Reserva de la Biosfera de Vizcaino, (6) hay poca vegetación terrestre en el desierto circundante, y (7) la profundidad de la columna de agua es relativamente constante dentro de los estanques y entre ellos. GN es una oportunidad única que se presenta para estudiar un ambiente con una columna de agua completamente oxigenada y productiva biológicamente, e igualmente los sedimentos sulfurosos anóxicos cerca de, o en la interfaz agua sedimentos.

1.9 Hipótesis

Los estanques de evaporación de GN presentan las siguientes características: (1) condiciones relativamente uniformes en relación a la depositación sedimentaria y la profundidad del agua, (2) la carencia de fuentes antropogénicas importantes, fluvial y terrestre, y (3) los sedimentos de muchos de los estanques son anóxicos completamente (y carentes perturbaciones de bioirrigación/bioturbación) Sin embargo, hay pocos estanques (con muy bajas salinidades) que tienen aproximadamente una capa de 2.5 cm de sedimentos óxicos. Estas características implican que los procesos que definen el $(C:P)_{org}$, la liberación o retención de P en los

sedimentos y la geoquímica del C y S van a ser controlados por procesos puramente diagenéticos. En la ausencia de fuentes antropogénicas importantes y con procesos similares de enterramiento (como los que están presentes en los estanques de evaporación de GN), solo los procesos diagenéticos determinarán la proporción de P asociado a la MO que se conserva, lo que se remineraliza, y lo que es transformado a otras fases minerales.

CAPITULO 2: DESCRIPCIÓN DEL SITIO DE ESTUDIO Y METODOS

2.1 Sitio de estudio

2.1.1 Guerrero Negro, Baja California Sur

La ciudad de Guerrero Negro (GN), situado junto al área de cristalización de las salinas (Figura 2.1), tiene una población de aproximadamente 10,000 habitantes. Esta localizado aproximadamente en el paralelo 28° Norte (la frontera entre los estados de Baja California y Baja California Sur) sobre la península de Baja California, México (Figura 2.1). El área de evaporación de sal en GN consiste de una serie de estanques poco profundos de varios kilómetros de ancho, específicamente diseñados y construidos para permitir que el agua fluya de estanque a estanque, permitiendo la concentrando de sal por evaporación (áreas de evaporación; Figura 2.1) en el agua hasta que la concentración es lo suficientemente alta para que se produzca la precipitación de sal marina (áreas de cristalización; Figura 2.1). En GN, la evaporación del agua de mar es debida a los viento con una velocidad promedio de 18 km h^{-1} aproximadamente (Des Marais, 1995). Las áreas de evaporación, cristalización y la Laguna de Ojo de Liebre (LOL), se encuentran ubicadas dentro de la Reserva de la Biosfera de Vizcaíno.

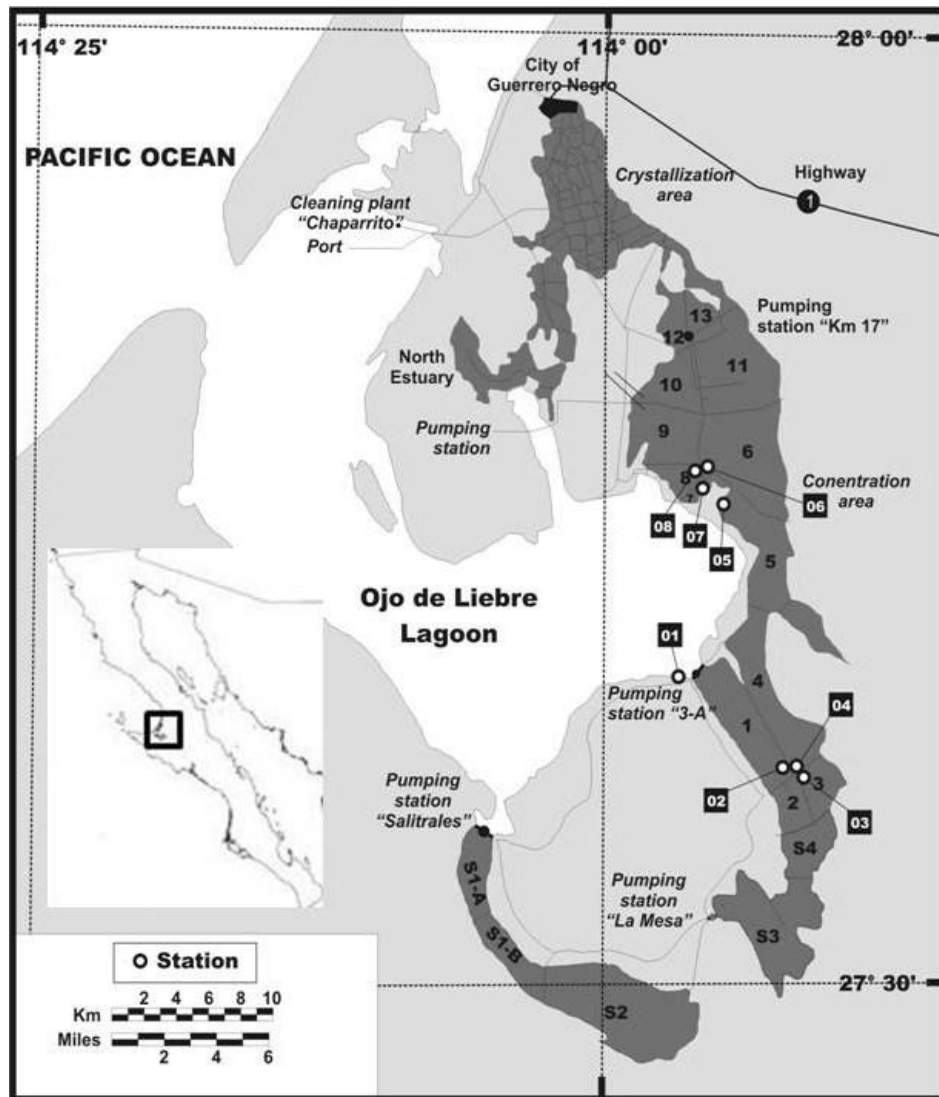


Figura 2.1. Mapa del área de estudio en la península de Baja California, México (mapa insertado), mostrando las áreas de evaporación y cristalización, la Laguna de Ojo de Liebre y la ciudad de Guerrero Negro. Los círculos blancos con el texto correspondiente indican la los sitios en los que se extrajeron los núcleos de sedimentos y la colecta de las muestras de agua. Los estanques de evaporación son numerados en negro desde el 1 al 13 (y S1-A, S1-B, y S2, S3, y S4, que son independientes de los estanques principales 1 al 13, no son considerados en este estudio). Los estanques de cristalización se encuentran al norte de los estanques de evaporación y no son enumerados.

Los estanques de evaporación (donde se concentra el agua de mar), son anchos (y de diferentes tamaños y cubren un área aproximada de 251 km²) y de poca profundidad, aproximadamente de 1 m. Las áreas de cristalización (donde la sal marina precipita y es colectada) abarcan aproximadamente otros 30 km², para un área total de la zona de evaporación

de 281 km². Los estanques fueron contruidos varios metros sobre el nivel del mar y separados por diques. El agua fluye desde estanque a estanque a través de abertura estrecha en el dique. En algunos casos, los diques se han quebrado abriendo grandes espacios que esencialmente, unen algunos estanques de evaporación. Casos que se pueden ver en los estanques 2, 3 y 8, 9. Por lo tanto, en este trabajo, se podría considerar a estos sitios como un estanque ya que suponemos que la geoquímica de la columna de agua y los sedimentos subyacentes deberían ser relativamente similares. El agua fluye secuencialmente, empezando desde la LOL y hacia el interior del estanque 1, donde el agua luego viaja a estanques de alta numeración y finalmente a áreas de cristalización. El agua se bombea al estanque 1 desde la LOL con un máximo de 12 bombas grandes (el nivel del agua es controlado por el número de bombas en funcionamiento en un tiempo dado). Para poder regular la cantidad de agua en los estanques de evaporación, no se pueden utilizar todas las bombas al mismo tiempo. En los estanques 9 y superiores, formaciones minerales (principalmente de yeso: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) sobre la superficie del sedimento compromete la extracción razonable de los núcleos de sedimentos.

2.1.2 Exportadora de Sal, S.A.

El sitio de evaporación de sal hecho por el hombre en Guerrero Negro ha estado en operación desde 1954 y, aparte del ecoturismo y la pesca con caña, es la única industria dentro de la Reserva. La Exportadora de Sal, S.A. (ESSA) fue construida en a región debido a la evaporación de sal que se produce de forma natural en esta lugar. El sitio de evaporación fue específicamente construido sobre el nivel del mar para evitar la entrada por escorrentía de aguas subterráneas a los estanques de evaporación y así la dilución de la salmuera, lo que reduce el proceso de evaporación (Des Marais et al., 1992). En la actualidad, ESSA produce más de 7

millones de toneladas de sal anualmente, contrata estudios ambientales, y apoya a toda una comunidad que existe alrededor de esta compañía.

2.1.3 Condiciones climáticas, florales, y de fauna

La región es árida, con una precipitación promedio entre 15 y 120 mm año⁻¹, sin embargo esta acumulación puede ser muy alta en algunos años. Des Marais (1995) reporta para el área condiciones climáticas generales en promedio a través del año con vientos predominantes desde el oeste, noroeste, con una velocidad promedio de aproximadamente 18 km h⁻¹ sostenidos durante el día, y temperaturas diarias del aire en un rango desde 20 a 32 °C durante el verano, mientras en invierno alcanzan registros de 8 a 24 °C.

Mediante una observación visual del desierto circundante, se pueden encontrar plantas de marisma. Hay canales de marea que circulan a lo largo de varios estanques de evaporación, aunque no parecen afectar los estanques, están claramente hundidos en comparación a los estanques de evaporación. Estos canales sostienen comunidades microbianas, peces, invertebrados y pastos de mediana altura. Cerca de las orillas de la LOL, plantas pequeñas como arboles y arbustos de mediano tamaño crecen así como los pastos. Hay varias especies de animales que con frecuencia se pueden ver recorriendo el área, incluyendo liebres, coyotes, berrendo de Baja California, y 95 especies diferentes de aves (Carmona and Danemann, 1998). La LOL es una bahía costera típica para la región, con varias especies de peces e invertebrados intersticiales. Es el lugar de crianza de la ballena gris, a pesar de registrar salinidades de 47, más alta que la salinidad típica del océano. El estanque 1, el cual tiene una salinidad de 50, acoge a una variedad de peces, pastos marinos, macroalgas, organismos intersticiales (incluyendo varios tipos de almejas y vieiras), organismos que habitan el fondo (como cangrejos) y una variedad de especies planctónicas (fíto y zooplancton). Los estanques 3 al 8 sostienen comunidades de

tapetes microbianos en varios grados de desarrollo así como algunas especies de fito y zooplancton, encontrándose en el sitio 5 los tapetes más desarrollados y extensos (Des Marais et al., 1992). Estas comunidades consisten de una amplia variedad de microorganismos como cianobacterias y diatomeas unicelulares (Des Marais, 1995). Los estanques de evaporación con muy alta salinidad (9 a 13), sin embargo, no sostienen una amplia variedad de microorganismos.

2.1.4 Tapetes microbianos de Guerrero Negro

Los tapetes microbianos de GN han sido objeto de varios estudios (ver Palmisano et al., 1989; Des Marais et al., 1992; Des Marais, 1995). Estas comunidades submareales son un conjunto de reuniones macroscópicas estructuralmente coherentes de organismos microbianos que forman una comunidad bien definida (tapete) sobre la superficie del sedimento (Des Marais, 1995). En los estanques de evaporación de GN, los tapetes se encuentran en los sitios 3 a 8, con salinidades en un rango de 80 a 125. Los tapetes más desarrollados (más gruesos, con un alto grado de estratificación) son ubicados en el estanque 5 (Des Marais et al., 1992), donde la salinidad es de 105 aproximadamente. En este sitio se ha encontrado que los tapetes aumentan en tamaño a una tasa de $\approx 0.45 \text{ cm año}^{-1}$, y son compuestos de varias especies de diatomeas, cianobacterias y bacterias no-fotosintéticas (Des Marais et al., 1992). Estas comunidades son de gran interés debido a su utilidad para el estudio de las antiguas comunidades marinas. D'Amelio et al. (1989) sugiere que la importancia de estos tapetes microbianos reside en su habilidad de servir como proxy de estromatolitos del Precámbrico. Muchos tipos de comunidades microbianas bentónicas producen estromatolitos laminados, la forma mas abundante de fósiles (Walter, 1976). D'Amelio et al. (1989) también reporta que aproximadamente 100 km^2 de los estanques de evaporación (40% del área total combinada) son conocidos por ser habitadas por comunidades tapetes.

Desde que las comunidades microbianas que existen en GN pueden ofrecer indicios de la evolución biológica de hoy en día, es también aceptable asumir que los sitios de evaporación de sal en GN pueden también servir como un proxy para los ambientes costeros durante el pasado geológico. Por ejemplo, es conocido que durante el Pérmico el área global de las zonas de evaporación de sal fue muy grande (Ziegler et al., 2003) y, de acuerdo a Hay et al. (2006), la salinidad del océano fue aproximadamente 44 a 48. Estos factores sugieren que los sitios de evaporación de sal en GN pueden servir como un modelo para ambientes del pasado.

2.2 Preparación de materiales

Todos los materiales usados para almacenar o analizar las muestras en este trabajo, aún los nuevos, fueron limpiados con ácido. Las botellas que no eran nuevas fueron lavadas con jabón libre de fosfatos, colocados en un baño ácido de HCl a 1 N por lo menos tres días, enjuagados con agua destilada tres veces, y finalmente enjuagados una vez con agua desionizada ($18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$). Los tubos de acrílico usados para colectar las muestras de sedimento fueron enjuagados con agua del estanque, del que se colectó el núcleo, antes de insertarlo en el sedimento. Las cuchillas plásticas usadas para seccionar el núcleo fueron lavadas también con agua de los estanques. Toda la cristalería fue lavada con ácido y enjuagada con agua destilada en cada uso. Botellas de Teflon® fueron usadas para preparar y almacenar todas las soluciones químicas del trabajo.

2.3 Recolecta de la muestra

Se recolectaron ocho núcleos de sedimento de la LOL, con un rango de 16 a 24 cm de profundidad, y siete de los estanques del 1 al 8, todos dentro de los estanques de evaporación de la salina de GN, junto con muestras de la columna de agua (Figura 2.1) en abril de 2007. No se recolectaron núcleos de los estanques de muy elevada salinidad (9 al 13) debido a la formación

de una capa delgada de yeso en la parte superior de los sedimentos. En algunos casos, donde los diques que separan los estanques se quebraron, los estanques conectados fueron considerados como un estanque; en consecuencia, el número de sitios no necesariamente corresponde al número de estanques (Tabla 2.1).

Tabla 2.1. Características biológicas y químicas seleccionadas de la columna de agua y los sedimentos de cada uno de los sitios muestreados en Guerrero Negro. LOL = Laguna Ojo de Liebre.

Sitio	Características generales de la columna del agua y sedimentos	Salinidad (psu)
1 (LOL)	Fauna intersticial, organismos bénticos, pastos marinos, peces, zooplancton	47
2 (fosa 1)	Fauna intersticial, organismos bénticos, pastos marinos, peces, zooplancton	50
3 (fosas 2 & 3)	Capa gelatinosa microbiana sobre los sedimentos, zooplancton	80
4 (fosa 4)	Tapetes microbianos, zooplancton	90
5 (fosa 5)	Tapetes microbianos gruesos y bien desarrollados, minerales de yeso pequeños	105
6 (fosa 6)	Tapetes microbianos, minerales de yeso grandes	115
7 (fosa 7)	Tapetes microbianos pobremente formados, minerales de yeso grandes	120
8 (fosas 8 & 9)	Tapetes microbianos pobremente formados, minerales de yeso grandes	125

Los núcleos fueron recolectados manualmente por un buzo usando un tubo acrílico con 7.5 cm de diámetro interno a una distancia de 5 m de la pared de los diques. Fueron seccionados en el campo usando una bomba de pistón hidráulica para sacar el núcleo del tubo en incrementos precisos de 1 cm. Las muestras de sedimento fueron cortadas con una cuchilla plástica, homogeneizándolas y luego, almacenadas en tubos de centrifuga de 50 ml. Los tubos fueron tapados y sellados con cinta aislante y colocados en hielo dentro de una hielera, mientras el trabajo de campo continuó. Los tubos fueron almacenados en una posición vertical (hasta ser congelados en un refrigerador a -20°C) con el fin de reducir el área superficial de los sedimentos

que podrían potencialmente entrar en contacto con el oxígeno en el aire del espacio superior del tubo (cabecera). Algo de oxidación de los sedimentos se produce en los bordes y en la parte superior de los tubos, aunque mínima, con el centro de la muestra aún anóxica. Cualquier parte del núcleo en el que el tapete microbiano vivía fue descartado. Esto, debido al propósito del estudio en donde se examina solamente las reacciones diagenéticas que toman lugar después de que una partícula se ha enterrado y evitar cualquier influencia directa de los organismos del tapete microbiano.

Las muestras de Clorofila-a (Chl. *a*) y nutrientes inorgánicos disueltos (fosfatos y nitratos) obtenidas de la columna de agua, fueron tomadas y filtradas usando una jeringa de 100 ml con un portafiltro sosteniendo un filtro de combustión Whatman GF/F de 2.4 cm de diámetro y un tamaño de poro de 0.7 μm . Entre el uso de la jeringa de filtrado, la jeringa y el portafiltro fueron enjuagados con agua desionizada. Las muestras fueron colectadas justo debajo de la superficie del agua, a 5 m de la pared de los diques (la misma distancia usada para colectar los núcleos de sedimento). Las muestras de agua fueron colectadas antes de las muestras de sedimento para evitar cualquier sedimento que pueda haberse movido hacia la columna de agua de entrar en las muestras de agua. El volumen del agua filtrada varía en relación al estanque de evaporación, debido a diferencias en la densidad del agua. Cuando fue imposible forzar el volumen de agua a pasar a través del filtro, el volumen filtrado fue registrado y el filtro fue almacenado en papel aluminio, colocado en hielo en una hielera mientras se realizó el trabajo de campo, y congelado varias horas después. Estos filtros fueron posteriormente analizados para Chl. *a*. Los estanques con muy elevada salinidad (9 al 13) eran demasiado densos para tomar muestras de agua filtrada. Las muestras de nutrientes fueron inmediatamente congelados en nitrógeno líquido, para mantener la integridad de las muestras antes de que fueran analizadas.

2.4 Análisis de las muestras

Los análisis estadísticos de todos los datos colectados fueron obtenidos usando los programas de Excel® y SigmaStat®. Los límites de detección y precisión (donde aplica) para varios análisis son dados en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Límites de detección y precisión calculados para varios métodos empleados en este estudio. P_{o+a} = P asociado a óxidos de metal y P absorbidos; P_{auth} = P asociado a minerales autógenos; P_{det} = P detrítico P; P_{org} = P orgánico; LOI = pérdida de ignición; AVS = ácidos volátiles de sulfuro; na = no disponibles; la precisión para LOI es reportada en Macias-Zamora et al. (2007). *Los valores de precisión calculados específicamente para las cuatro fracciones del P y para la pérdida de ignición (LOI).

Parámetro	Unidad	Límite de Detección	Precisión o Porcentaje de Recuperación (%)
P_{o+a}	$\mu\text{mol g}^{-1}$	0.0076	6.3*
P_{auth}	$\mu\text{mol g}^{-1}$	0.058	3.8*
P_{det}	$\mu\text{mol g}^{-1}$	0.0026	6.8*
P_{org}	$\mu\text{mol g}^{-1}$	0.0097	6.9*
LOI	Na	na	4.9*
AVS	$\mu\text{mol g}^{-1}$	0.12	Na
Fe Ditionito (Fe_{dit})	$\mu\text{mol g}^{-1}$	0.14	Na
Fe Oxalato (Fe_{ox})	$\mu\text{mol g}^{-1}$	0.33	Na
Fe pirita (Fe_{pyrite})	$\mu\text{mol g}^{-1}$	0.0055	Na
Fe-HCl (Fe_{HCl})	$\mu\text{mol g}^{-1}$	0.013	na
Al total	$\mu\text{mol g}^{-1}$	1.5	95 ± 5.3
Fe total	$\mu\text{mol g}^{-1}$	0.11	99 ± 7.9
Óxidos de Mn (Mn-oxides)	$\mu\text{mol g}^{-1}$	0.095	na
Nitratos (NO_3^-)	μM	0.050	111 ± 8.0
Fosfatos (PO_4^{3-})	μM	0.060	106 ± 7.0
Amonio (NH_4^+)	μM	0.11	na
Silicatos (SiO_4)	μM	0.18	101 ± 1.0
Clorofila <i>a</i> (Chl. <i>a</i>)	mg m^3	0.072	na

En beneficio de la discusión, el método de extracción secuencial del P es descrito primero; sin embargo, los ácidos volátiles de sulfuro (AVS) fueron los primeros parámetros

analizados debido a su sensibilidad a oxidarse. Para entender completamente los cálculos para AVS, la determinación del porcentaje de humedad en las muestras es discutida antes de los AVS, aunque esto fue llevado a cabo después del análisis de los AVS. El resto de los análisis son discutidos sin ningún orden en particular.

2.4.1 Extracción secuencial del Fosforo y CDB-MAGIC

Ruttenberg (1992) afirmó que para entender el entierro, diagénesis y el tiempo de residencia del P en los sedimentos marinos, es necesario separar las diferentes fases geoquímicas. Froelich et al. (1982) utilizó la separación de fracciones sedimentarias en función del tamaño del grano y luego midieron el P total en cada una de las fracción. Ahora se piensa que este método es poco fiable debido a que las diferentes fases pueden ser identificadas incorrectamente o no identificadas completamente. Más tarde, esto fue confirmado por Ruttenberg y Berner (1993) quienes encuentran que el tamaño del grano de los sedimentos pueden aumentar las reacciones de adsorción: la fracción de arcilla con una ligera carga negativa atrae partículas con carga positiva. Por lo tanto, el P asociado a óxihidroxidos metálicos y/o el P absorbido en las arcillas serán asociadas altamente con la fracción de tamaño de grano más pequeño ($\leq 62.5 \mu\text{m}$). Froelich et al. (1988) emplearon otro método en el cual el agua intersticial extraída desde las muestras de sedimentos fue analizada para concentración de fosfato disuelto (PO_4^{3-}), hierro (Fe), manganeso (Mn) y fluoruro (F^-), junto con la fase solida de C_{org} . Con estos datos, los autores fueron capaces de aproximar indirectamente las concentraciones del P en las diferentes fases.

El primer método de extracción secuencial del fósforo (SEDEX), aceptado y conocido ampliamente, fue desarrollado por Ruttenberg (1992). Después, Anderson y Delaney (2000) modificaron el método y redujeron el número de pasos, de cinco a cuatro. El método original

SEDEX de Ruttenberg (1992) requiere un total de 64 horas de digestión y 5 diferentes etapas de extracción. Para reducir el tiempo de digestión, Anderson y Delaney (2000) combinaron las primeras dos etapas de extracción en una, la cual extrae ambas fases. La combinación de estas dos etapas se basa en el supuesto de que la mayoría de los fosfatos adsorbidos son por oxihidróxidos metálicos (Al, Fe y Mn). La primera extracción de Ruttenberg para “P intercambiable o adsorbido libremente” consiste de dos pasos, dos horas de digestión con 1 M de cloruro de magnesio (MgCl_2) con un pH 8 (MgCl_2 es usado para remover cualquier P adsorbido superficialmente o readsorbido), y el segundo, dos horas de enjuague con agua desionizada. La segunda extracción de Ruttenberg requiere 8 h de digestión con 0.14 M de ditionita de citrato bicarbonato (CDB), después dos horas de digestión con MgCl_2 y finalmente, unas dos horas de enjuague con agua desionizada. La combinación de las dos etapas en solo un paso de extracción, la cual involucra seis horas de digestión con 0.033 M CDB, unas dos horas de digestión con 1 M MgCl_2 y, finalmente unas dos horas de enjuague con agua desionizada. La concentración de CDB fue reducida a la concentración usada en el experimento por Anderson and Delaney (2000), en la que determinaron que con esta nueva concentración, todos los oxihidróxidos de Fe son reducidos y no es necesaria una concentración muy alta de CDB. Una ventaja adicional con la reducción en la concentración de CBD es la disminución en el ruido analítico de fondo. Otro cambio, fue una reducción en el tiempo del MgCl_2 y los enjuagues con agua, de dos horas cada uno a una hora en la extracción de la fase autógena. Esto permite que la digestión para detritos pueda ser empezada el mismo día, al momento de finalizar la extracción autógena. La extracción final para P orgánicos fue aumentada de 16 a 24 horas. En general, el tiempo total para la digestión fue reducido de 64 a 58 horas. Esta estimación no toma en cuenta el tiempo que se necesita para pesar la muestra, adicionar los reactantes durante cada extracción, o el tiempo

que se necesita para centrifugar o decantar las muestras en cada una de las extracciones. Aproximadamente, para los resultados presentados aquí, el tiempo necesario para completar el método entero de extracción secuencial para un conjunto de muestras representa 5 días de trabajo continuo.

Debido a las anteriores ventajas en la revisión del procedimiento original SEDEX, para este estudio se usó el método desarrollado por Anderson y Delaney (2000), para determinar la concentración de cuatro reactivos definidos operacionalmente y las fracciones no-reactivas del P en los sedimentos (Figura 2.2): P-óxido + adsorbido (P_{o+a}), apatita autógena (P_{auth}), P detrítico (P_{det}) y el orgánico (P_{org}). Brevemente, en el método de extracción de aproximadamente 0.5 g de peso seco de las muestras de sedimento, fueron sometidas al siguiente procedimiento (todas las digestiones fueron hechas a temperatura ambiente): para obtener la fracción de P_{o+a} , las muestras fueron digeridas por seis horas con 10 ml de un reactivo mezclado (solución de CDB) preparada con 64.70 g de citrato de Na, 84.01 g de bicarbonato de Na y 24.37 g de ditionita de Na, todos ellos disueltos en 1 L de agua a un pH = 7.6 (ajustado con ácido clorhídrico). Luego, la digestión continúa por dos horas más, con la adición a la muestra de 10 ml de 1 M $MgCl_2$ a pH = 8 y finalmente con 10 ml de agua destilada por otras dos horas.

Para la fracción de P_{auth} , el residuo de la extracción anterior fue digerido por dos horas con 10 ml de 1 M de acetato sódico, amortiguado a pH= 4 con ácido acético, seguido por dos digestiones consecutivas con 10 ml de 1 M $MgCl_2$ (una y dos horas, consecutivamente). Finalmente, el residuo fue doblemente digerido (dos horas cada uno) con 10 ml de agua destilada.

La fracción de P_{det} fue digerida por 16 horas con la adición de 13 ml de 1 N de ácido clorhídrico (HCl) al residuo de la extracción anterior (a la izquierda en la Figura 2.2), el cual no se digirió con agua destilada.

Para la fracción del P_{org} , 1 ml de nitrato de magnesio (50% w/v) fue adicionado al residuo de la extracción previa y luego las muestras fueron secadas a 80 °C, hasta que toda la humedad fuera eliminada. Las muestras fueron luego quemadas en un horno a 450 °C (Fisher Scientific Isotemp Programmable Muffle Furnace) por cuatro horas, seguido por una digestión con 13 ml de 1 N de HCl por 24 horas, sin digerirlo con agua destilada.

Durante las diferentes digestiones, las muestras fueron colocadas en un agitador para mantener los sedimentos en constante movimiento. Entre cada etapa de las extracciones, las muestras fueron centrifugadas y decantadas antes de adicionar el siguiente reactivo. Los volúmenes finales desde la primera a la cuarta fracción fueron aproximadamente de 30, 40, 13, y 13 ml, respectivamente. Después de que cada extracción fue completada, la alícuota fue filtrada usando una jeringa de 100 ml con un portafiltro sosteniendo un filtro de combustión Whatman GF/F de 2.4 cm de diámetro y un tamaño de poro de 0.7 μm (combustible a 400 °C). Un nuevo filtro fue usado para cada muestra (para prevenir contaminación) y la jeringa con el portafiltro fueron enjuagados con agua desionizada entre muestras.

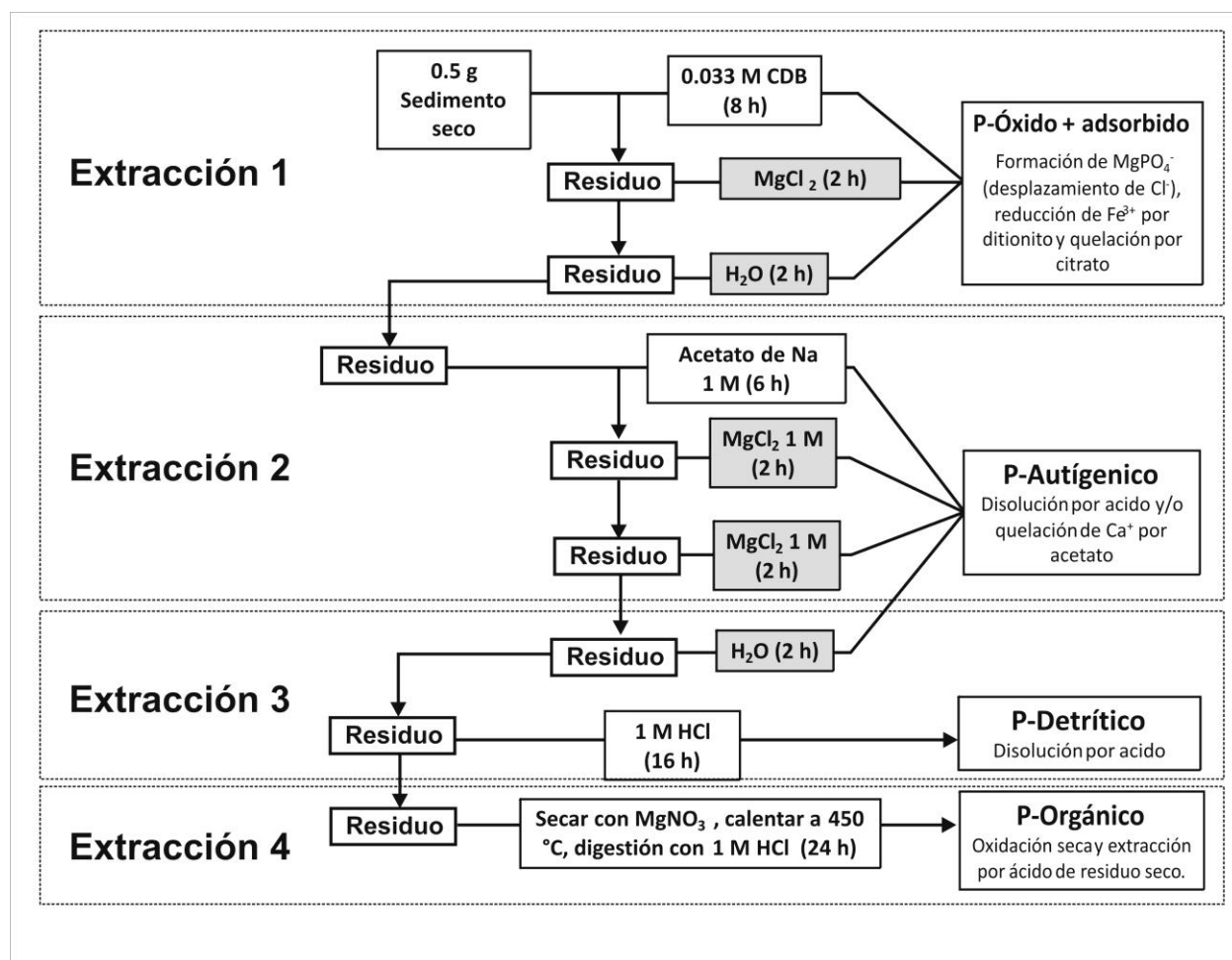


Figura 2.2. Diagrama de flujo para la extracción secuencial del P (Ruttenberg, 1992, modificado por Anderson and Delaney, 2000). Después de cada adición del reactivo o del agua, la muestra fue centrifugada, decantada y el sobrenadante almacenado. Estas acciones no son presentadas en el diagrama debido a que son numerosos pasos. Las cajas grises representan enjuagues.

Muestras de las etapas de extracción dos a la cuatro (Figura 2.2) fueron analizadas para el P usando el método de azul de molibdato de Pearson et al. (1984) y técnicas estándar de adición. Los reactivos se dejaron reaccionar con las muestras durante dos horas antes de ser analizados por colorimetría en un espectrofotómetro UV-Visible Cary 50 a una longitud de onda de 885 nm usando una celda de 1 cm. Los límites de detección para las etapas de extracción dos a la cuatro fueron 0.058, 0.0026, y 0.0097 $\mu mol g^{-1}$, respectivamente (Tabla 2.2). El porcentaje de recuperación no fue calculado para ninguna de las fracciones del P, ya que el material de

referencia certificado (CRM) no esta actualmente disponible para las fracciones sedimentarias del P.

La primera solución, extraída con CDB (Figura 2.2) fue sujeta a una etapa de preparación adicional con el método CDB-MAGIC (ditiocionita de citrato bicarbonato - coprecipitación inducida de magnesio) (Figura 2.3), desarrollado por Huerta-Diaz et al. (2005). El problema con este extracto es que la solución de extracción CDB interfiere con el reactivo mezclado con azul de molibdato, haciéndolo ineficaz en la medición del P. En el método CDB-MAGIC de Huerta-Diaz et al. (2005), 15 ml de la solución inicial de la fracción CDB fueron tratados con 0.75 ml de 10 M NaOH, el cual es usado para formar un precipitado blanco de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ parecido a gel, que luego es adicionado con el MgCl_2 durante el procedimiento de extracción SEDEX modificado. El P en la solución es coprecipitado con el $\text{Mg}(\text{OH})_2$, dejando en el sobrenadante la solución de CDB que interfiere, y luego por centrifugación se separa del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y luego se descarta. El precipitado fue luego re-disuelto con 15 ml al 10% de NH_4OH y precipitado nuevamente un total de dos veces. Finalmente el precipitado parecido a gel fue re-disuelto con 5 ml al 10% de HCl con la ayuda de mezclador vortex. Esta solución fue almacenada a una temperatura ambiente hasta que se analizó para el P, usando una versión modificada del método fosfomolibdico (y una técnica estándar de adición), por no más de 24 horas. Se permitió por dos horas el desarrollo de un color azul y luego las muestras fueron analizadas por colorimetría en un espectrofotómetro UV-Vis Cary 50 a 885 nm. Una celda de 10 cm fue usada esta vez debido a que esta fracción ocurre típicamente en muy bajas concentraciones (Anderson and Delaney, 2000). Los límites de detección para esta fracción fueron de $0.0076 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Tabla 2.2).

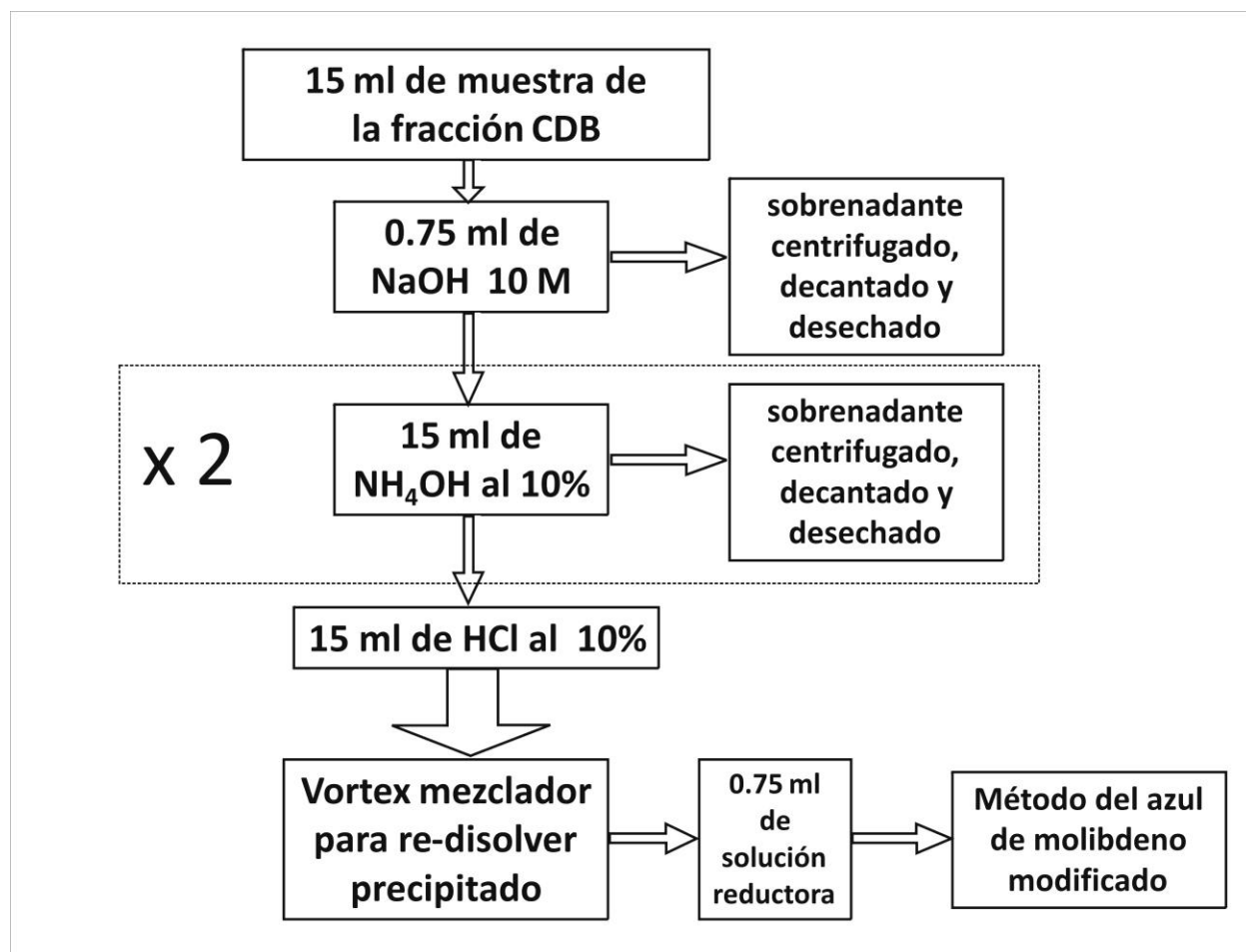


Figura 2.3. Diagrama de flujo para el tratamiento CDB-MAGIC (Huerta-Díaz et al., 2005) de la primera extracción del P. Los pasos dentro de cuadrados discontinuos (cuadros con lados punteados) son repetidos as veces que muestre el número multiplicado.

2.4.2 Calidad de las muestras control para la extracción secuencial del fósforo

Para determinar la precisión del método de extracción secuencial del P, una muestra de sedimento fue aleatoriamente escogida del total de muestras disponibles. Las muestras fueron replicadas seis veces y fueron tratadas exactamente de la misma manera como las otras muestras. La precisión del método fue luego calculada de la desviación estándar relativa de las seis muestras. La precisión obtenida de esta manera para las cuatro extracciones (P_{o+a} , P_{auth} , P_{det} , y P_{org}) fue de 6.3, 3.8, 6.8 y 6.9%, respectivamente (Tabla 2.2).

2.4.3 Porcentaje de humedad en las muestras

Para el calculo del porcentaje de humedad, las muestras de sedimento húmedo fueron pesadas (m_w) y luego secadas en un horno a aproximadamente 30 °C de 2 a 4 horas, dependiendo de la cantidad de agua en la muestra. Después de que los sedimentos son secados, la muestra fue pesada una segunda vez (m_d). El porcentaje de agua en la muestra (%w) fue calculado usando la siguiente formula:

$$\%w = \frac{m_w - m_d}{m_d} \times 100 \quad (2.1)$$

Una vez el %w fue determinado, se multiplicó por el m_w original de la muestra con el fin de corregir el hecho de que las muestras húmedas fueron usadas para determinar la concentración de ácidos volátiles de sulfuro (AVS) en los sedimentos: el m_w de la muestra fue multiplicado por el %w.

2.4.4 Ácidos volátiles de sulfuro (AVS)

Debido al potencial de oxidación de la muestra, y la pérdida subsecuente de AVS (esencialmente monosulfuros de Fe), este fue el primer análisis realizado a los sedimentos. La Figura 2.4 es un esquema del sistema de extracción usado para digerir los sedimentos, para determinar la concentración de AVS y con el cual se pueden extraer hasta ocho muestras de una vez. La extracción de AVS (Figura 2.5; modificado del método descrito por Cornwell and Morse, 1987) se llevo acabo pesando aproximadamente 0.1 a 0.5 gramos del sedimento húmedo (el cual fue rápidamente pesado para evitar la oxidación de la muestra), colocándolos en cada una de las ocho series de viales de digestión (tubos plásticos de 50 ml para centrifugar) e inmediatamente cubiertos con un tapón de goma con tres puertos: el primero donde entra el gas nitrógeno portador, el segundo donde sale el N_2 que lleva el gas sulfuro de hidrógeno (H_2S), y el

tercer puerto, donde se introduce la solución digestora dentro del matraz, tiene una abrazadera para cerrar el tubo. Luego, el sistema y la solución digestión fueron purgados de oxígeno usando gas N_2 purificado. Una vez que esto se logró, 20 ml de la solución digestora (purgado con N_2 a 1 N de HCl) fue introducido a cada uno de los recipientes de digestión a través del puerto apropiado (Figura 2.4) burbujeado con N_2 . Los recipientes de digestión fueron luego colocados sobre un agitador magnético por dos horas con el burbujeo constante de N_2 a través de uno de los puertos. El $H_2S_{(g)}$ que evoluciona de la descomposición del AVS fue atrapado en un matraz volumétrico de 100 ml lleno con 8 ml de una solución de acetato de zinc a 0.27 M (50 g de acetato de zinc y 12.5 g de acetato de sodio en un volumen final de 1000 ml) y 56 ml de agua destilada. Después de dos horas de digestión, 8 ml de una solución de cloruro de Fe(III) a 0.09 M (8 g N,N-dimetil-P-fenilendiamina sulfato al 99%, 12 g de cloruro de Fe(III) con 50% de HCl en un volumen final de 500 ml) fue adicionada a matraces volumétricos de captura, seguido por la adición de suficiente HCL a 6 N para llevar el volumen de la solución a 100 ml. La solución desarrolla un color azul oscuro que se estabiliza después de aproximadamente 30 minutos. La concentración puede ser medida por calorimetría a 670 nm con una celda de 1 cm utilizando una curva de calibración. Los estándares para las curvas de calibración fueron preparados de una solución patrón de sulfuro de sodio a 0.08 M (aproximadamente 2 g de sulfuro de sodio en un volumen final de 100 ml de agua desionizada), que fue luego diluido a una concentración de 1/10 después de adicionar 200 μ l de NaOH a la nueva solución. Esta solución diluida fue usada para preparar las series para los estándares de calibración. El agua usada para todas las soluciones patrón y estándar fue previamente purgada con N_2 . La concentración de AVS, en base al peso seco de la muestra, fue calculada del porcentaje de agua en la muestra obtenido con la ecuación (2.1). El límite de detección de este método fue de $0.12 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Tabla 2.2).

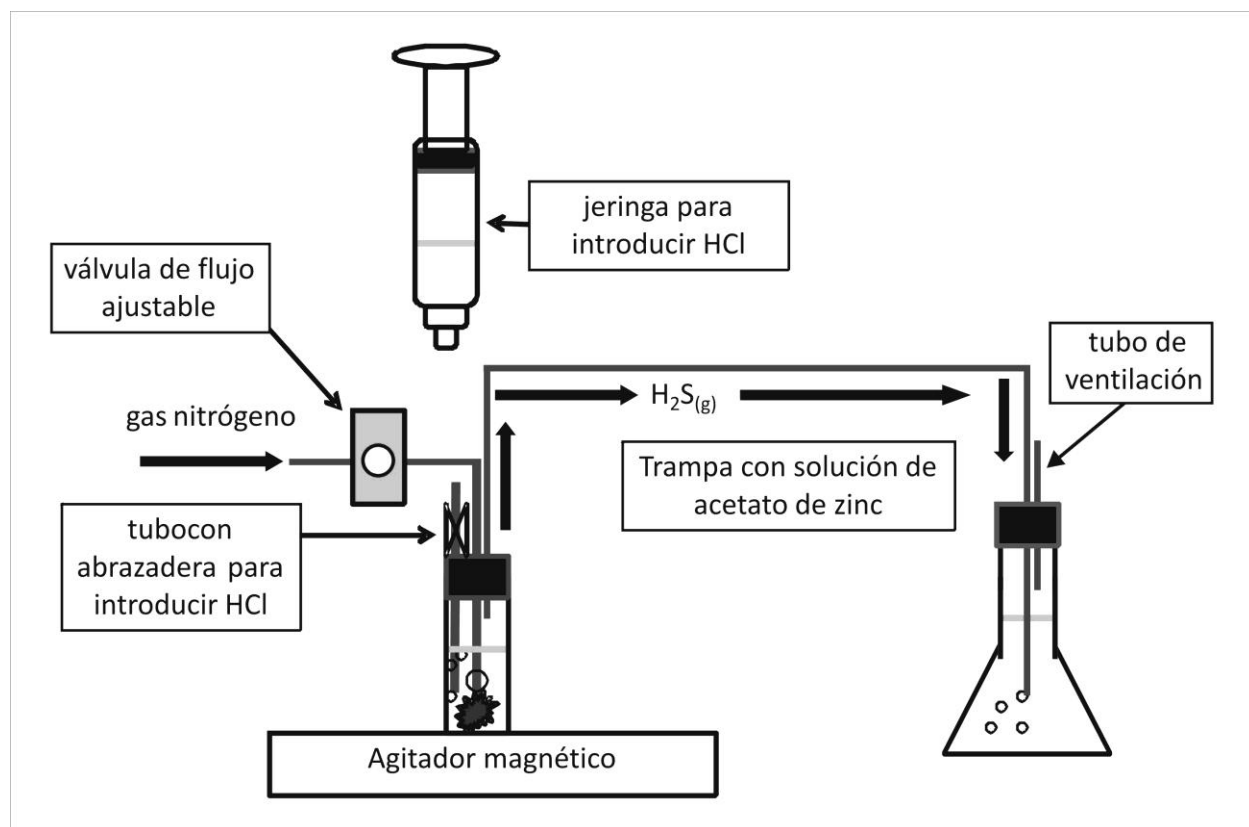


Figura 2.4. Esquema del plan de extracción de AVS. La válvula de flujo para el gas nitrógeno es individual para cada vial. El puerto de entrada para el HCl dentro del vial tiene una abrazadera para su cerrado. El camino del gas nitrógeno y el H_2S son representados por flechas negras.

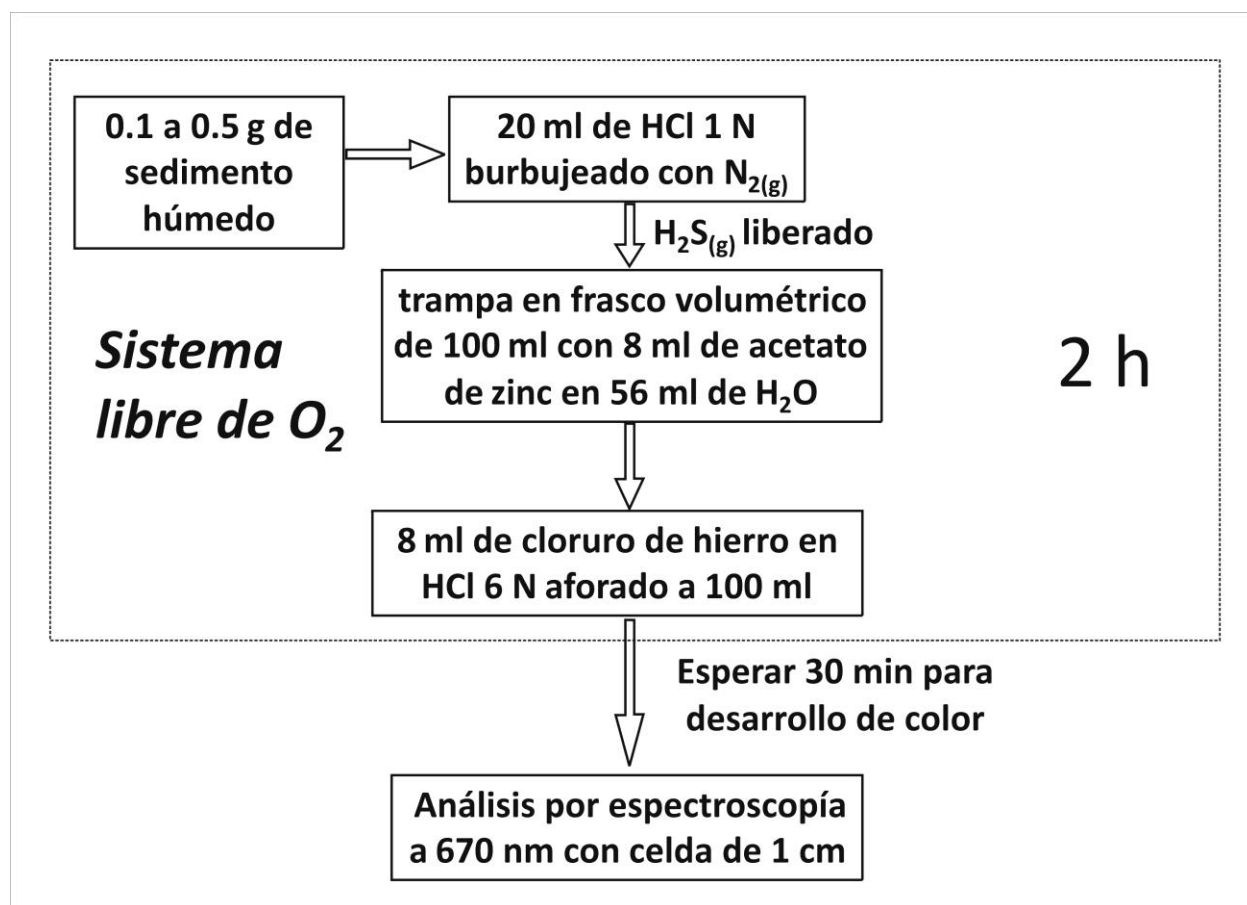


Figura 2.5. Diagrama de flujo del método de extracción del AVS (Cornwell and Morse, 1987).

2.4.5 Pérdida en la ignición (LOI)

La técnica de pérdida en la ignición (LOI) fue usada para determinar la cantidad de materia orgánica en las muestras de sedimento. Aproximadamente 0.5 gramos de la muestra seca fueron pesados en copas cerámicas y quemados en un horno (Fisher Scientific Isotemp Programmable Muffle Furnace) a 450 °C por cuatro horas. Las muestras se dejaron enfriar por otras cuatro horas dentro de un horno (con el objetivo de evitar la absorción de agua de la humedad del ambiente), y pesadas. La masa del material perdido dentro de la combustión (LOI) se transformó en masa de carbono orgánico total (TOC) usando la ecuación que se derivó de mediciones directas de las muestras:

$$\% \text{TOC} = (0.59 \pm 0.13) \times \% \text{LOI} - (0.40 \pm 0.20) \quad (2.2)$$

Esta ecuación lineal fue calibrada usando muestras colectadas de la Laguna Ojo de Liebre ($n = 8$, $r^2 = 0.7740$, $p \leq 0.01$) y un método directo para la medición de TOC usando tritación con dicromato de potasio a 1 N, por el cual el carbono orgánico reduce el dicromato. La precisión del método de LOI fue 4.9% (Tabla 2.2).

2.4.6 Hierro en la pirita y fracciones reactivas totales

La concentración de Fe asociado a la pirita ($\text{Fe}_{\text{pirita}}$) y en la fracción de HCl (Fe_{HCl}) en los sedimentos fue determinada usando el método químico de extracción secuencial desarrollado por Huerta-Diaz y Morse (1990). En este método (Figura 2.6), que involucra tres digestiones diferentes, aproximadamente 0.25 g de sedimento seco fueron digeridos usando 2 ml de HCl a 1 N por 16 horas (Fracción de Fe_{HCl}), seguido por un enjuague con 10 ml de agua destilada. Para la segunda extracción (Fracción de Fe-silicato), 3 ml de HF a 10 M fueron adicionados al residuo de la digestión previa y dejados por 16 horas para reaccionar, luego de lo cual se adicionó 0.5 g de ácido bórico a las muestras, lo cual se digiere por otras 8 horas. El sedimento fue luego enjuagado dos veces con agua destilada hirviendo. La tercera fracción ($\text{Fe}_{\text{pirita}}$) fue extraída usando 1 ml de ácido nítrico concentrado por 2 horas con 9 ml de agua destilada adicionada al final del procedimiento de extracción. Todas las digestiones fueron llevadas a cabo a temperatura ambiente bajo agitación constante y con centrifugación y decantación entre cada una de estas etapas. La fracción de Fe-silicato considerada esencialmente no-reactiva durante el proceso de diagénesis temprana, y por lo tanto, no fue considerada en este estudio. El hierro fue medido en las fracciones Fe_{HCl} y $\text{Fe}_{\text{pirita}}$ usando un espectrofotómetro de absorción atómica Varian AA 220. Los límites de detección para Fe_{HCl} y $\text{Fe}_{\text{pirita}}$ fueron 0.013 y 0.0055 $\mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente (Tabla 2.2).

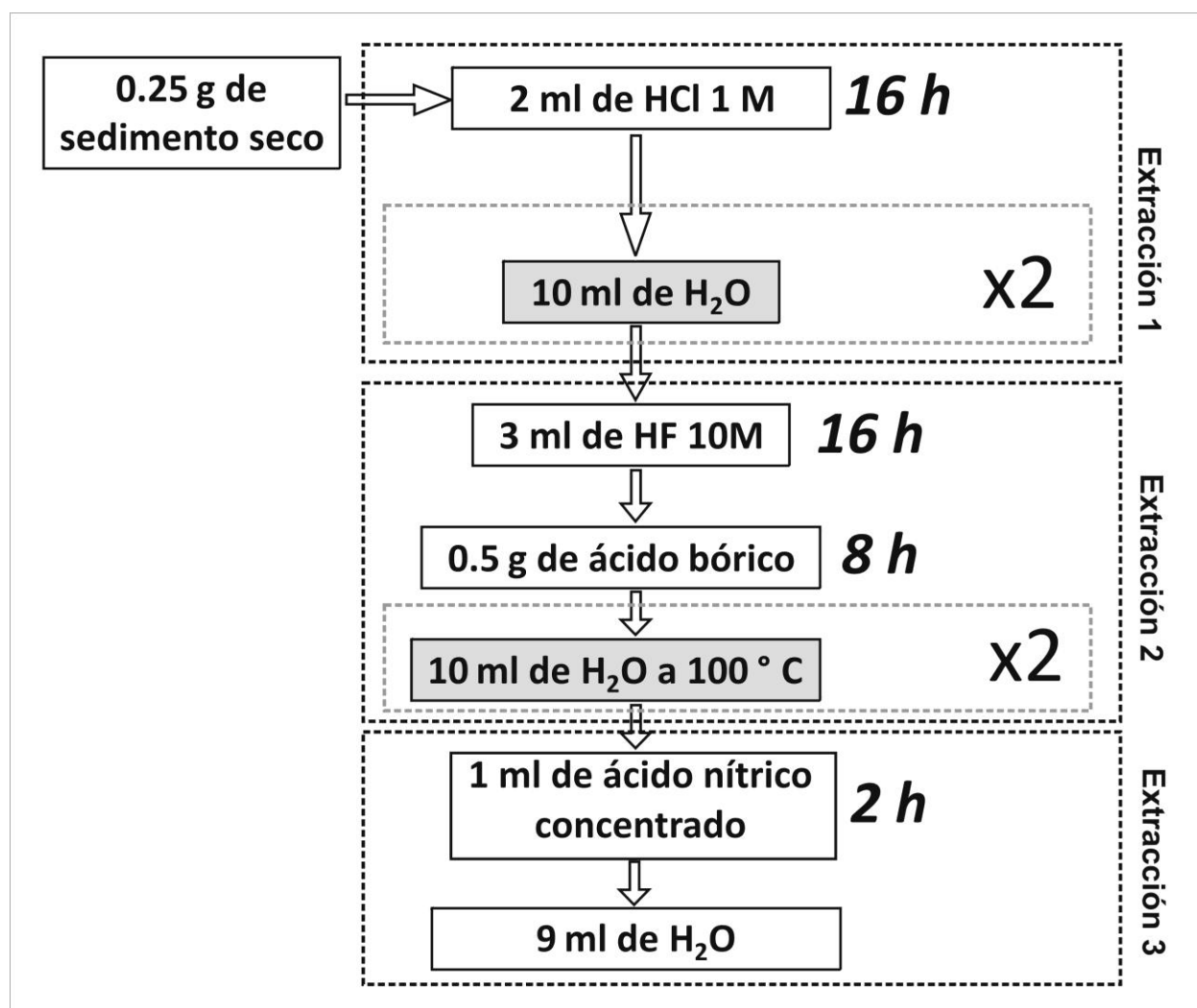


Figura 2.6. Diagrama de flujo para el método de extracción de Fe-pirita. Después de cada adición del reactivo (excepto para las últimas), la muestra es centrifugada y decantada, esto no es indicado en el diagrama ya que estos pasos son numerosos. Los pasos dentro de cuadrados grises con línea discontinua son repetidos. El número de veces que se repiten estos pasos son indicados con el número en negrita junto al símbolo de la multiplicación. Los cuadrados grises representan enjuagues. El número de veces en cada paso de extracción son indicadas en cursiva negra.

Grados de piritización y sulfidización

El grado de piritización (DOP) fue calculado para determinar que porcentaje de Fe “reactivo” fue convertido en pirita usando la siguiente ecuación (Berner, 1970):

$$DOP(\%) = \left(\frac{Fe_{pirita}}{Fe_{pirita} + Fe_{HCl}} \right) \times 100 \quad (2.3)$$

donde $Fe_{pirita} + Fe_{HCl}$ representa la fracción de Fe “reactivo” de los sedimentos. Este valor puede ser usado como una herramienta para determinar si la limitación de Fe ocurre en el proceso de formación de la pirita. Altos porcentajes indican que la mayoría del Fe “reactivo” encontrado en los sedimentos ha sido convertido a pirita, mientras bajos porcentajes indican que hay un exceso de Fe “reactivo” que queda en los sedimentos. El mismo supuesto es válido para el grado de sulfidización (DOS), que se calculó usando la ecuación (Boesen and Postma, 1988):

$$DOS(\%) = \left(\frac{AVS + Fe_{pirita}}{Fe_{pirita} + Fe_{HCl}} \right) \times 100 \quad (2.4)$$

2.4. Hierro amorfo y cristalino

El método de Lord (1982) fue usado para determinar la fase extraíble de Na-ditionita definida operacionalmente ($Fe_{dit} = Fe_{amorph} + Fe_{cryst} + AVS$), que incluye oxihidróxidos de Fe amorfos (Fe_{amorph}) y cristalinos (Fe_{cryst}) y los AVS: aproximadamente 0.25 g de sedimento seco, molido finamente fueron digeridos a 75 °C en un baño maría con 10 ml de una solución de citrato-bicarbonato (78 g de citrato de sodio y 9.3 g de bicarbonato de sodio en un volumen final de 1 L de agua). Cada 10 minutos, durante los 30 minutos de la digestión, se adicionaron 0.25 g de Na-ditionita a la muestra (Figura 2.7), con agitación manual ocasional. Al final de la digestión, las muestras fueron centrifugadas y el sobrenadante almacenado a temperatura ambiente para futuros análisis de Fe. El límite de detección del Fe para esta fracción fue 0.14 $\mu\text{mol g}^{-1}$ (Tabla 2.2).

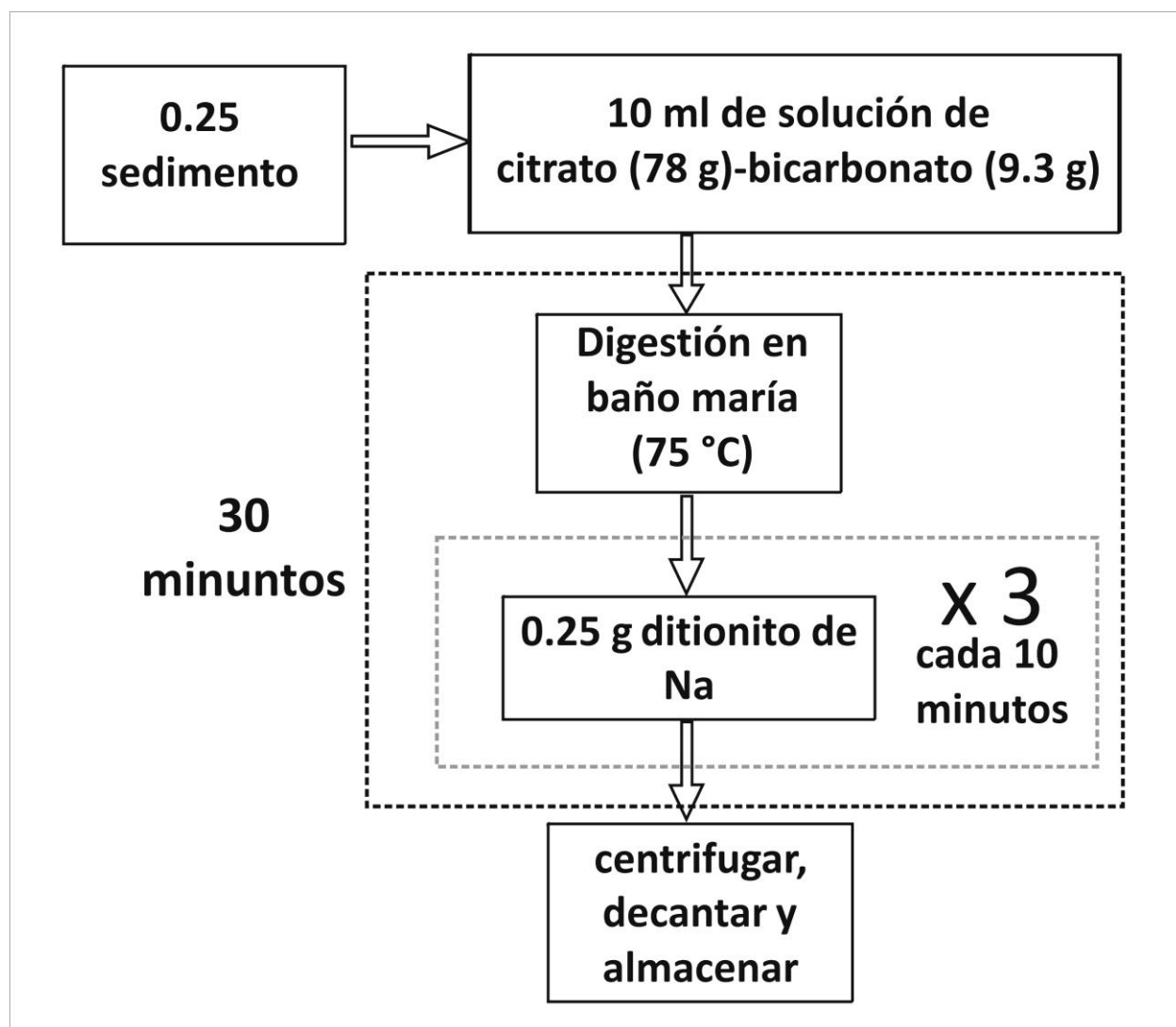


Figura 2.7. Diagrama de flujo para la extracción de la fracción extraíble de Na-ditionita de Fe (Fe_{dit}). Los pasos encerrados por líneas punteadas grises y negras fueron agrupados y repetidos.

La fracción extraíble de oxalato ($Fe_{ox} = Fe_{amorph} + AVS$), que incluye oxihidróxidos de Fe amorfos (Fe_{amorph}) y los AVS, fueron determinados mediante el método descrito por Canfield (1989), en el cual se adiciona 25 ml de una solución de oxalato de amonio a 0.2 M, a pH = 2, a 0.1 g de sedimento seco y luego se deja reaccionar en la oscuridad a temperatura ambiente por dos horas mientras se agita (Figura 2.8). Después de dos horas de digestión, las muestras fueron centrifugadas y el sobrenadante almacenado a temperatura ambiente para futuros análisis de Fe. El límite de detección para el Fe extraíble con oxalato fue $0.33 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Tabla 2.2).

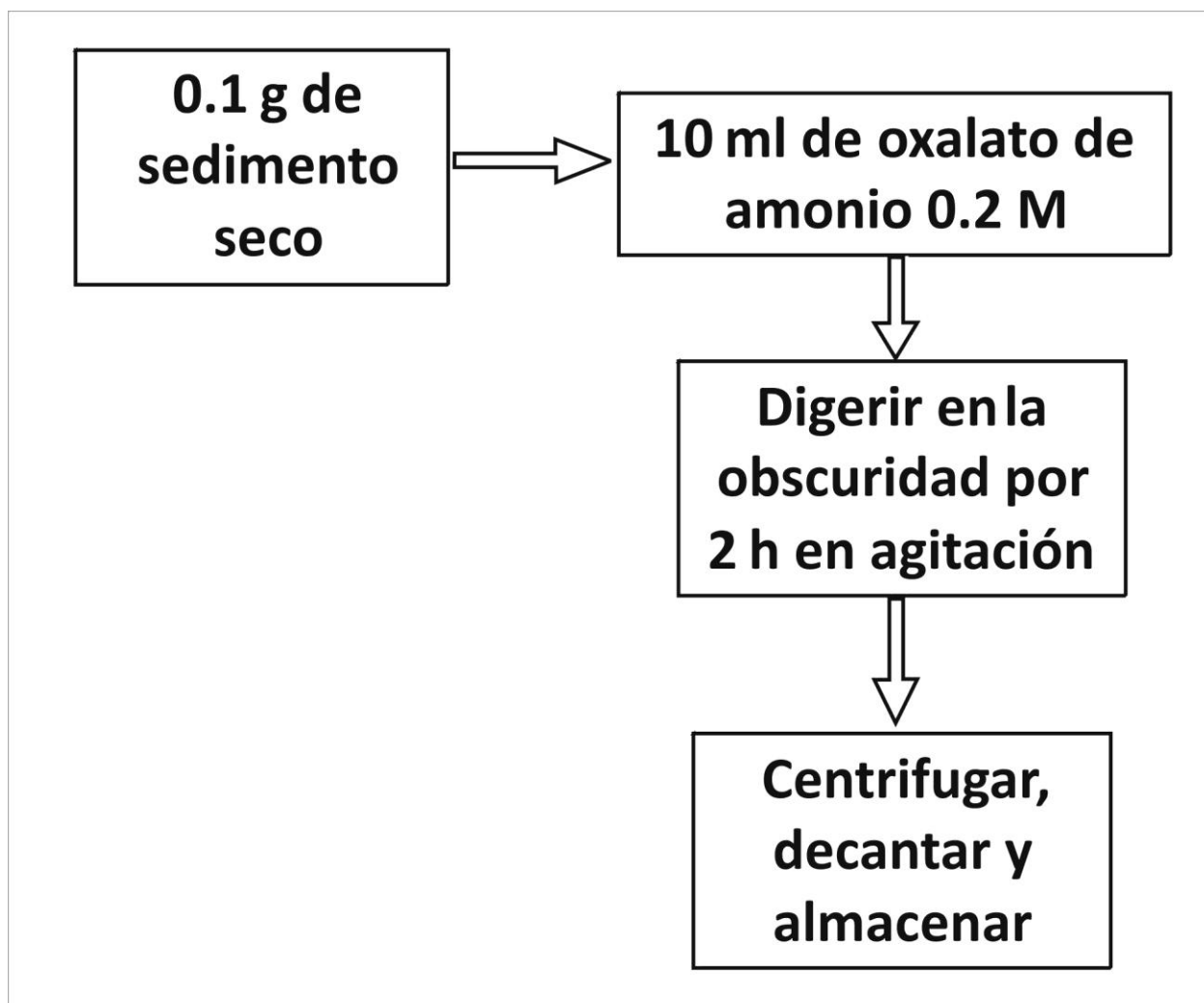


Figura 2.8. Diagrama de flujo para la fracción de Fe extraíble con oxalato (Fe_{ox}). Todos los pasos fueron hechos en la oscuridad.

Una vez la concentración de AVS, Fe_{dit} y Fe_{ox} fueron conocidas, las concentraciones de oxihidróxidos de Fe cristalino y amorfo pueden ser calculadas usando las siguientes relaciones:

$$\text{Fe}_{\text{dit}} = \text{Fe}_{\text{amorph}} + \text{Fe}_{\text{cryst}} + \text{AVS} \quad (2.5)$$

$$\text{Fe}_{\text{ox}} = \text{Fe}_{\text{amorph}} + \text{AVS} \quad (2.6)$$

$$\text{Fe}_{\text{cryst}} = \text{Fe}_{\text{dit}} - \text{Fe}_{\text{ox}} \quad (2.7)$$

$$\text{Fe}_{\text{amorph}} = \text{Fe}_{\text{ox}} - \text{AVS} \quad (2.8)$$

Con estas relaciones, la concentración total de los oxihidróxidos de Fe ($\text{TFe}_{\text{oxy}} = \text{Fe}_{\text{amorph}} + \text{Fe}_{\text{cryst}}$) pueden también ser determinadas. En teoría, la TFe_{oxy} es la fracción disponible para formar complejos con el P para formar la fracción $\text{P}_{\text{o+a}}$.

Los oxihidróxidos de manganeso (Mn-oxides) también fueron medidos en la alícuota final de la fracción de Fe ditionita (límite de detección: $0.095 \mu\text{mol g}^{-1}$; Tabla 2.2). Varios autores, incluyendo Filipek and Owen (1981) y Slomp et al. (1996b) encontraron que una fracción relativamente pequeña de Mn-oxides puede unirse con el P encontrado en la fracción $\text{P}_{\text{o+a}}$. Ningún porcentaje de recuperación pudo ser calculado para estas fracciones ya que no hay material de referencia certificado disponible.

2.4.8 Aluminio y hierro total

El Fe Total y el aluminio (Al) fueron extraídos usando el método de Carignan y Tessier (1988; Figura 2.9), en el que aproximadamente 0.5 g de sedimento seco fueron digeridos por 30 minutos con 15 ml de HNO_3 concentrado en vasos precipitados de 100 ml de Teflon® (cubiertos por un reloj de vidrio de Teflon®) sobre una placa calentada a 350°C . La temperatura de la placa fue luego bajada a 200°C y las muestras se dejaron enfriar a esta temperatura durante los siguientes 30 minutos, luego el vidrio reloj cubriendo el vaso precipitado fue removido y las muestras se dejaron evaporar a sequedad. La temperatura de la placa fue incrementada nuevamente a 350°C y se adicionaron 4 ml de HClO_3 concentrado al vaso precipitado y las muestras fueron dejadas en reflujo (con el vidrio reloj) por otros 30 minutos. Las muestras fueron removidas de las placas y se dejaron enfriar por 30 minutos mientras la temperatura de la placa se redujo a 200°C . Con el vidrio reloj removido, se adicionó 10 ml de HF concentrado al vaso precipitado y las muestras fueron evaporadas en seco por cerca de 12 a 19 horas. Una vez todos los líquidos fueron evaporados, los vasos precipitados fueron lavados varias veces con una

solución de 5% de HCl hasta no dejar residuos. El volumen final de la muestra fue llevado a 50 ml en un matraz volumétrico con la misma solución al 5% de HCl. El porcentaje de recuperación de Al y Fe, usando material de referencia certificado (CRM) MESS-1 del Consejo Nacional de Investigación de Canada (National Research Council of Canada), fue determinada a $95 \pm 5.3\%$ y $99 \pm 7.8\%$, ($n = 8$), respectivamente. El límite de detección para estos dos elementos fue 1.5 y $0.11 \mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente (Tabla 2.2).

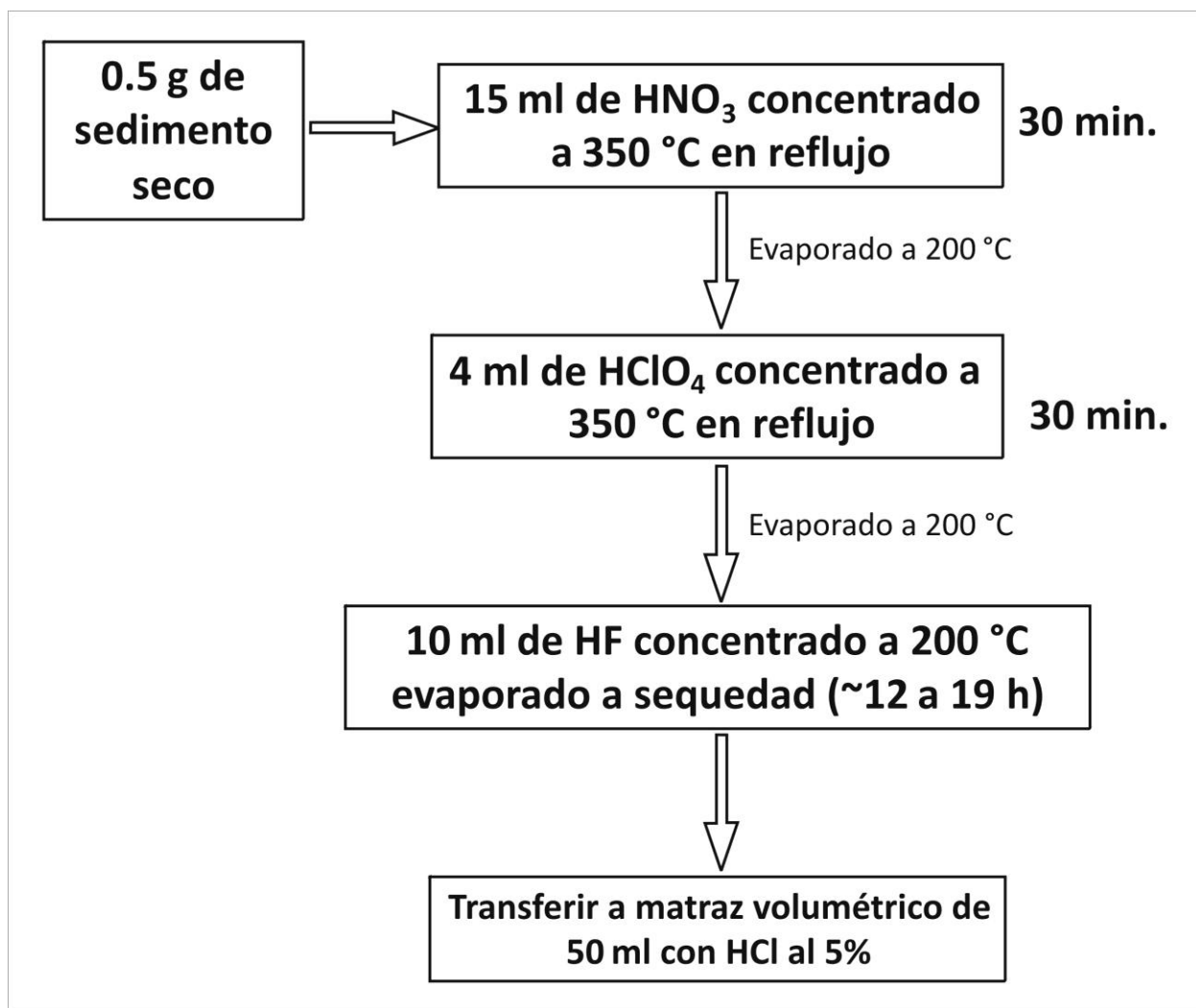


Figura 2.9. Diagrama de flujo para la extracción de metales totales. El Al y Fe fueron analizados de la alícuota final. Entre las dos extracciones, pasos adicionales de evaporación fueron llevados a cabo y son señaladas junto a las flechas, entre cada una de los cuadros.

Se determinó la concentración de Al y Fe Total con el fin de calcular si los sedimentos de GN son enriquecidos en Fe. El aluminio es comúnmente usado para normalizar los metales. Loring (1991) afirma que el objetivo primario de la normalización de metales traza es compensar la variabilidad natural de los metales (se está interesado en el Fe) encontrados en los sedimentos y ser capaces de separar la influencia antropogénica de la natural. En este caso, ya que el Fe tiene una influencia significativa sobre la distribución de las fracciones de P, importante para determinar con la mayor certeza, las razones para el comportamiento geoquímico del Fe en los sedimentos. De acuerdo con Huerta-Diaz et al. (2008), la mayor ventaja de utilizar el Al como normalizador es que es el segundo metal más abundante en la corteza terrestre. También, El Al no se reduce fácilmente en los sedimentos (Schiff and Weisberg, 1999) como los que se encuentran en GN. Además, de acuerdo con Anderson and Raiswell (2004), el utilizar el Al para normalizar el Fe total en los sedimentos elimina el efecto de la dilución por sedimentos biogénicos, que pueden enriquecer los sedimentos con Fe asociado a la materia orgánica. En el presente estudio, la idea es determinar si el Fe en los sedimentos ocurre naturalmente para la región, o si hay una fuente externa de enriquecimiento. Este enriquecimiento de Fe (Ψ_{Fe}) puede ser calculado usando la siguiente ecuación:

$$\Psi_{Fe} = \frac{\left(\frac{Fe}{Al}\right)_{sample}}{\left(\frac{Fe}{Al}\right)_{crust}} \quad (2.9)$$

Donde los subíndices de *sample* y *crust* (muestra y corteza, respectivamente) se refieren a la concentración de Fe y Al en las muestras de GN y de pizarras de las rocas sedimentarias de la corteza terrestre (como el valor promedio reportado por Turekian and Wedepohl, 1961),

respectivamente. Si el resultado de la ecuación (2.9) es menor que 1, el hierro está empobrecido; si es igual a 1, no está enriquecido, o empobrecido; y es mayor a 1, el Fe está enriquecido en la muestra. La palabra enriquecido generalmente indica si hay o no una fuente externa (a menudo antropogénica), y en este caso específico, si los tapetes microbianos contribuyen o consumen el Fe.

2.4.9 Determinación de los parámetros de la columna de agua

Las muestras de la columna de agua para los análisis de nutrientes fueron medidas inmediatamente después de descongelarlas, usando un autoanalizador Skalar Plus con límites de detección para nitrato, amonio, silicato y fosfato de 0.050, 0.11, 0.18, y 0.060 μM , respectivamente (Tabla 2.2). El porcentaje de recuperación para el nitrato y fosfato ($111 \pm 8.0\%$ y $106 \pm 7.0\%$, respectivamente; Tabla 2.2) fueron calculados en base al MOOS-1 CRM del Consejo Nacional de Investigación de Canadá. Debe tenerse en cuenta que no hay actualmente un CRM para el amonio. La salinidad fue determinada usando un refractómetro de mano Atago 2442-W10. Los filtros para las muestras de clorofila-a (Chl. *a*), analizadas usando el método descrito por Strickland and Parsons (1971), fueron digeridos con 10 ml de acetona al 90% por 24 horas. Las muestras de Chl. *a* fueron analizadas por colorimetría en un espectrofotómetro Cary 50 UV-Vis a una longitud de onda de 665 nm en celdas de 1 cm, con el límite de detección del método de 0.072 mg m^{-3} (Tabla 2.2). Después de la lectura inicial, dos gotas de HCL al 10% se utilizan para corregir los feopigmentos, leyendo la muestra por segunda vez. La segunda lectura fue restada de la primera lectura obtenida de la concentración de Chl. *a* libre de feopigmentos, ya que estos pigmentos accesorios han mostrado una sobreestimación de la Chl. *a*. La siguiente

ecuación de Strickland and Parsons (1971) fue usada para determinar el contenido de Chl. *a* y feopigmentos:

$$\text{mg pigment m}^{-3} = C/V \quad (2.10)$$

donde *V* es el volumen del agua de mar filtrada (en litros) y *C* es el valor obtenido de la ecuación:

$$C = (11.6E - 1.31E - 0.14E) \quad (2.11)$$

donde *E* es la absorbancia a 665 nm. Finalmente, para corregir feopigmentos, la siguiente ecuación fue utilizada:

$$\text{phaeopigments (mg m}^{-3}) = (26.7 \times (665_o - 665_a) \times (v)/(V \times L) \quad (2.12)$$

donde 665_o es la absorbancia para Chl. *a* antes de la adición de acetona y 665_a es la absorbancia después de la adición de acetona (obtenida de la ecuación 2.11), *v* es el volumen de acetona usado par alas extracciones, *V* es el volumen de agua de mar filtrado en litros y *L* es la longitud de la celda (en centímetros).

2.4.10 Tamaño de grano

El tamaño de grano fue determinado para todas las muestras utilizando un analizador de dispersión laser para la distribución del tamaño de partícula Horiba LA-910. Este método involucra el uso de aproximadamente 0.5 g de sedimento al cual se le adiciona aproximadamente 10 ml de una solución de hexametafosfato de sodio a 10.2 M (3 g en un volumen final de 20 L de agua desionizada). Esta solución actúa como un dispersante y previenen la adsorción o atracción de las partículas cargadas en los sedimentos una con otra en la solución. Los resultados fueron

obtenidos para tres diferentes fracciones de tamaño: arcillas, limo y arena. Las fracciones de arcilla y limo combinadas representan la fracción $<62\ \mu\text{m}$.

Phosphorus Speciation and Sedimentary Fluxes in Hypersaline Sediments of the Guerrero Negro Salt Evaporation Area, Baja California Sur, Mexico

Janet J. Reimer · Miguel Angel Huerta-Diaz

Received: 7 January 2010 / Revised: 4 May 2010 / Accepted: 7 May 2010
© Coastal and Estuarine Research Federation 2010

Abstract In the past several decades, the techniques used to discern the different sedimentary fractions of P have been refined. This has allowed for a better understanding of P burial of the different P fractions and diagenetic reactions and, ultimately, the constraining of P residence time in the oceans. P sequential extraction was performed on eight sediment cores (between 16 and 24 cm deep) collected along a salinity gradient from the Ojo de Liebre Lagoon and the salt evaporation saltern of Guerrero Negro, Baja California Sur, Mexico in order to determine, under purely diagenetic conditions (in the absence of anthropogenic activities and biogenic sediment reworking), the fractionation and flux of P to the sediments. The majority of P was found in the authigenic fraction ($37 \pm 5.4\%$ to $53 \pm 8.9\%$), with P associated to organic matter comprising the overall smallest percentage ($0.25 \pm 0.43\%$ to $21 \pm 6.0\%$) relative to total P. The average flux of total P to the sediments for all the sites was found to be $(451 \pm 127) \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-2} \text{ year}^{-1}$, up to several orders of magnitude greater than those found in other studies. It is concluded that P is most likely transformed from P associated to organic matter to the authigenic mineral phase and that P was retained in the sediments in its mineral form rather than in reactive forms.

This particular study area has the ability to retain large quantities of P in the sediments.

Keywords Phosphorus · Phosphorus speciation · Organic phosphorus · Hypersaline regions · Microbial mats

Introduction

Phosphorus (P) is an important nutrient in the marine environment known to be limiting on geological timescales (Smith 1984). To understand the burial, diagenesis, and residence time of P in the world's oceans, it is necessary to separate P into its different sedimentary fractions (Ruttenberg 1992). Over the last several decades, the methodologies used to determine the speciation of P in the solid phase of sediments have been refined. This has allowed for an overall better understanding of the diagenetic process which control the global P cycle. Ruttenberg (1992) developed a sequential extraction technique combining existing methods for P and trace metal extractions (e.g., Tessier et al. 1979; Lucotte and d'Anglejan 1985) and the separation of P into inorganic and organic fractions (e.g., Aspila et al. 1976): P exchangeable or loosely sorbed and P associated to oxyhydroxides (collectively referred to as P_{o+a}), P associated to authigenic apatite minerals (P_{auth}), detrital bound P (P_{det}), and P associated to organic matter (P_{org}). One of the benefits of this method, known as SEDEX, is that unlike other previously existing methods, the authigenic carbonate fluorapatite (CFA, an important sink for P) fraction could now be specifically extracted. Ruttenberg and Berner (1993) used the SEDEX method and focused on the identification of CFA in sediments of highly biologically productive areas in order to understand the efficiency of recycling and permanent burial of P. They determined that

J. J. Reimer
Graduate Program in Coastal Oceanography, Facultad de Ciencias
Marinas, Universidad Autónoma de Baja California,
Km. 103, Carretera Tijuana-Ensenada, Campus Ensenada,
Ensenada, Baja California, México
e-mail: queenanglefish@yahoo.com

M. A. Huerta-Diaz (✉)
Instituto de Investigaciones Oceanológicas,
Universidad Autónoma de Baja California,
Km. 103, Carretera Tijuana-Ensenada, Campus Ensenada,
Ensenada, Baja California, México
e-mail: huertam@uabc.edu.mx

the phase in which P was originally deposited in the sediments was not necessarily the phase in which it was eventually buried, a process they termed *sink-switching*. With this new advancement in the understanding of diagenetic reactions, Ruttenberg (1993) was able to recalculate the P residence time in the oceans from approximately 80,000 years (Froelich et al. 1982) down to 16,000–38,000 years.

The classification of P into different reservoirs also allows for the determination of other geochemical aspects of diagenesis. For example, the sequential extraction of P into its reactive ($P_r = P_{o+a} + P_{org}$) and non-reactive ($P_{nr} = P_{auth} + P_{det}$) fractions allows for the understanding of the geochemical transformations previously mentioned (sink-switching). Also, by separating out the fractions of P (and by combining this information with sedimentation rates), we can determine the fluxes of bioavailable P (i.e., P_r) into and out of the sediments. This type of calculation can help give insight into the overall flux of P out of (or into) the water column and can also be used to develop models of residence time (e.g., Ruttenberg 1993).

This study was carried out in the salt evaporation ponds of the Guerrero Negro (GN) saltern located in Baja California Sur, Mexico (Fig. 1). Previous studies in this region have focused on the well-developed microbial mats and methanogenic communities (e.g., Des Marais et al. 1992; Des Marais 1995; Fleming et al. 2007; Smith et al. 2008) which thrive in several of these hypersaline ponds. This is the first study, to our knowledge, to focus on sediment P geochemistry of GN or any other hypersaline embayment with salinities as high as GN (up to 125 psu in the evaporation ponds included at the time of this, but even higher in ponds not included in this study). The objectives of the present study were (1) to determine the fractionation of sedimentary P under purely diagenetic conditions (in the absence of significant anthropogenic influence and/or bioturbation/irrigation of the sediments); (2) to determine the flux of various P fractions to the sediment; (3) to determine if retention of P is occurring in sediments of hypersaline environments; and, finally, (4) to determine if these environments may have played an important role in the burial of P throughout the geologic past.

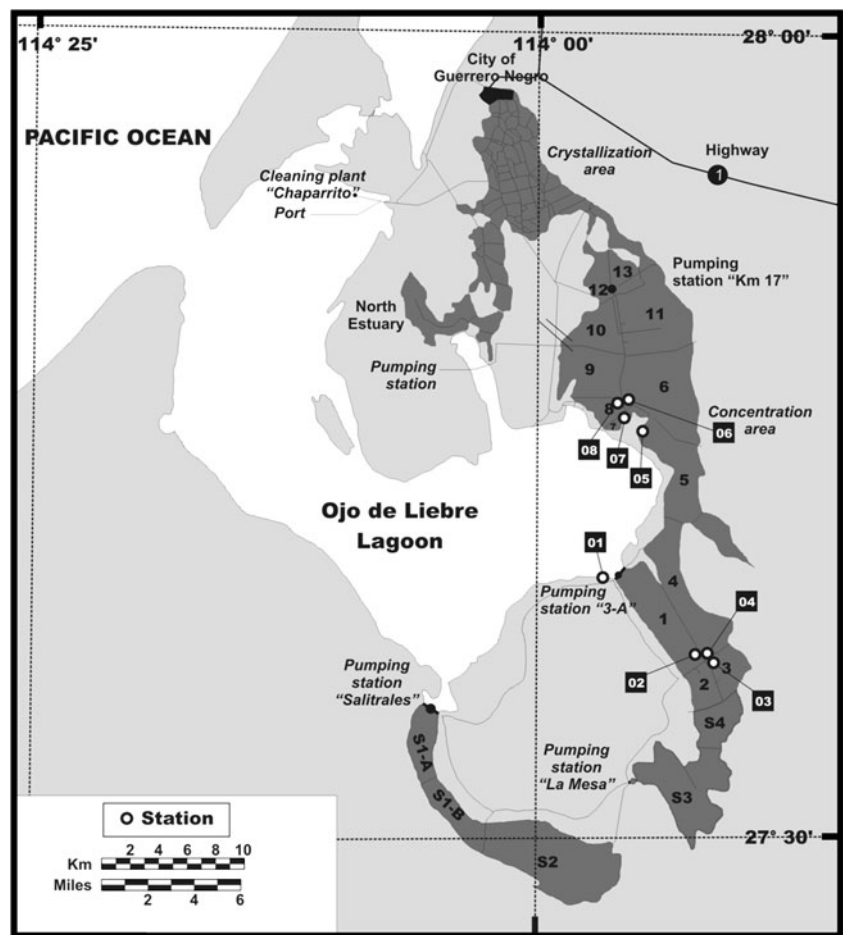
Site Description

The Guerrero Negro salt evaporation site is located just to the south of the state border between Baja California and Baja California Sur (marked by the 28° N line of latitude on the Baja Peninsula of Mexico; Fig. 1). The region is dry and arid with sustained winds during the day (average of approximately 18 km h⁻¹). Water is naturally evaporated from seawater along a series of wide, 1 to 1.5 m deep ponds

constructed approximately 2 m above sea level. There are no permanent rivers in the region, and the annual precipitation ranges from 15 to 120 mm year⁻¹ (Des Marais et al. 1992). The town of Guerrero Negro (population of approximately 10,000) is situated just outside (<0.5 km) of the salt production zone (Fig. 1; shown on the map as “crystallization zones”). These areas (with the exception of the town) are located within the Vizcaino Biosphere National Reserve, which has been given the highest level of protection by the Mexican government. Anthropogenic activities, with the exception of maintenance of the dikes (which separate the evaporation ponds from each other), fishing with nets and poles, and scientific studies, are prohibited within the reserve. GN is also known to be an important permanent home for many species of resident birds, as well as one of the most important stops for migratory shorebirds and waterfowl (Carmona and Danemann 1998 and references therein).

Water enters the evaporation ponds via a series of pumps which deliver water from the Ojo de Liebre Lagoon (OLL) into evaporation pond 1 (Fig. 1). The pumps deliver water at a continually adjusted rate to ensure that the water level in the evaporation ponds remains nearly constant. The water then flows through the ponds in numerical order (ponds 2, 3, and so on; Fig. 1) via narrow openings in the dikes. In some instances (e.g., ponds 2 and 3 and ponds 8 and 9), large breaks in the dikes have occurred (therefore, for the purposes of this study, the ponds in which large breaks have occurred will be considered as one pond; Table 1). The most concentrated brine from pond 13 is transferred to the so-called crystallization ponds (Fig. 1) where the salt is then allowed to precipitate and later harvested by mechanical means. In the higher salinity ponds (3 and higher with salinities ranging from 80 to 125 psu), there is no bioirrigation or bioturbation of the sediments as the animals responsible for such processes are not expected to survive under these high salinities (in addition to the prevalent anoxia of the sediments). Although the area is known to lie in the “Pacific flyway” (an important migration stop; Myers et al. 1987) and is also a permanent habitat for a combined population of approximately 95 species of birds (Carmona and Danemann 1998), it is not likely that the birds have a significant influence in bioturbation processes. In sites 1 (OLL) and 2 (pond 1), there is an oxic layer on the surface of the sediments where bioturbation/irrigation would occur anyway; however, sediments from sites 3 through 8 were anoxic–sulfidic close to the sediment–water interface, making them unlikely places for birds to forage. Additionally, these sites are covered with different forms of microbial mats, and birds would also likely encounter problems of increased buoyancy when trying to dive through the water column (due to its high salinity).

Fig. 1 Map of the study site and the location of the Guerrero Negro salt evaporation zone. *Open circles* represent the location of the sampling sites. Evaporation ponds are numbered based on the flow route of the water pumped from the Ojo de Liebre Lagoon



Methods

Sediment cores (ranging in length from 16 to 24 cm) were collected in April 2007 from the OLL and seven additional sites from the evaporation ponds (Fig. 1) for P sequential extraction analyses. The cores were collected by a diver using a 7.5-cm i.d. acrylic tube inserted into the sediment. At the sites where microbial mats covered the surface of the sediment, the mats were removed and only the sediment below the mats was collected. This was done in order to obtain sediments that would allow for the study of purely

sedimentary post-depositional diagenetic factors. Cores were sectioned while still in the field into homogenized 1-cm samples and placed in new, clean 60-ml centrifuge tubes. The samples were then placed on ice and were later frozen (-15°C) until analyzed in the laboratory. Salinity of the water column was determined using an Atago 2442-W10 handheld refractometer (which, in this particular instrument, is graded with the older notation of per mill units rather than the present notation of practical salinity unit).

P was extracted from sediments using the four-step method of Anderson and Delaney (2000), and its

Table 1 Selected biological and chemical characteristics of the water columns and sediments of each sampling site in Guerrero Negro

Site	General characteristics of sediments and their respective overlying water column	Salinity (psu)
Site 1 (OLL)	Interstitial fauna, bottom dwellers, sea grass, fish, zooplankton	47
Site 2 (pond 1)	Interstitial fauna, bottom dwellers, sea grass, fish, zooplankton	50
Site 3 (ponds 2 and 3)	Gelatinous microbial layer on top of sediment, zooplankton	80
Site 4 (pond 4)	Thin layer of microbial mats, zooplankton	90
Site 5 (pond 5)	Thick, well developed microbial mats, small gypsum minerals	105
Site 6 (pond 6)	Thin layer of microbial mats, large gypsum minerals	115
Site 7 (pond 7)	Thin layer of microbial mats, large gypsum minerals	120
Site 8 (ponds 8 and 9)	Thin layer of microbial mats, large gypsum minerals	125

concentrations were determined using the molybdate blue method of Parsons et al. (1984). The Anderson and Delaney (2000) method uses 0.5 g of dry ground sediment which is subjected to a series of reagents specifically selected to extract the most important phases of P. Briefly, the sequential extraction procedure is as follows: (1) adsorbed P and P associated to oxyhydroxides (P_{o+a}) is extracted with 0.033 M citrate–dithionite–bicarbonate (CDB) and rinsed with 1 M $MgCl_2$, which is used to prevent the readsorption of competing anions to the original P substrate; (2) P associated to authigenic CFA (P_{auth}) is extracted from the residue from the previous step with 1 M sodium acetate and again rinsed with 1 M $MgCl_2$; (3) detrital P (P_{det}) is extracted with 1 N HCl; and, finally, (4) organic P (P_{org}), which is extracted by drying the residue with 50% (w/v) $MgNO_3$, combusting it at 550°C, and then digesting it with 1 N HCl. Steps (1) and (2) also include final rinses with Milli-Q water. The extraction procedure for the P_{org} fraction does not extract the P bound to calcium carbonate ($CaCO_3$) due to the fact that the oxidation temperature for organic matter (450°C) is significantly lower than the combustion temperature for calcium carbonate (1,000°C; Atkinson 1987). After every chemical treatment, the sample was centrifuged and decanted and the $MgCl_2$ and deionized water rinses were added to the aliquots from their respective fractions. All digestions were carried out at room temperature. For the specific case of P_{o+a} , which used CDB as the extracting agent, the samples were subjected to an additional extraction step. Given that the CDB reagent interferes with the molybdate blue method, P_{o+a} is separated from the extracting solution using the CDB-MAGIC method of Huerta-Diaz et al. (2005), and then the P is analyzed with a modified molybdate blue method. The other three fractions were analyzed using the molybdate blue method reported by Parsons et al. (1984) and measured using a 1-cm cell (10 cm cell for P_{o+a} due to its expectedly low concentrations) with a Cary 50 UV–Visible Spectrophotometer at a wavelength of 885 nm. The detection limits for fractions (1), (2), (3), and (4) were 0.0076, 0.058, 0.0026, and 0.0097 $\mu\text{mol g}^{-1}$, respectively, and their precisions, based on the analysis of six replicate samples, were 6.3%, 3.8%, 6.8%, and 6.9%, respectively. Percent recovery was not calculated as certified reference materials are not currently available for any of the P fractions. Total P (P_{tot}) was calculated by adding the four fractions ($P_{tot} = P_{o+a} + P_{auth} + P_{det} + P_{org}$), with the error associated to P_{tot} calculated using error propagation analysis (Bevington 1969). The percent contribution of each of the four fractions was calculated relative to P_{tot} .

Calcium (Ca) concentrations in the sediments were determined in the so-called HCl fraction of the method developed by Huerta-Diaz and Morse (1990). Briefly,

this fraction was extracted from 0.25 g of dry sediment with 1 M HCl for 16 h at room temperature. Ca was then measured using a Varian Spectra 220 atomic absorption spectrophotometer (detection limit, 0.35 $\mu\text{mol g}^{-1}$).

At the time the sediment samples were collected (April 2007), chlorophyll *a* (Chl. *a*) and nutrient samples were not successfully collected from the water column; therefore, the data presented here are from samples collected during two subsequent sampling trips: September 2007 and March 2009. These water samples were used to determine dissolved phosphate (PO_4^{3-}), nitrate (NO_3^-), ammonia (NH_4^+), and Chl. *a* concentrations of the OLL and the seven evaporation ponds (Fig. 1). Water samples for PO_4^{3-} , NO_3^- , and NH_4^+ were collected from just below the surface of the water using a Teflon® bottle attached to the end of a pole to prevent collecting silt from resuspended sediments. The water was then placed into a 100-ml syringe and filtered using 2.5-cm diameter, 0.7- μm pore size Waltman GF/F filters which had been previously combusted at 450°C for 2 h. The first 10 to 20 ml of filtered water was discarded. This was done in order to prevent any contamination via adsorption reactions between charged particles in the filter and seawater. Filtered samples were stored in new acid-cleaned bottles and frozen until the time of analysis with a Skalar Flow Plus Auto-Analyzer. Total bioavailable inorganic nitrogen concentrations were calculated as the sum of NO_3^- and NH_4^+ . The detection limits for PO_4^{3-} , NO_3^- , and NH_4^+ were 0.070, 0.020, and 0.11 μM , respectively. The same filters that were used to filter the nutrient samples were stored in aluminum foil and frozen until the time of analysis for Chl. *a* (detection limit 0.072 mg m^{-3}), which was determined using the method described by Strickland and Parsons (1972) and measured colorimetrically with a Varian 50 UV–Vis Spectrophotometer. All statistical calculations were determined using SigmaPlot®, Sigma-Stat®, and Excel® programs.

Results

Salinity of the water column (Table 1) ranged from 47 psu (OLL, site 1) to 125 psu (site 8). Visual observations in the field suggested that sites 1 and 2 were very similar in that both supported fish, benthic and interstitial invertebrate (such as crabs, clams, and polychaete worms), phytoplankton, macrozooplankton, macroalgae, and sea grass. Once the salinity reached 80 psu (site 3), the flora and fauna changed to a microbially dominated surficial benthic community with microbial mats of varying thickness (a few millimeters to ~5 cm, depending on the site in which they were found).

P speciation, Fluxes, and Sediment Profiles

Average total P (P_{tot}) ranged from 2.03 ± 0.44 and $2.04 \pm 0.62 \mu\text{mol g}^{-1}$ in sites 2 ($n=22$) and 3 ($n=16$), respectively, to $4.04 \pm 0.46 \mu\text{mol g}^{-1}$ in site 5 ($n=23$; Fig. 2), with an overall average concentration ($n=177$) of $3.0 \pm 1.6 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Table 2). Concentrations of P_{tot} sometimes showed a slight down core increase (sites 2 and 3), but generally, they remained more or less constant and showed little variability in their concentrations throughout the core for all the sites (Fig. 3). The variability for cores 1 to 8 was only between 11% and 22% (cores 5 to 1 and 2, respectively), with the exception of site 3 where the variability was 31%. For the most part, however, there were no major discernable patterns for P_{tot} .

$P_{\text{o+a}}$ represented a small fraction ($2.5 \pm 2.6\%$, $2.7 \pm 2.6\%$, and $3.1 \pm 5.0\%$ for sites 1, 2, and 3, respectively; Fig. 4) relative to P_{tot} . In sites 4, 5, and 6, however, the average percent of $P_{\text{o+a}}$ increased approximately five times ($13 \pm 7.8\%$, $14 \pm 3.0\%$, and $11 \pm 3.2\%$, respectively). And finally, in sites 7 and 8, the percentage of this fraction decreased by approximately one order of magnitude ($1.5 \pm 2.3\%$ and $2.0 \pm 1.9\%$, respectively), with values similar to those found in sites 1 to 3 (Fig. 4). Concentrations of the $P_{\text{o+a}}$ fraction are variable down the core for all sites and do not exhibit the expected down core decrease typically expected to occur with this fraction, which is associated to oxyhydroxides (Canfield 1989). The concentrations (of all the samples) ranged from the detection limit ($\leq 0.0073 \mu\text{mol g}^{-1}$) in several sites to $0.78 \mu\text{mol g}^{-1}$ in site 4 (Fig. 5a–c), though deep core maxima exist in all the sites. The average concentration for all eight sites ($n=177$) was determined to be $0.2 \pm 0.3 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Table 2).

P_{auth} accounted for the greatest percentage of all the fractions, except for sites 3 and 5 where P_{det} accounted for the greatest percentage and with P_{auth} representing the

second largest fraction in these two sites. In sites 1 to 8, the average percent of P_{auth} was $52 \pm 8\%$, $53 \pm 9\%$, $37 \pm 5\%$, $39 \pm 5\%$, $41 \pm 4\%$, $48 \pm 7\%$, $51 \pm 4\%$, and $52 \pm 3\%$, respectively (Fig. 4), with concentrations ranging from 0.30 (site 2) to $2.5 \mu\text{mol g}^{-1}$ (site 7; Fig. 5a–c). The average concentration of all eight sites ($n=177$) was found to be $1.4 \pm 0.8 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Table 2). The percent of P_{det} for sites 1 to 8 was $42 \pm 7\%$, $39 \pm 8\%$, $39 \pm 10\%$, $34 \pm 7\%$, $45 \pm 5\%$, $30 \pm 14\%$, $47 \pm 5\%$, and $44 \pm 5\%$, respectively (Fig. 4), and the concentrations for all the sites ranged from 0.2 (site 6) to $3.6 \mu\text{mol g}^{-1}$ (site 7; Fig. 5a–c). The average concentration for this fraction for all eight sites ($n=177$) was determined to be $1.2 \pm 1.1 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Table 2).

Finally, the average percent of P_{org} , similarly to $P_{\text{o+a}}$, accounts for a small portion of P_{tot} . In sites 1, 2, 7, and 8, the average percent was $4.2 \pm 2.3\%$, $5.4 \pm 3.8\%$, $1.1 \pm 0.5\%$, and $2.7 \pm 2.0\%$. In sites 3 and 4, the average percent increased by almost an order of magnitude, to $21 \pm 6\%$ and $14 \pm 4\%$. Finally, for site 5, where the most well-developed microbial mats are found, the average percent of P_{org} was the smallest ($0.25 \pm 0.43\%$; Fig. 4). The concentrations of P_{org} for all the sites ranged from the detection limit ($\leq 0.01 \mu\text{mol g}^{-1}$) to $0.57 \mu\text{mol g}^{-1}$ (site 3; Fig. 5a–c), with an average concentration for all the sites ($n=177$) of $0.2 \pm 0.3 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Table 2).

Average yearly fluxes of P to the sediments were determined using a modified version of the equation reported by Mai et al. (2005):

$$\text{Flux} = (C_i)(r_i)(\rho_i) \quad (1)$$

where C_i is the concentration (in g g^{-1}) of the specific fraction of P in the 1-cm segment of sediment, r_i is the sedimentation rate (in cm year^{-1}), and ρ_i is the dry density of the sediment (assumed to be 2.6 g cm^{-3}). For these calculations, it was assumed that (1) the sedimentation rate of the sediments was equivalent to the average accretion rate of the microbial mats ($0.45 \text{ cm year}^{-1}$), as reported by Des Marais et al. (1992) for site 5, and (2) that this sedimentation rate was the same for all eight sites. These are reasonable assumptions since mass inputs into the ponds should be in the form of aeolic and organic production contributions, which should be approximately equal for all the ponds. Additionally, in the approximately 60 years that the salt evaporation ponds have been in use, the small recorded change in water level has also been approximately equal in all the ponds. Hence, we concluded that in the absence of measured sedimentation rates, use of the accretion rate of the mats in site 5 could be used as a reasonable approximation of the sedimentation rate. Fluxes were determined for each of the four fractions, P_{tot} , P_{r} , and marine-derived P ($P_{\text{mar}} = P_{\text{o+a}} + P_{\text{auth}} + P_{\text{org}}$) for each site and then an average for all the evaporation ponds. The average flux for all the sites ($n=177$) for P_{tot} , P_{r} , P_{nr} , and

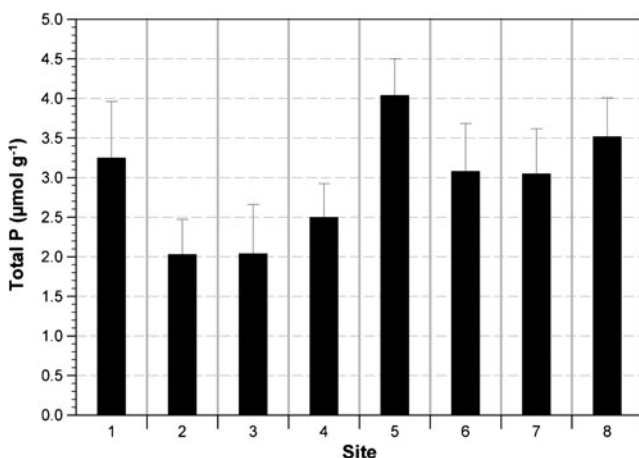


Fig. 2 Average total P concentrations in each of the sites. Error bars represent ± 1 standard deviation

Table 2 Brief summary of average concentrations $\pm$ standard deviations (in $\mu\text{mol g}^{-1}$) and percentages relative to total P (in parentheses, only when available) for the different fractions of P in sediments

Study site	$P_{\text{o+a}}$ ^a	P_{auth}	P_{det}	P_{org}	P_{tot}	Reference
Lagunitas Creek ^b	na	na	na	7.6 $\pm$ 0.9	na	1
Tomasini Point ^b	11 $\pm$ 1.6 (47)	0.8 $\pm$ 0.1 (4)	3.5 $\pm$ 0.4 (16)	7.4 $\pm$ 0.7 (33)	22 $\pm$ 2.2	1
Hog Island ^b	na	na	na	2.9 $\pm$ 0.3	na	1
Shark Bay, S=38 psu ^c	na	na	na	0.82 $\pm$ 0.04	8.9 $\pm$ 0.1	2
Shark Bay, S=55 psu ^c	na	na	na	0.84 $\pm$ 0.03	3.6 $\pm$ 0.1	2
Shark Bay, S=65 psu ^c	na	na	na	0.12 $\pm$ 0.01	1.0 $\pm$ 0.04	2
Eastern Equatorial Pacific ^d	1.5 $\pm$ 0.3(14)	8.9 $\pm$ 0.7(81)	0.9 $\pm$ 0.01 (1)	0.5 $\pm$ 0.2 (4)	11 $\pm$ 0.9	3
Eastern Equatorial Pacific ^d	2.9 $\pm$ 0.2 (21)	10 $\pm$ 0.4 (72)	0.1 $\pm$ 0.04 (1)	0.9 $\pm$ 0.1 (6)	14 $\pm$ 0.5	3
Eastern Equatorial Pacific ^d	2.5 $\pm$ 0.2 (20)	8.3 $\pm$ 0.9 (74)	0.08 $\pm$ 0.02 (1)	0.6 $\pm$ 0.1 (5)	12 $\pm$ 0.9	3
LIS-FOAM Site ^e	(6)	(37)	(42)	(15)	14 $\pm$ 0.5	4
Mississippi Delta ^e	(32)	(30)	(14)	(24)	18 $\pm$ 0.8	4
Hinchinbrook Channel ^f	1.7 $\pm$ 0.5 (17)	0.9 $\pm$ 0.3 (9)	0.8 $\pm$ 0.2 (8)	6.5 $\pm$ 1.1 (66)	9.8 $\pm$ 1.9	5
Rockingham Bay ^f	2.2 $\pm$ 0.6 (21)	4.3 $\pm$ 0.8 (40)	0.8 $\pm$ 0.4 (8)	3.3 $\pm$ 1.2 (31)	11 $\pm$ 2.4	5
Outer and Continental Shelf ^f	2.2 $\pm$ 0.3 (19)	5.9 $\pm$ 2.8 (51)	0.5 $\pm$ 0.2 (4)	3.1 $\pm$ 1.4 (26)	12 $\pm$ 4.0	5
NE Arabian Sea ^g	5–9%	46–47%	16–28%	8–13%	na	6
SE Arabian Sea ^g	5–7%	10–39%	0.6–45%	10–26%	na	6
Mondego estuary, S=20 psu ^h	29%	43%	na	28%	na	7
Mondego estuary, S=25 psu ^h	36%	23%	na	41%	na	7
Mondego estuary, S=35 psu ^h	51%	24%	na	25%	na	7
This work, average of all sites	0.2 $\pm$ 0.3 (7)	1.4 $\pm$ 0.8 (46)	1.2 $\pm$ 1.1 (41)	0.2 $\pm$ 0.3 (6)	3.0 $\pm$ 1.6	–

1 Vink et al. (1997); 2 Atkinson (1987); 3 Filippelli and Delaney (1995); 4 Ruttenberg and Berner (1993); 5 Monbet et al. (2007); 6 Babu and Nath (2005); 7 Coelho et al. (2004)

na not available

^a Fraction used in this work and introduced by Anderson and Delaney (2000) which combines the first two fractions of the SEDEX method of Ruttenberg (1993); whenever the two separate fractions of SEDEX were reported and for the purposes of the presentation of these data, the values of the two fractions were combined

^b Study carried out in Tomales Bay, California along a salinity gradient from fluvial to estuarine to ocean salinity in California. Three of the sites were chosen to represent the full study, the two extreme salinities, and one in the middle. Full speciation was only carried out in one of the sites reported here ($n=9$); P_{org} concentrations, however, were included for the other two

^c Study conducted in Western Australia. The data presented here are from three cores taken along the salinity gradient ($n=15$, 15, and 11, respectively); only P_{org} and P_{tot} were reported

^d Study part of the Ocean Drilling Program with cores representing sites 138-844B ($n=34$), 138-846B ($n=45$), and 138-851B ($n=68$), respectively

^e Study of Long Island Sound-FOAM Site ($n=7$) and Mississippi Delta ($n=18$) sediments where only the percentage of each fraction and P_{tot} was reported

^f Surficial sediments extending off the coast of Queensland Australia. The sites used here were the one influenced by fluvial input (Hinchinbrook Channel, $n=3$), the one further into open water (Rockingham Bay, $n=5$), and the ones farthest from the coast in the Coral Sea (outer and continental shelf, $n=6$)

^g Surficial sediments from the continental shelf of the Arabian Sea, off the coast of India from the Gulf of Cambay south. The authors reported these values as a range which represents $n=7$ in the NE portion and $n=10$ in the SE portion

^h Average percentages from 20-cm cores from three unvegetated mud flats along a salinity gradient

P_{mar} were found to be $(451\pm127)\times10^{-4}$, $(86\pm102)\times10^{-4}$, $(397\pm130)\times10^{-4}$, and $(266\pm70)\times10^{-4}\text{ mol m}^{-2}\text{ year}^{-1}$, respectively (Table 3).

Calcium Concentrations and Inorganic P to Calcium Ratios

Calcium concentrations ranged from 0.9 $\mu\text{mol g}^{-1}$ in site 6 to 6,242 $\mu\text{mol g}^{-1}$ in site 2; however, the average for each site ranged from 572 $\pm$ 359 to 3,173 $\pm$ 1,065 $\mu\text{mol g}^{-1}$ in sites 6 and 2, respectively. Average $P_{\text{inorg}}/\text{Ca}$ molar ratios (where

P_{inorg} = total inorganic P = $P_{\text{o+a}} + P_{\text{auth}} + P_{\text{det}}$) ranged from $(6.9\pm3.4)\times10^{-4}$ in site 2 to 1.5 $\pm$ 4.1 in site 3. The range of values for all the samples, however, ranged from 2.5 $\times10^{-4}$ in site 2 to 20 in site 6.

Water Column Dissolved Nutrients and Chlorophyll *a*

PO_4^{3-} concentrations from March 2009 ranged from 0.51 (site 1) to 1.1 μM (site 6), and $\text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+$ concentrations ranged from 0.41 (site 6) to 1.7 μM (site 7; Fig. 6). In

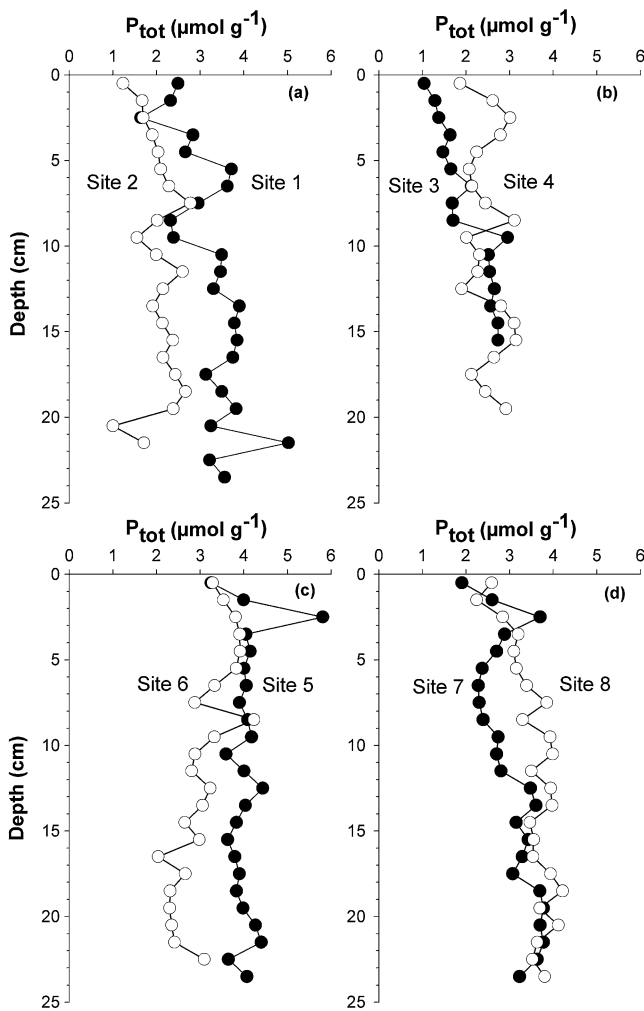


Fig. 3 Down core average total P concentrations for each of the sites

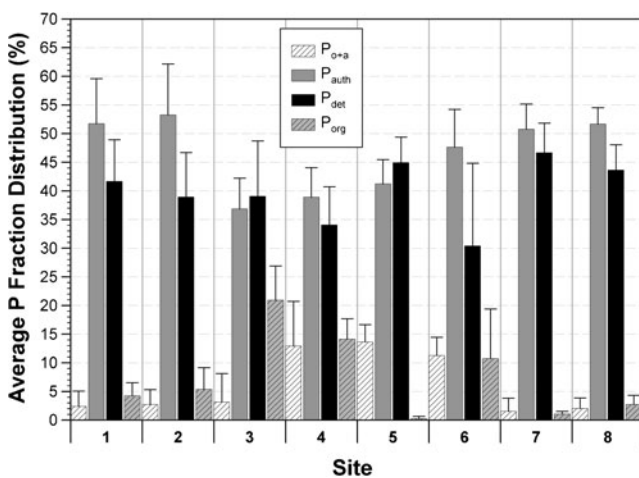


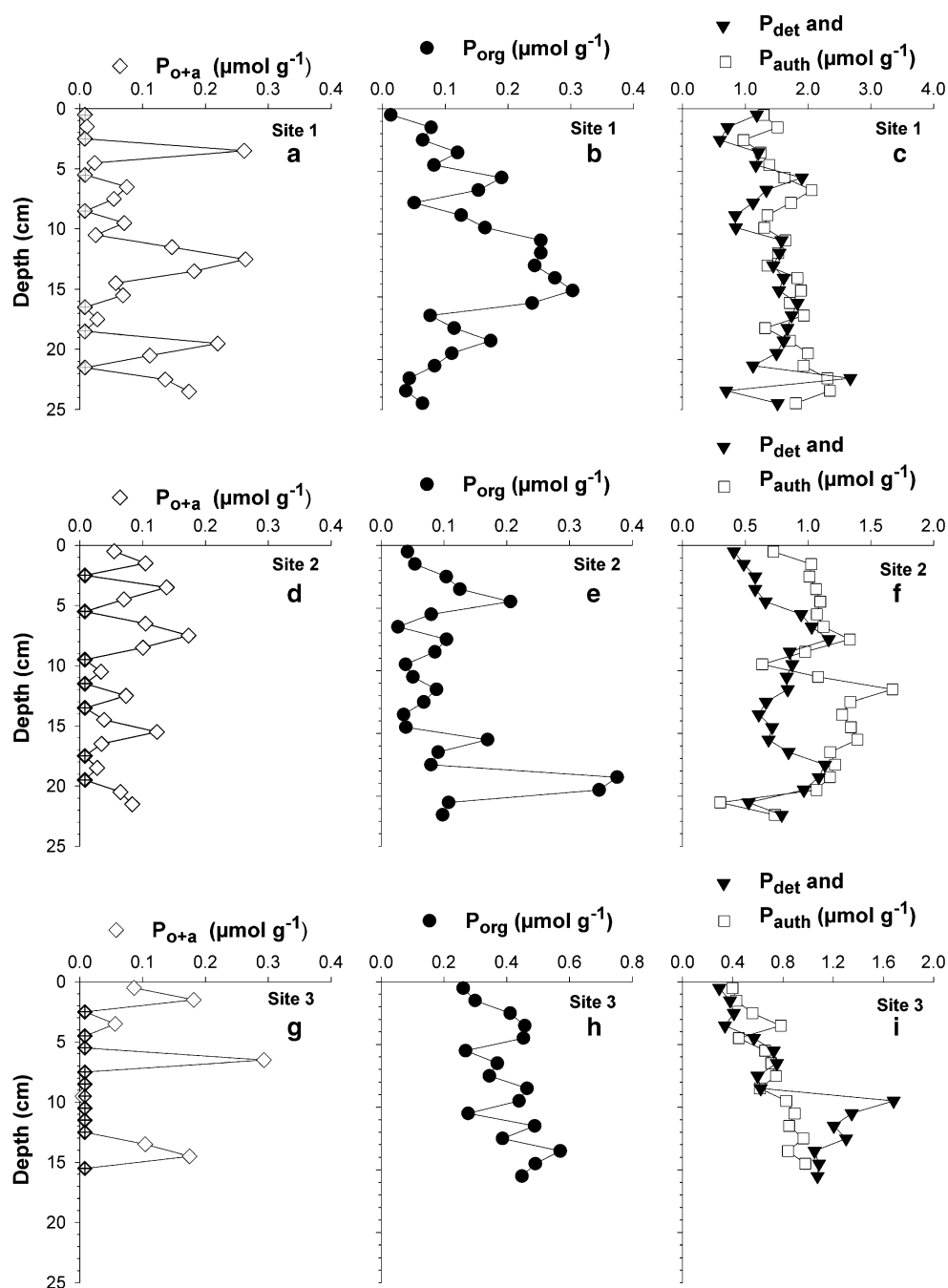
Fig. 4 Average percent of adsorbed + associated to oxyhydroxides (P_{o+a}), authigenic (P_{auth}), detrital (P_{det}), and organic (P_{org}) phosphorus for each core. The average percent was calculated relative to the total P, defined as $P_{tot} = P_{o+a} + P_{auth} + P_{det} + P_{org}$. Error bars represent ± 1 standard deviation

September 2007, concentrations of $\text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+$ were significantly higher than in March (Fig. 6), ranging from 9.9 (site 5) to 78 μM (site 2). Chl. *a* concentrations from March 2009 were highest in site 1 (OLL; 0.9 mg m^{-3}) and then decreased until site 4, where there was a sudden increase in the concentration (0.6 mg m^{-3}), and continued to decrease again in the higher salinity sites (sites 5 to 8). The concentration, however, in site 7 was below the detection limit ($\leq 0.072 \text{ mg m}^{-3}$). In September 2007, Chl. *a* concentrations were considerably higher in all the ponds (Fig. 6), with concentrations ranging from 0.33 (site 7) to 25 mg m^{-3} (site 4). Mixing salinity-nutrient curves for both sampling periods showed that the behavior of the nutrients was not conservative (i.e., due to simple evapoconcentration).

Discussion

Froelich et al. (1982) determined that in coastal upwelling regions, the primary source of P to the sediments is from organic matter (OM) formed in the water column. The OLL and evaporation ponds of GN also appear to have high concentrations of OM and are thought to be highly biologically productive environments. Dissolved organic carbon (DOC) concentrations reported by Des Marais et al. (1989) show that the values increase from the OLL to the higher salinity ponds. These DOC concentrations ranged from $0.45 \pm 0.15 \text{ mM}$ (inlet from the OLL to pond 1) to $6.2 \pm 0.80 \text{ mM}$ in pond 10 (a pond not considered in this work), with the concentrations increasing from each site to the next. These data, compared to other study areas, are rather high. In a brief review of the literature from other environments described as “highly productive,” it is evident that the concentrations of DOC in the water columns of the sites in GN are at least two orders of magnitude higher. For example, Dafner et al. (1999) reported values for DOC of 0.048 to 0.089 mM for cross-shelf samples in the Gulf of Cadiz, Spain. Santinelli et al. (2008) also reported DOC values lower than those found in GN along the western Sardinian Shelf of the Mediterranean during two distinct periods: the spring bloom in March and intensified upwelling in September (concentrations ranged from 0.043 ± 0.01 to $0.074 \pm 0.04 \text{ mM}$), with concentrations displaying similar values over the two sampling periods. Based on the significant concentrations of DOC in the water column, which were reported by Des Marais et al. (1989), as well as the OM produced by the microbial communities in GN (which are found on the surface of the sediments), we can conclude that there are, in fact, high quantities of OM present in this system and that it is highly biologically productive. For sites 1 and 2, the biological productivity (visual observation of abundant flora and fauna; Table 1) in these sites throughout the course of the year is likely contributing

Fig. 5 Down core concentrations of adsorbed + associated to oxyhydroxides (P_{o+a}), authigenic (P_{auth}), detrital (P_{det}), and organic (P_{org}) phosphorus for each core. Crossed diamonds and circles with white centers represent concentrations of P_{o+a} and P_{org} , respectively, which were found to be equal to, or below the detection limit

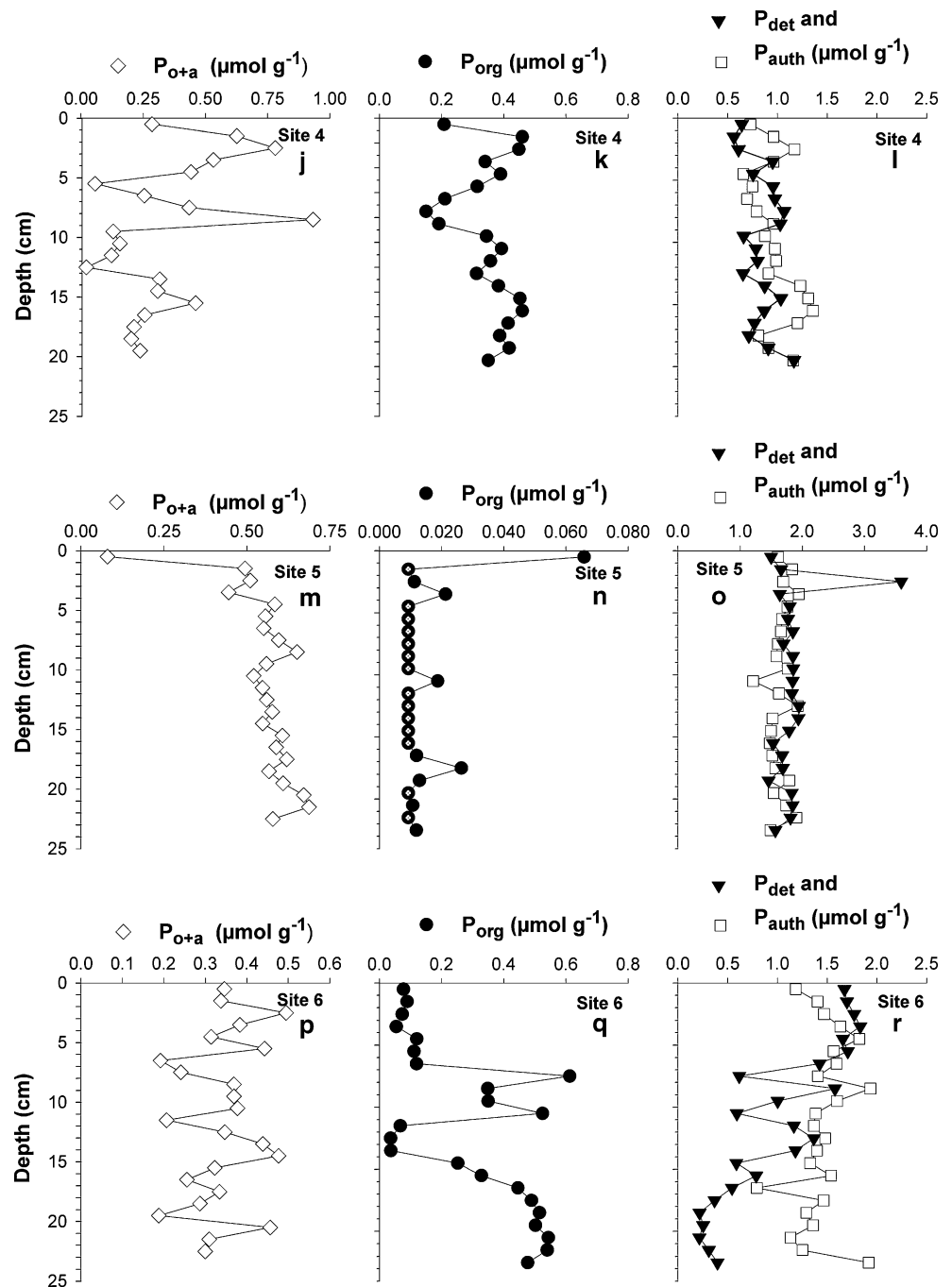


significant amounts of OM (and subsequently DOC) to the sediments.

It is likely that sinking OM from the water column is being remineralized on the surface of the mats in sites 3 to 8. This may be evident from the fact that the $\text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+$ concentrations in the water column were high in September 2007 (concentration range, 9.9–78 μM), when Chl. *a* concentrations were higher, but were low in March 2009 (concentration range, 0.4–9.0 μM), when concentrations of Chl. *a* were lower. Also, it is unlikely, based on the low Chl. *a* concentrations (used as a proxy for water column phytoplankton biomass), that

phytoplankton are consuming large quantities of dissolved nutrients during the March sampling period (Fig. 6). The inorganic nitrogen ($\text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+$) to PO_4^{3-} ratios (N/P) for the March sampling period were all below the Redfield value of 16, except for site 2 (ranging from 0.6 to 16; Table 4), indicating that demand was generally greater than the supply and that neither nutrient was in excess. There was one significant exception, however, to this general observation: Site 3 in September 2007 had an exceptionally high PO_4^{3-} concentration (4.8 μM ; Fig. 6). For the most part, the effects of evapoconcentration for nutrients seem to be diminished by biological activity: in

Fig. 5 (continued)

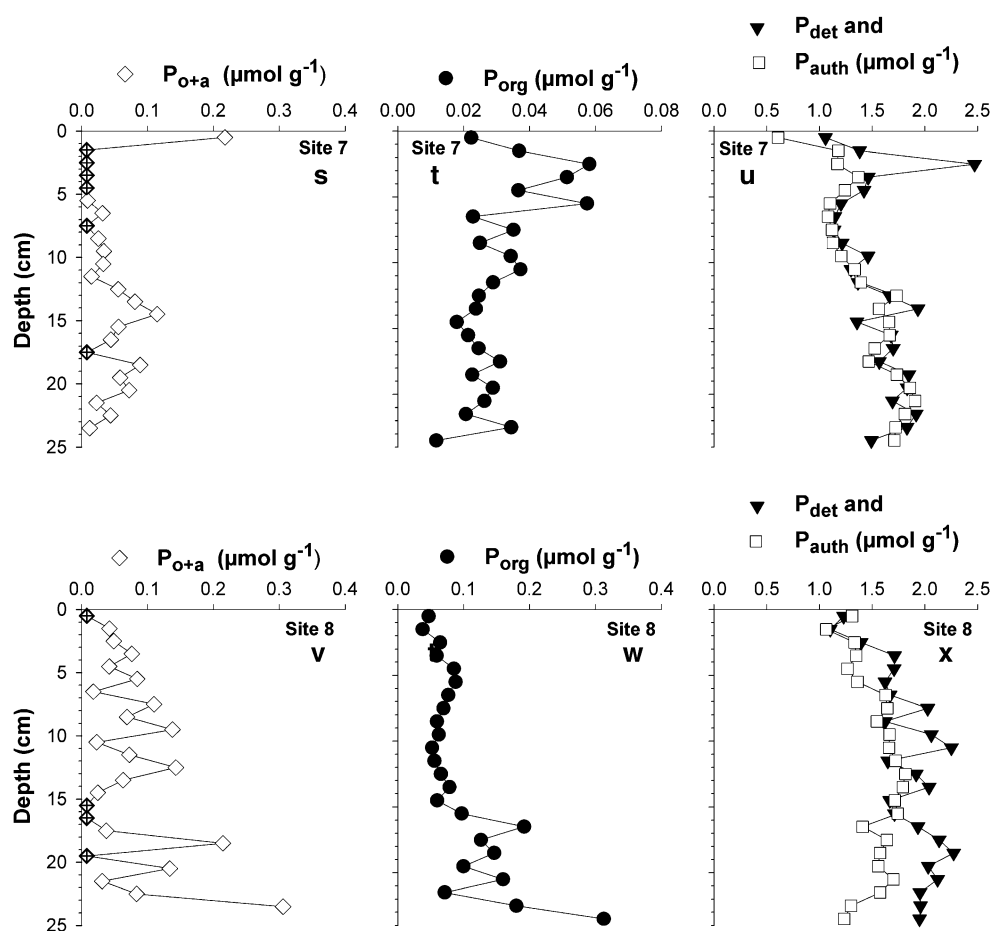


September, both PO_4^{3-} and $\text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+$ began to increase in concentration, but then decreased when the Chl. *a* concentrations increased. Concentrations of both constituents then started to increase, slightly, in the higher salinity ponds once again. In GN, possibly due to biological productivity, evapoconcentration of water column nutrients does not seem to occur with any regularity. This is also supported by the non-conservative nature of nutrient concentrations for both March and September. There does not seem to be any significant evidence of increased PO_4^{3-} concentrations in the water column

(except for site 3 in September), which may indicate that dissolved PO_4^{3-} is diffusing out of the sediments (Fig. 6).

Similarly to oceanic and other coastal bodies of water in the region, there appears to be some degree of seasonality to the Chl. *a* and nutrient concentrations in the water column of the evaporation ponds. The differences in the Chl. *a* concentration between March and September sampling periods are likely due to seasonality. There is an increase in the coastal upwelling of the region, which is strongest from March to June, with a Chl. *a* maximum in July (Espinosa-Carreón et al. 2001) and intensity of sun light. Thus, the water

Fig. 5 (continued)



pumped into the evaporation ponds from the OLL is most probably already higher in Chl *a*. In order to determine the implications of this seasonal effect on the diagenesis of P, further research is required.

Since presently very few studies exist of hypersaline sediments, it may be difficult to find adequate examples to

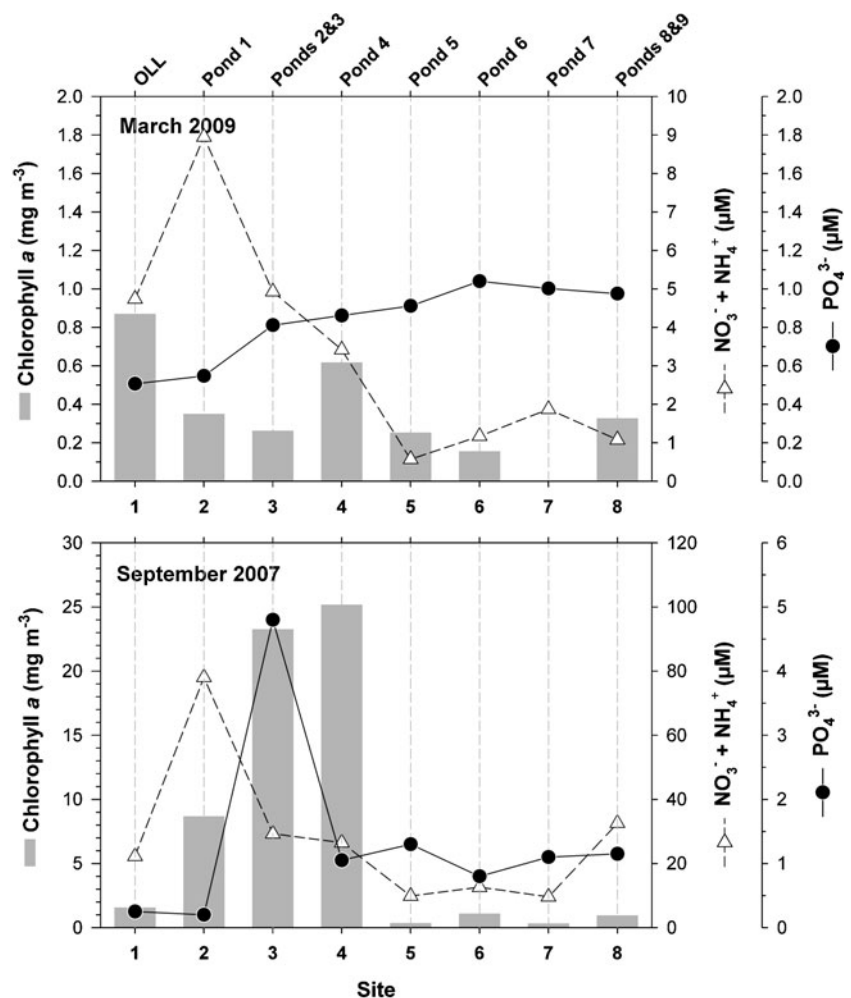
make comparisons to GN. In a study by Coelho et al. (2004) in the Mondego Estuary (Portugal), it was reported that for three distinct zones (described as outer, intermediate, and inner parts of the estuary), between 29% (inner portion) and 51% (outer portion) of the total P was found in a fraction analogous to our P_{o+a} (since a different method

Table 3 Average fluxes (± 1 standard deviation) for adsorbed + associated to oxyhydroxides (P_{o+a}), authigenic (P_{auth}), detrital (P_{det}), organic (P_{org}), reactive (P_r), non-reactive (P_{nr}), marine-derived (P_{mar}), and total (P_{tot}) phosphorus for each of the eight sites

Site	P_{o+a}	P_{auth}	P_{det}	P_{org}	P_r	P_{nr}	P_{mar}	P_{tot}
	($\times 10^{-4} \text{ mol m}^{-2} \text{ year}^{-1}$)							
1	12 $\pm$ 13	208 $\pm$ 70	250 $\pm$ 52	21 $\pm$ 13	33 $\pm$ 20	458 $\pm$ 103	283 $\pm$ 56	491 $\pm$ 108
2	9 $\pm$ 7	163 $\pm$ 44	118 $\pm$ 32	17 $\pm$ 14	25 $\pm$ 15	282 $\pm$ 62	188 $\pm$ 48	307 $\pm$ 67
3	9 $\pm$ 13	112 $\pm$ 33	127 $\pm$ 63	61 $\pm$ 14	70 $\pm$ 19	239 $\pm$ 90	181 $\pm$ 41	309 $\pm$ 94
4	51 $\pm$ 36	146 $\pm$ 31	127 $\pm$ 26	53 $\pm$ 14	104 $\pm$ 38	273 $\pm$ 43	250 $\pm$ 58	377 $\pm$ 64
5	83 $\pm$ 18	250 $\pm$ 26	277 $\pm$ 63	2 $\pm$ 2	333 $\pm$ 32	527 $\pm$ 69	335 $\pm$ 31	612 $\pm$ 71
6	51 $\pm$ 13	151 $\pm$ 89	219 $\pm$ 38	44 $\pm$ 31	95 $\pm$ 31	369 $\pm$ 110	314 $\pm$ 44	464 $\pm$ 91
7	7 $\pm$ 7	234 $\pm$ 49	216 $\pm$ 48	5 $\pm$ 2	11 $\pm$ 7	449 $\pm$ 86	245 $\pm$ 49	461 $\pm$ 85
8	11 $\pm$ 11	275 $\pm$ 45	230 $\pm$ 31	15 $\pm$ 9	26 $\pm$ 18	505 $\pm$ 67	301 $\pm$ 56	531 $\pm$ 73
Overall average	29 $\pm$ 33	197 $\pm$ 74	200 $\pm$ 72	22 $\pm$ 25	86 $\pm$ 102	397 $\pm$ 130	266 $\pm$ 70	451 $\pm$ 127

The last row represents the average of all eight sites

Fig. 6 Chl. *a*, PO_4^{3-} , and $\text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+$ concentrations from September 2007 (*bottom*) and March 2009 (*top*). The concentration of Chl. *a* was below the detection limit ($<0.072 \text{ mg m}^{-3}$) for site 7 in March 2007



was used). In another study that used a similar extraction method to ours, Babu and Nath (2005) found that the $P_{\text{o+a}}$ fraction accounted for only 5–9% of the total P in continental margin sediments of the Arabian Sea (Table 2; though the salinity was not reported, it can be assumed that the shelf region is not hypersaline). The results from GN ($1.5 \pm 2.3\%$ to $14 \pm 3.0\%$; Fig. 2) seem to fit better with those of Babu and Nath (2005) rather than with those of Coelho et al. (2004). This is not to be expected since an estuarine environment is presumably more similar to GN than a larger, deeper body of water. Concentrations of $P_{\text{o+a}}$ in GN (for all the samples ranged from ≤ 0.0073 to $0.933 \mu\text{mol g}^{-1}$) were more similar to those determined by Filippelli and Delaney (1995) in Eastern Equatorial Pacific sediments than those determined by Babu and Nath (2005). Using a slightly different method than the Anderson and Delaney (2000) SEDEX scheme, Filippelli and Delaney (1995) determined that for adsorbed or loosely sorbed P, the concentrations ranged from 0.2 to $2 \mu\text{mol g}^{-1}$, and for the Fe-bound P fraction, the concentrations ranged from 0.5 to $3 \mu\text{mol g}^{-1}$. When these two fractions are added to equal $P_{\text{o+a}}$, the result was $0.7\text{--}5 \mu\text{mol g}^{-1}$, which were somewhat similar to those found in GN (Table 2).

The strikingly low concentrations of $P_{\text{o+a}}$ in the cores ($\leq 0.0073\text{--}0.93 \mu\text{mol g}^{-1}$; Fig. 5a–c) are likely due to the fact that the sediments of GN are, for all practical purposes, anoxic and thus theoretically should prevent the formation of Fe-oxyhydroxides or at least promote their reductive dissolution. According to the results of various other studies (Table 2), the average $P_{\text{o+a}}$ for the eight sites ($0.2 \pm 0.3 \mu\text{mol g}^{-1}$) and the

Table 4 Inorganic nitrogen ($\text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+$) to PO_4^{3-} molar ratios (N/P) for the March and September sampling period for each site

Site number	N/P September 2007	N/P March 2009
1	89	9.4
2	390	16
3	6.1	6.1
4	25	4.0
5	7.6	0.6
6	16	1.1
7	8.7	1.9
8	28	1.1

high end of the range ($0.93 \mu\text{mol g}^{-1}$) are lower than expected based on data from other regions (Table 2). It is also possible that some degree of Fe limitation for the formation of oxides and $P_{\text{o+a}}$ may be taking place. This hypothesis would require further investigation.

P_{auth} is thought to be of importance in the formation of phosphorite deposits in regions of high biological productivity (Ruttenberg and Berner 1993) and has been well documented in previous studies (Froelich et al. 1982; Filippelli and Delaney 1995, 1996). With the exception of sites 3 and 5, P_{auth} represented the greatest average percent of P_{tot} ($41 \pm 4\%$ to $52 \pm 8\%$; Fig. 4). These results are in good agreement with the results of Filippelli and Delaney (1995) for sediments from an Equatorial Pacific upwelling zone ($72\text{--}81\%$; Table 2). Ruttenberg and Berner (1993) reported that high rates (and percentages; Table 2) of authigenic mineral formation (associated with P) are expected in sediments with high concentrations of terrigenous material, such as estuaries and continental margins. Froelich et al. (1982) also suggested that in environments where there are high rates of OM deposition to the sediments, high rates of authigenic mineral formation may also occur. The evaporation ponds of GN have the necessary conditions for producing high concentrations of authigenic minerals: (1) sediments high in terrestrial organic matter (since the ponds were constructed on top of the existing desert flora, and it is also likely that wind-blown terrestrial OM, along with bird excrement, enters the ponds), (2) a shallow oxygenated water column ($\sim 1\text{-m}$ average depth), and (3) high rates of water column biological productivity (microbial mats, Chl. *a*, and zooplankton). Due to the fact that the water column is very shallow, it is likely that the OM settling on the sediments (in sites without microbial mats, and the OM associated to microbial mats in the other sites) has not been subjected to extensive degradation or remineralization within the water column before it reaches the sediments. Based on Ruttenberg and Berner (1993), the deeper core samples may represent authigenic minerals formed from purely terrigenous organic matter (in this case from the time when the ponds were created). With the available data, it is difficult to determine at which depth in the sediments purely terrigenous organic matter may be found. Loebner et al. (1987) reported the existence of extensive deposits of phosphorites (sedimentary deposits containing $\sim 5\text{--}40$ wt.% P_2O_5 ; Burdige 2006) and phosphatic sands (sandy phosphorite deposits) all along the Baja California continental margin and, more specifically, in San Cristobal Bay which is located just outside the OLL. It is likely that much of the Ca and some of the P_{auth} (in deeper sediments than those sampled here) were deposited during higher sea level stands, although this theory would require further investigation.

It is known that detrital material is of igneous or metamorphic (terrestrial) origin and is therefore not consid-

ered to be part of the reactive P reservoir (Ruttenberg 1992; Burdige 2006). Due to the fact that down core profiles of P_{det} and P_{auth} exhibit similar behavior (Fig. 5a–c) and their average concentrations from the eight sites result in a significant relationship ($r^2=0.72$, $n=8$, $p \leq 0.01$), it is possible that, as has been previously suggested by Froelich et al. (1982), high concentrations of P_{auth} form in the presence of high quantities of terrestrial matter such as those found in coastal regions and continental margins. The range of the average percent of P_{det} in GN was $30 \pm 14\%$ (site 6) to $47 \pm 5\%$ (site 7). Coelho et al. (2004) reported that the non-reactive P fraction (this fraction does not have an analog in the extraction scheme used for this study) accounted for only 3.7% to 6.7% (as non-reactive organic P) of the total P in anoxic mud sediments of Mondego Estuary. Filippelli and Delaney (1995), however, reported concentrations higher for P_{auth} in the Eastern Equatorial Pacific upwelling zone (average $P_{\text{auth}} = 8.3 \pm 0.9\text{--}10 \pm 0.4 \mu\text{mol g}^{-1}$; Table 2) than those found in GN ($P_{\text{auth}} = 0.3\text{--}2.5 \mu\text{mol g}^{-1}$). On a percentage-wise basis, P_{det} values from GN ($30 \pm 14\%$ to $47 \pm 5\%$) were similar to those reported by Ruttenberg and Berner (1993) for the Long Island Sound-FOAM site (LIS-FOAM; $36\text{--}47\%$). The percentage of P_{det} is higher in GN than in many other study sites (Table 2) and is likely due to two reasons: first, the concentrations of the $P_{\text{o+a}}$ and P_{org} fractions are lower than in other study sites and, second, due to the proximity to terrigenous material.

P_{org} , similarly to $P_{\text{o+a}}$, represents a small portion of the P_{tot} (Fig. 4). Since P_{org} is part of the reactive P reservoir, it is therefore subject to sink-switching (Ruttenberg and Berner 1993) and would not be expected to represent a significant portion of P_{tot} if diagenetic release of PO_4^{3-} to the pore waters is rapid. Since concentrations of PO_4^{3-} in the water column were relatively low ($0.2\text{--}1.7 \mu\text{M}$), as were the Chl. *a* concentrations (as a representation of phytoplankton biomass), there is little evidence that PO_4^{3-} is being released to the water column, possibly indicating that PO_4^{3-} is retained in the sediments and converted to P_{auth} (see Froelich et al. 1982 for a full discussion of P_{auth} formation). When considering that the average percent P_{org} is very low ($0.25 \pm 0.43\%$ to $21 \pm 6\%$) and the average percentage of P_{auth} is high ($37 \pm 5\%$ to $53 \pm 9\%$), then the OM that reaches the sediments is most probably transformed from P_{org} to P_{auth} . In terms of other studies, the concentrations of P_{org} in GN were more similar to those found by Filippelli and Delaney (1995) in the Eastern Equatorial Pacific than other coastal studies (Table 2). For the LIS-FOAM and Mississippi Delta sediments, Ruttenberg and Berner (1993) reported P_{org} percentages of approximately 11% to 22% (average 15%, $n=7$) and approximately 20% to 29% (average 24%, $n=18$), respectively, which, for the most part, are higher than our results from GN (Table 2). They also concluded, based on the low variability of their

results, that sink-switching was taking place. Therefore, based on the criteria established by Ruttenberg and Berner (1993), the near-constancy of the down core P_{tot} concentrations and the changes in the down core concentrations of the reactive and authigenic fractions of P, it can be deduced that sink-switching is likely occurring in sediments from GN. The near-constancy of P_{tot} also implies that sources apart from the deposition of OM at the sediment surface are not significantly contributing to the formation of P_{auth} via sink-switching. At this time, it is impossible to determine the cause of the apparent increase in down core P_{tot} in site 3.

Atkinson (1987) also found low concentrations of P_{tot} in the hypersaline sediments of Shark Bay (SB) in Western Australia. The highest salinity on record for this embayment, however, was only 65 psu. In contrast with the higher salinity sediments (sites 3 to 8) of GN, Atkinson (1987) found that in the highest salinity region (65 psu), bioturbation was occurring, thus affecting the fractionation of P_{tot} . It should also be pointed out that tidal reworking of the sediments was also reported for SB (Atkinson 1990). This does not occur in evaporation ponds of GN as these ponds are not tidal. P_{org} in SB sediments was also determined to be quite low (0.12 ± 0.01 , 0.84 ± 0.03 , and $0.82 \pm 0.04 \mu\text{mol g}^{-1}$ in three cores with water column salinities of 65, 55, and 38 psu, respectively; Atkinson, 1987; Table 2). P_{tot} results for GN, however, were on average even lower (from 2.04 ± 0.44 to $4.12 \pm 0.46 \mu\text{mol g}^{-1}$) than those reported for SB and other study sites (Table 2). GN sediments, in terms of P fractionation, most closely resemble the Equatorial Pacific sediments studied by Filippelli and Delaney (1995) and LIS-FOAM sediments studied by Ruttenberg and Berner (1993) than other hypersaline environments or coastal estuaries.

Based on the comparison of data presented in Table 2, we found that GN is a unique environment. The other study sites in this table were chosen because they represented other regions that are found to be highly biologically productive and range from estuaries to near shore and continental shelf environments to the pelagic open ocean. Few similarities between GN and these sites are seen, although low P_{tot} concentrations are also seen in SB. Distribution of P fractions were most similar to the LIS-FOAM site, possibly due to the fact that both sites are anoxic sulfidic.

In general, there were no significant down core discernable patterns for $P_{\text{inorg}}/\text{Ca}$ values, nor were there any significant down core pattern seen in the concentrations of Ca or the parallel behavior of P_{auth} and Ca. Regression analysis showed that there were no significant correlations between Ca and P_{auth} in any of the sites. Furthermore, no significant relationships were found between Ca concentration and grain size, as was found by Atkinson (1990) in SB.

Average fluxes of P_{org} and P_{tot} were higher than some other previously reported values for other highly biologically

productive regions (it is common to consider only these two fractions). Here, we discuss P_{org} (since it is reported often due to its relation to organic carbon) and P_{tot} . Since the percentage of P_{det} in GN is quite significant and it is not part of the marine-derived P reservoir, we report P_{mar} along with P_{tot} . Filippelli and Delaney (1995) reported P_{tot} fluxes for three cores from Equatorial Pacific sediments as $(2.6 \pm 1.5) \times 10^{-4}$, $(2.7 \pm 1.6) \times 10^{-4}$, and $(2.2 \pm 1.3) \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-2} \text{ year}^{-1}$, which, when compared to the average flux for P_{tot} ($451 \pm 127) \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ for the present study (Table 3), it was found that GN sediments had fluxes more than two orders of magnitude greater than this highly productive region of the Equatorial Pacific. Even when considering only P_{mar} in GN, with an average for the eight sites of $(266 \pm 70) \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-2} \text{ year}^{-1}$, there is still a two order of magnitude difference between fluxes found in GN and those reported by Filippelli and Delaney (1995). Monbet et al. (2007) determined a burial flux for P_{org} in a core located within a river catchment off the North Eastern coast of Australia to be $20 \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-2} \text{ year}^{-1}$. This flux is very similar to the P_{org} flux determined for GN ($22 \pm 25) \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-2} \text{ year}^{-1}$. The core from Monbet et al. (2007) was taken from a region of high agricultural production and heavy use of fertilizers rich in P, whereas the average value from GN is in the absence of anthropogenic influences. It should be expected that some degree of degradation of OM will occur in the water column and of remineralization in the sediments as processes of early diagenesis progress; however, it is clear that the flux of P to the sediments in GN is exceptionally high, as is the degree of burial in the form P_{nr} , with an overall average of $(397 \pm 130) \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-2} \text{ year}^{-1}$ (Table 3). When average P_{r} was compared among the sites, it was determined that the highest value was obtained in site 5, with values in sites 1 to 5 increasing and then decreasing in sites 6 to 8 (Fig. 7). The overall increase in site 5 may likely

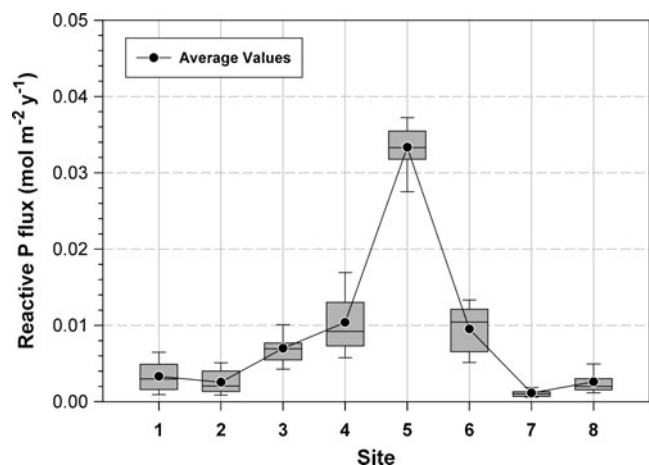


Fig. 7 Box plots for the range of flux values of reactive $P = P_{\text{org}} + P_{\text{auth}}$ in each of the eight sites. The average value of the flux of reactive P is also displayed

be due to the fact that this is where the most well-developed microbial mats (and subsequent deposition of organic matter to the sediments) are found. As for the increase and decrease in P_r , it is possible that this may be attributed to the degree of development of the microbial mats in the individual ponds, with increasing development of the mats from site 1 (no mats) to site 5 and then decreasing development of the mat from sites 6 to 8 (where gypsum precipitation begins to occur).

Conclusions

The sediments of GN are anoxic–sulfidic close to the sediment–water interface at all sites. This characteristic is potentially having a distinct effect on the formation of the P_{o+a} fraction which, along with the P_{org} fraction, comprise a small percentage of the P_{tot} . P_{auth} comprises the greatest overall portion of P_{tot} , followed by P_{det} .

Nutrient and Chl. *a* concentrations seem to be more affected by biogeochemical processes in the water column and salinity, respectively, rather than by evapoconcentration effects, as reported for other hypersaline bodies. Further studies would be required to elucidate if a seasonal signal for nutrients and Chl. *a* is present, as well as the potential effect that seasonality may have on P diagenesis.

Due to the apparent high productivity of the OLL and all the evaporation ponds, it can be assumed that significant amounts of OM are in fact being deposited in the sediments of all the sites. It can also be assumed that under the purely diagenetic conditions found throughout GN, sink-switching is causing the transformation of P associated to OM (P_{org}) into P_{auth} and that P is being retained in the sediments primarily as P_{auth} . Further support for this contention is the near-constant nature of the down core concentrations of P_{tot} . These results suggest that there are no other deep core sources of P to the sediments and argues in favor of the redistribution of P_{org} to P_{auth} . Though it is known that high concentrations of authigenically formed P components of the sediments are found adjacent to GN, the most likely explanation for P_{auth} formation in surface sediments (including those studied here) is sink-switching. Further study of coastal waters off GN and deeper sediment cores would be required to definitively answer this question.

No solid conclusions about the role of Ca can be drawn from the results presented here. It is likely that the dominant forms of Ca in GN are in the form of gypsum and calcium carbonate. No clear patterns were found for P_{inorg}/Ca values, nor correlations with P_{auth} .

The fluxes for all the fractions of P are, in general, greater than those previously reported for other zones known to be high in biological productivity. This finding may have important implications in paleoceanographic terms since it

has been reported that salt evaporation zones, such as GN, were significantly more widespread in the geologic past than they are today (Hay et al. 2006). The characteristics of the actual sediments of GN may be able to give some insight into these paleoenvironments. Assuming that the fluxes of P to sediments of ancient salt evaporation zones were similar to those found in GN, then these sites may have been significant sinks for P and, maybe, for organic carbon as well. If the burial of P (and subsequent conversion to its mineral form) and organic carbon is greater in evaporation basins than previously thought, it is possible that these environments may have played a much more important role in global climate change than has been previously assumed. Regardless of the role of naturally occurring coastal hypersaline zones in the geologic past, it is clear that environments such as, and similar to, GN have the ability to retain high quantities of P (and possibly carbon) in the sediments.

Acknowledgments This project was funded by the Consejo Nacional de Ciencias y Tecnología (CONACYT) project number CB-2005-1-025341. We would also like to thank Exportadora del Sal, S.A.de C.V for allowing us into the saltern and David Des Marais and Brad Bebout of NASA for allowing us to accompany them on their permits. Arturo Siqueros-Valencia, Jacob Valdivieso-Ojeda, and Carlos Romero-Banuelos assisted with sample collection and analysis, and Victor Camacho-Ibar and Eduardo Campos-Ortiz for nutrient analysis: we are grateful to all for their help. Finally, we thank the two anonymous reviewers whose suggestions improved this work. Support for J.J.R. in the form of a CONACYT Research Assistantship is greatly acknowledged.

References

- Anderson, L.D., and M.L. Delaney. 2000. Sequential extraction and analysis of phosphorus in marine sediments: Streamlining of the SEDEX procedure. *Limnology and Oceanography* 45: 509–515.
- Aspila, K.I., H. Agemian, and A.S.Y. Chua. 1976. A semi-automatic method for the determination of inorganic, organic and total phosphate in sediments. *Analyst* 101: 187–197.
- Atkinson, M.J. 1987. Low phosphorus sediments in a hypersaline marine bay. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 24: 335–347.
- Atkinson, M.J. 1990. Dynamics of phosphate in Shark Bay, Western Australia. In *Research in shark bay*, eds. P.F. Berry, S.D. Bradshaw, and B.R. Wilson, 49–60. Western Australian Museum.
- Babu, C.P., and B.N. Nath. 2005. Processes controlling forms of phosphorus in surficial sediments from the eastern Arabian Sea impinged by varying bottom water oxygenation conditions. *Deep-Sea Research II* 52: 1965–1980.
- Bevington, P.R. 1969. *Data reduction and error analysis for the physical sciences*, 336 p. New York: McGraw Hill.
- Burdige, D.J. 2006. *Geochemistry of marine sediments*. Princeton University Press, 609 p.
- Canfield, D.E. 1989. Reactive iron in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53: 619–632.
- Carmona, R., and G.D. Danemann. 1998. Spatiotemporal distribution of birds at the Guerrero Negro Saltworks, Baja California Sur, Mexico. *Ciencias Marinas* 24: 389–408.
- Coelho, J.P., M.R. Flindt, H.S. Jensen, A.I. Lillebø, and M.A. Pardal. 2004. Phosphorus speciation and availability in intertidal sediments

- of a temperate estuary: Relation to eutrophication and annual P-fluxes. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 61: 583–590.
- Dafner, E.V., R. Sempéré, N. González, F. Gomez, and M. Goutx. 1999. Cross-slope variations of dissolved organic carbon in the Gulf of Cadiz, NE Atlantic Ocean (February 1998). *Marine Ecology Progress Series* 189: 301–306.
- Des Marais, D.J. 1995. Biogeochemistry of hypersaline microbial mats. In *Advances in microbial ecology*, ed. J.G. Jones, 251–274. New York: Plenum.
- Des Marais, D.J., Y. Cohen, H. Nguyen, M. Cheatham, T. Cheatham, and E. Munoz. 1989. Carbon isotope trends in the hypersaline ponds and microbial mats at Guerrero Negro, Baja California Sur, Mexico: Implications for Precambrian stromatolites. In *Microbial mats physiological ecology of benthic microbial communities*, eds. Y. Cohen and E. Rosenberg. American Society of Microbiology.
- Des Marais, D.J., E. D'Amelio, J.D. Farmer, B.B. Jorgensen, A.C. Palmisano, and B.K. Pierson. 1992. Case study of a modern microbial mat-building community: The submerged cyanobacterial mats of Guerrero Negro, Baja California Sur, Mexico. In *The Proterozoic biosphere: a multidisciplinary study*, ed. W.C. Schopf and C. Klein, 325–334. Cambridge: Cambridge University Press.
- Espinosa-Carreón, T.L., G. Gaxiola-Castro, J.M. Robles-Pacheco, and S. Nájera-Martínez. 2001. Temperature, salinity, nutrients and chlorophyll *a* in coastal waters of the Southern California Bight. *Ciencias marinas* 27: 397–422.
- Filippelli, G.M. and M. L. Delaney. 1995. Phosphorus geochemistry and accumulation rates in the Eastern Equatorial Pacific Ocean: Results from leg 138. In *Proceedings of the Ocean Drilling Program, scientific results, vol. 138*, eds. N.G. Pisias, L.A. Mayer, T.R., Janecek, A. Palmer-Julson, and T.H. Andel, 757–767.
- Filippelli, G.M., and M.L. Delaney. 1996. Phosphorus geochemistry of equatorial Pacific sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60: 1479–1495.
- Fleming, E.D., B.M. Bebout, and R.W. Castenholz. 2007. Effects of salinity and light intensity on the resumption of photosynthesis in rehydrated cyanobacterial mats from Baja California Sur, Mexico. *Journal of phycology* 43: 15–24.
- Froelich, P.N., M.L. Bender, N.A. Luedtke, G.R. Heath, and T. Devries. 1982. The marine phosphorus cycle. *American Journal of Science* 282: 474–511.
- Hay, W.W., A. Migdisov, A.N. Balukhovskiy, C.N. Wold, S. Flogel, and E. Soding. 2006. Evaporites and the salinity of the ocean during the Phanerozoic: Implications for climate, ocean circulation and life. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 240: 3–46.
- Huerta-Diaz, M., and J. Morse. 1990. A quantitative method for determination of trace metal concentrations in sedimentary pyrite. *Marine Chemistry* 29: 119–144.
- Huerta-Diaz, M.A., A. Tovar-Sanchez, G. Filippelli, J. Latimer, and S. A. Sañudo-Wilhelmy. 2005. A combined CDB-MAGIC method for the determination of phosphorus associated with sedimentary iron oxides. *Applied Geochemistry* 20: 2108–2115.
- Loebner, B.J., D.Z. Piper, and J.G. Vedder. 1987. Phosphorite deposits along the Western North American continental margin. In *Geology resources potential of the continental margin of Western North America and adjacent ocean basins—Beaufort Sea to Baja California*, eds. D.W. Scholl, A. Grantz, and J.G. Vedder, 773–791.
- Lucotte, M., and B. D'Anglejan. 1985. A comparison of several methods for the determination of iron hydroxides and associated orthophosphates in estuarine particulate matter. *Chemical Geology* 48: 257–264.
- Mai, B., E.Y. Zeng, X. Luo, Q. Yang, G. Zhang, X. Li, G. Sheng, and J. Fu. 2005. Abundances, depositional fluxes, and homologue patterns of polychlorinated biphenyls in dated sediment cores from the Pearl River Delta, China. *Environmental Science & Technology* 39: 49–56.
- Monbet, Ph, G.J. Brunskill, I. Zagorskis, and J. Pfitzner. 2007. Phosphorus speciation in the sediment and mass balance for the central region of the Great Barrier Reef continental shelf (Australia). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71: 2726–2779.
- Myers, J., R. Morrison, Z. Antas, B. Harrington, T. Lovejoy, M. Sallaberry, S. Senner, and A. Tarak. 1987. Conservation strategy for migratory species. *American Journal of Science* 75: 19–26.
- Parsons, T.R., Y. Maita, and C.M. Lalli. 1984. *A manual of chemical and biological methods for seawater analysis*, 173. New York: Pergamon.
- Ruttenberg, K.C. 1992. Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments. *Limnology and Oceanography* 37: 1460–1482.
- Ruttenberg, K.C. 1993. Reassessment of the oceanic residence time of phosphorus. *Chemical Geology* 107: 405–409.
- Ruttenberg, K.C., and R.A. Berner. 1993. Authigenic formation and burial in sediments from non-upwelling, continental margin environments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57: 991–1007.
- Santinelli, C., A. Ribott, R. Sorgente, G.P. Gasparini, L. Nannicini, S. Vignudelli, and A. Seritti. 2008. Coastal dynamics and dissolved organic carbon in the western Sardinian shelf (Western Mediterranean). *Journal of Marine Science* 74: 167–188.
- Smith, S.V. 1984. Phosphorus versus nitrogen limitation in the marine environment. *Limnology and Oceanography* 29: 1149–1160.
- Smith, J.M., S.J. Green, C.A. Kelley, L. Prufert-Bebout, and B.M. Bebout. 2008. Shifts in methanogen community structure and function associated with long-term manipulation of sulfate and salinity in a hypersaline microbial mat. *Environmental Microbiology* 10: 386–394.
- Strickland, J.D.H., and T.R. Parsons. 1972. A practical handbook of seawater analysis, 2nd ed. Bulletin of Fisheries Research Board of Ottawa No. 176, Ottawa, Canada, 310.
- Tessier, A., P.G.C. Campbell, and M. Bisson. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* 51: 844–851.
- Vink, S., R.M. Chambers, and S.V. Smith. 1997. Distribution of phosphorus in sediments from Tomales Bay, California. *Marine Geology* 139: 157–179.

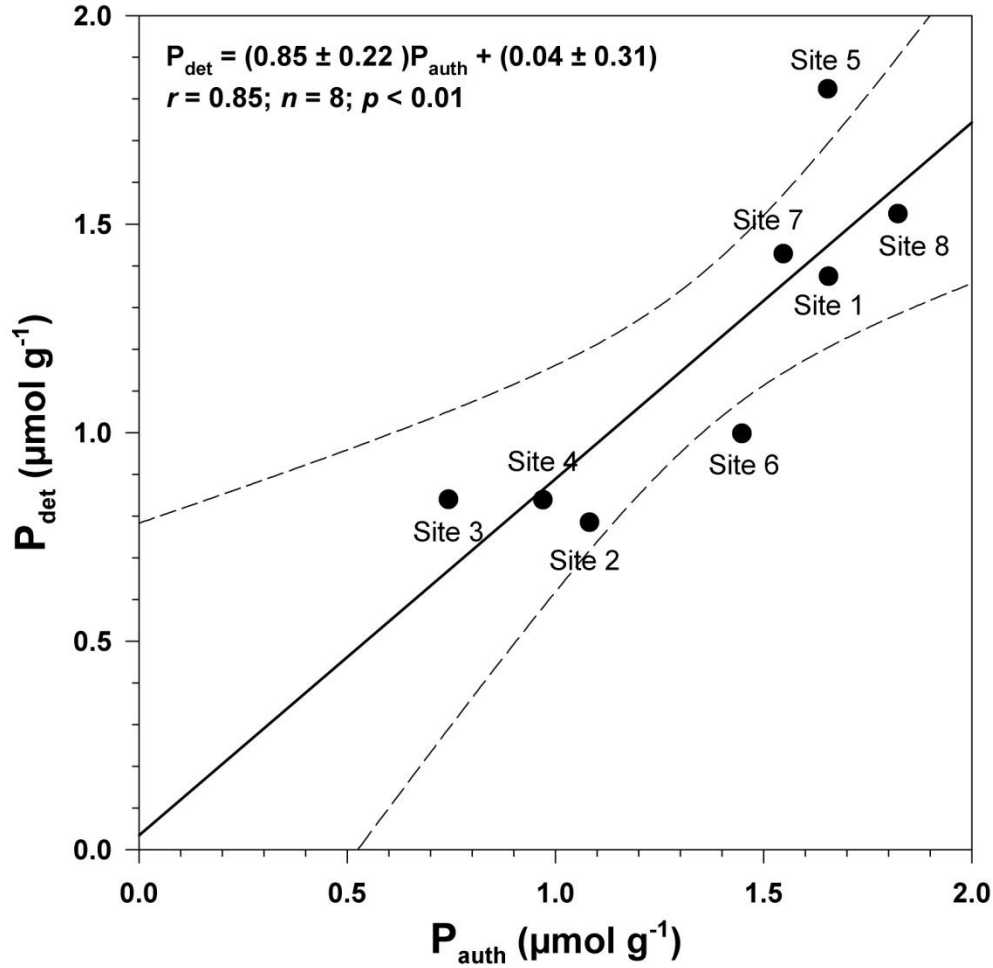


Figure 3.12. Results from the regression analysis (continuous line) for the average concentrations of each site for the authigenic (P_{auth}) versus detrital (P_{det}) phosphorus fractions for each site. The dashed black lines represent the 95% confidence interval.

3.4.5 Fósforo orgánico (P_{org}), carbono orgánico (C_{org}) y razones molares de ($C:P$)_{org}

El P_{org} , similar a la fracción de P_{o+a} , no constituyó una gran parte del P_{tot} , ya que en los sitios 5, 7, y 8 se observaron los menores porcentajes de P_{org} en promedio en el núcleo ($0.25 \pm 0.43\%$, $1.1 \pm 0.5\%$, and $3.0 \pm 1.6\%$, respectivamente; Figura 3.6). Desde que esta fracción es parte del reservorio de P reactivo, esta por lo tanto sujeto al sink-switching (Ruttenberg y Berner, 1993) y se espera que esta fracción no represente una parte significativa de P_{tot} , si la remineralización diagenética de MO a sus componentes

inorgánicos (específicamente PO_4^{3-}) es rápido. Desde que las concentraciones de PO_4^{3-} disuelto fueron relativamente bajas (0.2 a 1.7 μM ; Fig. 3.2) en la columna de agua, hay muy poca evidencia de que el PO_4^{3-} liberado al agua intersticial se difunde a la columna de agua. Este resultado posiblemente indica que el PO_4^{3-} es retenido en los sedimentos para formar minerales autigénicos. Cuando se considera que el porcentaje de P_{org} relativo al P_{tot} es muy bajo, específicamente comparado con otros sitios de estudio (Tabla 3.4; 0.25 ± 0.43 a 5.4 ± 3.8 %; con la excepción de los sitios 3, 4 y 6: 21 ± 6 , 14 ± 4 %, y 11 ± 9 %, respectivamente) y que el porcentaje promedio de P_{auth} es mayor (37 ± 5 a 53 ± 9 %), junto con la producción biológica (en la columna de agua en los sitios 1 y 2, y en los tapetes microbianos en los sitios 3 a 8), se puede concluir que el P asociado a la MO que alcanza los sedimentos está siendo transformado rápidamente de P_{org} a P_{auth} . Esto es apoyado por el hecho que el P_{tot} no incrementa considerablemente con la profundidad, indicando redistribución, en lugar de que exista una fuente, para las varias fracciones de P. Ruttenberg y Berner (1993) reportaron porcentajes para el P_{org} de 11 a 22% y de 20 a 29% para LIS-FOAM y sedimentos del Delta del Mississippi, respectivamente, los cuales para la mayor parte no son similares a los resultados de GN. Las concentraciones del Pacífico Este Ecuatorial reportadas por Filipelli y Delaney (1995), fueron sin embargo mucho más similares a las de GN, con concentraciones entre 0.1 a 1.5 $\mu\text{mol g}^{-1}$ (concentraciones promedio en GN varían desde 0.014 ± 0.012 $\mu\text{mol g}^{-1}$ en el sitio 5 hasta 0.40 ± 0.09 $\mu\text{mol g}^{-1}$ en el sitio 3; Tabla 3.9). Basados en el bajo grado de variabilidad reportados para los núcleos en esos dos estudios, los autores además argumentan que el sink-switching, o redistribución de las fracciones del P, fue la causa del consumo de P_{org} y de la formación de P_{auth} . Por lo tanto, es razonable asumir que basado en los resultados de estos y otros

estudios previos, el sink-switching ocurre además en los sedimentos de GN. También es de notarse que los sedimentos en GN son inherentemente más bajos en P_{org} que en otros sitios de estudio, pero similares a otra región hipersalina como lo es Shark Bay, Australia.

Tabla 3.9. Concentraciones de P orgánico para los ocho sitios de Guerrero Negro.
Nota:S.D. Desviación estándar.

Profundidad (cm)	Sitio 1	Sitio 2	Sitio 3	Sitio 4	Sitio 5	Sitio 6	Sitio 7	Sitio 8
	(μmol g ⁻¹)							
0.5	0.013	0.042	0.26	0.21	0.066	0.077	0.022	0.047
1.5	0.078	0.054	0.30	0.46	≤0.0097	0.089	0.037	0.038
2.5	0.064	0.10	0.41	0.45	0.011	0.073	0.058	0.064
3.5	0.12	0.13	0.46	0.34	0.021	0.055	0.051	0.059
4.5	0.082	0.21	0.45	0.39	≤0.0097	0.12	0.037	0.085
5.5	0.19	0.080	0.27	0.31	≤0.0097	0.11	0.057	0.088
6.5	0.15	0.027	0.37	0.21	≤0.0097	0.12	0.023	0.077
7.5	0.051	0.10	0.34	0.15	≤0.0097	0.61	0.035	0.069
8.5	0.13	0.086	0.46	0.19	≤0.0097	0.35	0.025	0.059
9.5	0.16	0.039	0.44	0.34	≤0.0097	0.35	0.034	0.062
10.5	0.25	0.050	0.28	0.39	0.019	0.52	0.037	0.052
11.5	0.25	0.088	0.49	0.36	≤0.0097	0.07	0.029	0.056
12.5	0.24	0.068	0.39	0.31	≤0.0097	0.04	0.025	0.066
13.5	0.28	0.036	0.57	0.38	≤0.0097	0.04	0.024	0.078
14.5	0.30	0.039	0.49	0.45	≤0.0097	0.25	0.018	0.060
15.5	0.24	0.17	0.45	0.46	0.0083	0.33	0.021	0.10
16.5	0.076	0.091	----	0.41	0.012	0.45	0.025	0.19
17.5	0.11	0.079	----	0.39	0.026	0.49	0.031	0.13
18.5	0.17	0.38	----	0.42	0.013	0.52	0.023	0.15
19.5	0.11	0.35	----	0.35	0.0049	0.50	0.029	0.10
20.5	0.083	0.11	----	----	0.011	0.54	0.026	0.16
21.5	0.043	0.098	----	----	≤0.0097	0.54	0.021	0.071
22.5	0.037	0.042	----	----	0.012	0.48	0.034	0.18
23.5	0.064	----	----	----	≤0.0097	----	0.012	0.31
Promedio	0.138	0.110	0.40	0.35	0.014	0.29	0.031	0.098
D.E.	0.085	0.092	0.09	0.09	0.012	0.21	0.012	0.068

Las concentraciones de C_{org} para los núcleos en los sitios 3 y 4 son, en general, una orden de magnitud mayor que en otros sitios de estudio (Tabla 3.10). En los sitios 1

y 2, la Chl. *a* en la columna de agua y el resto de la biología (incluyendo, pero no limitado para peces, algas y DOC), son claramente las fuentes de C_{org} a los sedimentos. En el resto de los sitios, aunque hay concentraciones de Chl *a* que se pueden medir en la columna de agua y en alguna biota de esta misma, estos no son probablemente una fuente significativa de MO a los sedimentos debido a la extensas comunidades de tapetes microbianos que están presentes y los cuales se encuentran en estas fosas de alta salinidad (Tabla 2.1). Estas comunidades aparentemente crean una efectiva barrera entre la columna de agua y los sedimentos. Las mayores concentraciones de C_{org} en las capas superficiales ocurren en los sitios 3, 7, y 8 (0.80×10^4 , 1.4×10^4 , y $0.76 \times 10^4 \mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente; Tabla 3.10), con una tendencia en general de disminuir en los núcleos en los sitios 7 y 8, pero no en el sitio 3. El incremento en el núcleo del sitio 3 sugiere que la tasa de depositación de MO es variable y la tasa a la cual ocurre la remineralización no es constante. La oxidación de MO liberaría PO_4^{3-} al agua intersticial, el cual esta entonces disponible para las reacciones de sink-switching. El promedio de concentraciones más alto se observó en los sitios 3 y 4, con valores de $(1.3 \pm 0.45) \times 10^4 \mu\text{mol g}^{-1}$ y $(1.2 \pm 0.31) \times 10^4 \mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente, y el menor en el sitio 1, con valor de $(0.11 \pm 0.041) \times 10^4 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Figura 3.7). Es razonable asumir que la LOL, donde no hay tapetes microbianos y las concentraciones de Chl. *a* son bajas estacionalmente (Septiembre; Figura 3.2) tendría menores concentraciones de C_{org} que el resto de los sitios (Tabla 3.10).

Las concentraciones promedio de C_{org} para los ocho sitios en GN fueron altas en comparación a las reportadas para otros estudios en aéreas altamente productivas por un orden de magnitud, pero en el mismo orden de magnitud con otra región hipersalina (Tabla 3.11). Existe muy poca información disponible para los sedimentos de Shark Bay,

sin embargo, las concentraciones de P_{tot} y P_{org} también han presentado ser bastante bajas con valores de $(C:P)_{\text{org}}$ y concentraciones de C_{org} mucho más altas que otros estudios (ver discusión).

Tabla 3.10. Concentraciones de carbón orgánico (C_{org}) para el núcleo en cada uno de los ocho sitios de Guerrero Negro. Nota: S.D. Desviación estándar.

Profundidad (cm)	Sitio 1	Sitio 2	Sitio 3	Sitio 4	Sitio 5	Sitio 6	Sitio 7	Sitio 8
	(x10 ⁴ μmol g ⁻¹)							
0.5	0.072	0.32	0.79	0.38	0.45	0.32	1.4	0.76
1.5	0.090	0.35	2.0	1.4	0.25	0.12	0.42	0.63
2.5	0.087	0.41	1.8	1.5	0.22	0.13	0.38	0.44
3.5	0.082	0.49	2.2	1.1	0.33	0.17	0.30	0.32
4.5	0.087	0.57	1.6	1.6	0.23	0.25	0.24	0.32
5.5	0.18	0.28	1.0	0.92	0.17	0.24	0.37	0.31
6.5	0.11	0.22	1.4	0.77	0.19	0.30	0.51	0.34
7.5	0.091	0.30	1.3	0.68	0.23	0.67	0.45	0.30
8.5	0.11	0.30	1.5	1.1	0.29	0.31	0.34	0.27
9.5	0.15	0.25	1.0	1.2	0.19	0.60	0.16	0.19
10.5	0.13	0.23	0.93	1.3	0.26	0.78	0.20	0.19
11.5	0.19	0.36	0.86	1.3	0.20	0.84	0.24	0.20
12.5	0.20	0.32	0.76	1.4	0.23	0.31	0.28	0.19
13.5	0.18	0.27	1.5	1.4	0.21	0.13	0.17	0.23
14.5	0.17	0.30	1.0	1.4	0.25	0.28	0.28	0.38
15.5	0.13	0.53	0.72	1.4	0.22	0.44	0.20	0.42
16.5	0.068	0.33	----	1.4	0.27	1.2	0.14	0.74
17.5	0.10	0.37	----	1.3	0.17	1.2	0.14	0.45
18.5	0.12	0.70	----	1.4	0.16	1.3	0.13	0.50
19.5	0.098	0.75	----	1.3	0.16	1.3	0.16	0.51
20.5	0.090	0.81	----	----	0.16	1.3	0.19	0.34
21.5	0.086	0.79	----	----	0.12	1.3	0.19	0.28
22.5	0.063	----	----	----	0.24	1.2	0.26	0.49
23.5	0.093	----	----	----	----	0.21	0.34	0.98
Promedio	0.12	0.42	1.3	1.2	0.22	0.62	0.31	0.41
D.E.	0.041	0.19	0.45	0.31	0.069	0.46	0.25	0.20

Como se mencionó en el capítulo 1, (la razón carbón orgánico a fosforo orgánico) $(C:P)_{org}$ es un parámetro que puede ser usado para determinar la composición de C relativa a P en sedimentos y puede ser usados además en varios estudios paleoceanográficos (ver Capítulo 1 para una discusión más detallada) desde que la razón $(C:P)_{org}$ es esencialmente usada para determinar la intensidad de la remineralización redox-dependiente del P (Kraal et al., 2010). Los altos valores para la razón molar de $(C:P)_{org}$ (rankeados desde un promedio de $1.2 \times 10^4 \pm 9.9 \times 10^3$ en el sitio 1 a $1.9 \times 10^5 \pm 6.0 \times 10^4$ en el sitio 5; Tabla 3.11) y altas concentraciones de C_{org} (Tabla 3.10) en GN, sugieren fuertemente que la preservación de cantidades significativas de C_{org} sucede en todos los sitios. Esto puede ser evidente además con el hecho de que las concentraciones en la parte inferior del núcleo a veces muestran un incremento, en comparación con lo que sucede en la superficie donde las concentraciones son mayores y disminuyen en la parte inferior del núcleo lo cual sería indicativo de remineralización a lo largo del tiempo (Figura 3.7). Cuando se comparan estos resultados con otros ambientes, las concentraciones de C_{org} en GN son en su mayor parte más altas (Tabla 3.12), y las concentraciones de P_{org} más bajas (Figura 3.13; Tabla 3.4). Es interesante notar que en el sitio 5, las concentraciones de P_{org} (Tabla 3.9) y C_{org} (Tabla 3.13) se encuentran en su mínimo a lo largo de todos los sitios, pero los valores de $(C:P)_{org}$ son los más altos (Tabla 3.12). Desde que las concentraciones de P_{org} en este sitio estuvieron por debajo del límite de detección, esto sugiere que pudiera presentarse remineralización preferencial del P_{org} sobre C_{org} .

Tabla 3.11. Concentraciones de C_{org} de otros estudios. En la literatura, estos fueron algunas de las concentraciones más altas encontradas para C_{org} en ambientes costeros.

Sitio	C_{org} ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Referencia
Gulf of Mexico ^(a)	$(4.6 \pm 1.8) \times 10^2$	(1)
Inner Gulf of Finland ^(b)	$(4.3 \pm 0.2) \times 10^2$	(2)
Shark Bay, S = 38 ^(c)	$(1.3 \pm 0.05) \times 10^3$	(3)
Shark Bay, S = 55 ^(c)	$(2.6 \pm 0.1) \times 10^3$	(3)
Shark Bay, S = 65 ^(c)	$(1.4 \pm 0.06) \times 10^3$	(3)
Hinchinbrook Channel ^(d)	$(5.6 \pm 1.6) \times 10^3$	(4)
Rockingham Bay ^(d)	$(3.2 \pm 1.8) \times 10^2$	(4)
Outer and continental shelf ^(d)	$(2.5 \pm 0.9) \times 10^2$	(4)
Promedio este estudio	$(5.3 \pm 4.7) \times 10^3$	-----

Filipek and Owen (1981); (2) Lukkari et al. (2008); (3) Atkinson (1987); (4) Monbet et al. (2007); (a) Study conducted in the Gulf of Mexico on the outer Texas shelf. The core was collected in approximately 30 m of water and was the shallowest of the study. (b) Core taken down stream of the Kymijoki River in Ahvenkoskenlahti Bay, in the Gulf of Finland. (c) Study conducted in Western Australia. The data presented here are from three cores taken along a salinity gradient (n = 15, 15, and 11, respectively); only P_{org} and P_{tot} were reported. (d) Surficial sediments extending off the coast of Queensland, Australia. The sites used here were one influenced by fluvial input (Hinchinbrook Channel, n = 3), one further into open water (Rockingham Bay, n = 5), and one farthest from the coast, in the Coral Sea (outer and continental shelf, n = 6).

Tabla 3.12. Valores de (C:P)_{org} para el núcleo (carbón orgánico a fosforo orgánico) razones molares $\pm$ 1 desviación estándar (S.D.) para los ocho sitios de estudio.

Profundidad (cm)	Sitio 1	Sitio 2	Sitio 3	Sitio 4	Sitio 5	Sitio 6	Sitio 7	Sitio 8
	(razón molar)							
0.5	5.5x10 ⁴	7.7x10 ⁴	3.0x10 ⁴	1.9x10 ⁴	6.8x10 ⁴	4.1x10 ⁴	6.1x10 ⁵	1.6x10 ⁵
1.5	1.2x10 ⁴	6.6x10 ⁴	6.7x10 ⁴	3.1x10 ⁴	2.6x10 ⁵	1.3x10 ⁴	1.1x10 ⁵	1.7x10 ⁵
2.5	1.4x10 ⁴	4.0x10 ⁴	4.3x10 ⁴	3.2x10 ⁴	2.0x10 ⁵	1.8x10 ⁴	6.5x10 ⁴	6.8x10 ⁴
3.5	6.7x10 ³	3.9x10 ⁴	4.7x10 ⁴	3.2x10 ⁴	1.5x10 ⁵	3.1x10 ⁴	5.9x10 ⁴	5.5x10 ⁴
4.5	1.1x10 ⁴	2.8x10 ⁴	3.6x10 ⁴	4.2x10 ⁴	2.4x10 ⁵	2.1x10 ⁴	6.6x10 ⁴	3.8x10 ⁴
5.5	9.6x10 ³	3.6x10 ⁴	3.7x10 ⁴	2.9x10 ⁴	1.7x10 ⁵	2.1x10 ⁴	6.4x10 ⁴	3.5x10 ⁴
6.5	7.0x10 ³	8.4x10 ⁴	3.8x10 ⁴	3.7x10 ⁴	1.9x10 ⁵	2.5x10 ⁴	2.1x10 ⁵	4.5x10 ⁴
7.5	1.8x10 ⁴	2.9x10 ⁴	3.8x10 ⁴	4.6x10 ⁴	2.4x10 ⁵	1.1x10 ⁴	1.3x10 ⁵	4.3x10 ⁴
8.5	8.2x10 ³	3.5x10 ⁴	3.3x10 ⁴	5.9x10 ⁴	3.0x10 ⁵	8.9x10 ³	1.4x10 ⁵	4.5x10 ⁴
9.5	9.1x10 ³	6.3x10 ⁴	2.3x10 ⁴	3.5x10 ⁴	2.0x10 ⁵	1.7x10 ⁴	4.7x10 ⁴	3.0x10 ⁴
10.5	5.0x10 ³	4.6x10 ⁴	3.4x10 ⁴	3.2x10 ⁴	1.4x10 ⁵	1.5x10 ⁴	5.4x10 ⁴	3.6x10 ⁴
11.5	7.4x10 ³	4.1x10 ⁴	1.8x10 ⁴	3.7x10 ⁴	2.1x10 ⁵	1.3x10 ⁵	8.4x10 ⁴	3.6x10 ⁴
12.5	8.1x10 ³	4.7x10 ⁴	2.0x10 ⁴	4.3x10 ⁴	2.3x10 ⁵	8.7x10 ⁴	1.1x10 ⁵	2.9x10 ⁴
13.5	6.6x10 ³	7.5x10 ⁴	2.6x10 ⁴	3.6x10 ⁴	2.1x10 ⁵	3.6x10 ⁴	7.3x10 ⁴	2.9x10 ⁴
14.5	5.6x10 ³	7.7x10 ⁴	2.1x10 ⁴	3.1x10 ⁴	2.6x10 ⁵	1.1x10 ⁴	1.6x10 ⁵	6.4x10 ⁴
15.5	5.3x10 ³	3.1x10 ⁴	1.6x10 ³	3.1x10 ⁴	2.2x10 ⁵	1.3x10 ⁴	9.5x10 ⁴	4.4x10 ⁴
16.5	8.9x10 ³	3.6x10 ⁴	-----	3.4x10 ⁴	2.2x10 ⁵	2.7x10 ⁴	5.5x10 ⁴	3.9x10 ⁴
17.5	8.9x10 ³	4.7x10 ⁴	-----	3.5x10 ⁴	6.2x10 ⁴	2.5x10 ⁴	4.5x10 ⁴	3.6x10 ⁴
18.5	6.9x10 ³	1.9x10 ⁴	-----	3.3x10 ⁴	1.2x10 ⁵	2.4x10 ⁴	5.9x10 ⁴	3.4x10 ⁴
19.5	8.8x10 ³	2.2x10 ⁴	-----	3.7x10 ⁴	1.6x10 ⁵	2.6x10 ⁴	5.4x10 ⁴	5.1x10 ⁴
20.5	1.1x10 ⁴	7.6x10 ⁴	-----	-----	1.5x10 ⁵	2.4x10 ⁴	7.4x10 ⁴	2.1x10 ³
21.5	2.0x10 ⁴	8.0x10 ³	-----	-----	1.4x10 ⁵	2.4x10 ⁴	9.6x10 ⁴	3.9x10 ⁴
22.5	1.7x10 ⁴	-----	-----	-----	2.0x10 ⁵	2.5x10 ⁴	7.6x10 ⁴	2.7x10 ⁴
23.5	1.5x10 ⁴	-----	-----	-----	-----	-----	2.9x10 ⁵	3.1x10 ⁴
Promedio	1.2x10⁴	5.0x10⁴	3.3x10⁴	3.6x10⁴	1.9x10⁵	2.9x10⁴	1.2x10⁵	5.0x10⁴
D.E.	9.9x10³	2.1x10⁴	1.3x10⁴	7.8x10³	6.0x10⁴	2.6x10⁴	1.2x10⁵	3.7x10⁴

Asumiendo que todo el P_{org} es consumido, las concentraciones de C_{org} deberían mantenerse altas, como lo calculado en el análisis de correlación de C_{org} contra P_{org} para cada núcleo (Tabla 3.14). En esta tabla, el y-intercepto representa la concentración de C_{org} cuando el P_{org} se ha agotado en los sedimentos (e.g., cuando $P_{org} = 0$). El valor más alto de C_{org} $(42 \pm 13) \times 10^3 \mu\text{mol } C_{org} \text{ g}^{-1}$ para el y-intercepto fue encontrado en el sitio 5 (Tabla 3.14), posiblemente indicando el alto grado de remineralización preferencial de P_{org} contra C_{org} , si se asume que todo el P_{org} es consumido. Los resultados de este análisis asumen que el P_{org} es consumido completamente, sin embargo, los resultados para el análisis sedimentario muestran claramente que este no es el caso. En este caso, se uso un análisis de correlación porque el P_{org} y el C_{org} son variables que no co-varian.

Tabla 3.13. Resultados del análisis de correlación del C_{org} contra P_{org} . Si la remineralización del P_{org} estuviera ocurriendo en los sedimentos, entonces el valor del y-intercepto representaría la concentración de C_{org} cuando todo el P_{org} es consumido (e.g., $P_{org} = 0$).

Sitio	r	y-intercepto ($\mu\text{mol } C_{org} \text{ g}^{-1}$)	Pendiente (razón molar)	n	Significancia
1	0.87	$(4.2 \pm 0.50) \times 10^3$	$(0.58 \pm 0.081) \times 10^3$	24	$p < 0.001$
2	0.71	$(2.6 \pm 0.46) \times 10^3$	$(14 \pm 3.2) \times 10^3$	22	$p < 0.001$
3	0.17	$(9.4 \pm 5.3) \times 10^3$	$(8.2 \pm 13) \times 10^3$	16	ns
4	0.82	$(2.8 \pm 1.6) \times 10^3$	$(26 \pm 4.4) \times 10^3$	20	$p < 0.001$
5	0.78	$(1.6 \pm 0.34) \times 10^3$	$(42 \pm 13) \times 10^3$	9	$P < 0.05$
6	0.81	$(1.1 \pm 1.0) \times 10^3$	$(18 \pm 2.8) \times 10^3$	23	$p < 0.001$
7	0.014	$(3.2 \pm 1.7) \times 10^3$	$(-3.2 \pm 49) \times 10^3$	23	ns
8	0.64	$(2.0 \pm 0.61) \times 10^3$	$(21 \pm 5.3) \times 10^3$	24	$p < 0.001$

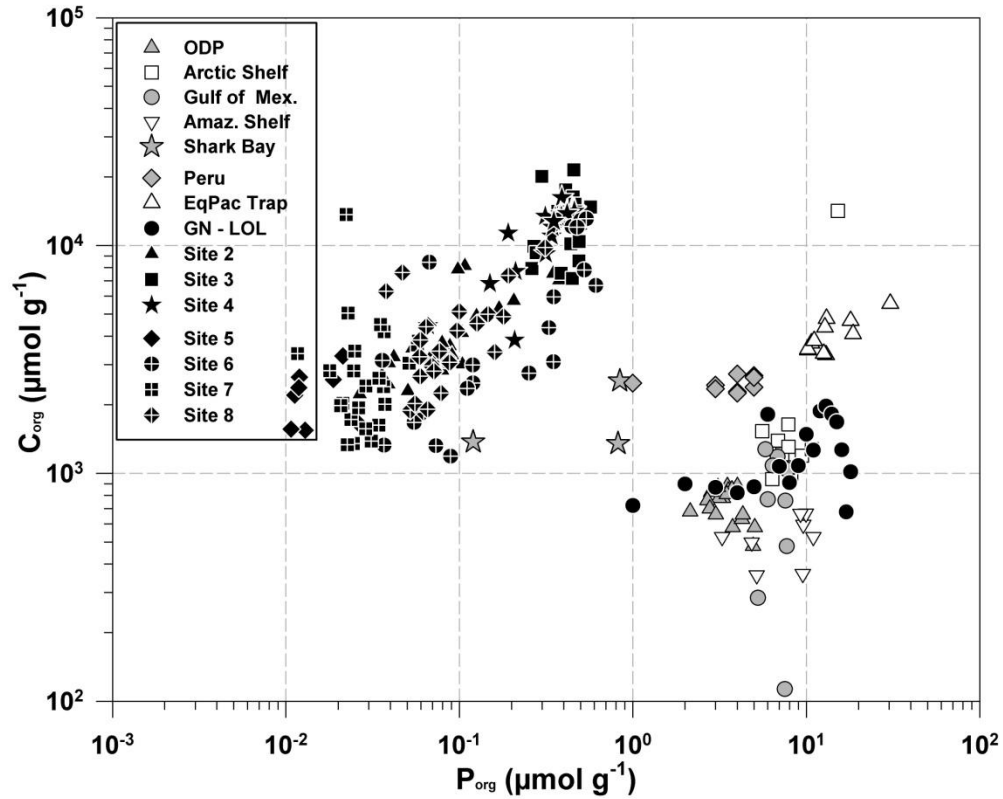


Figura 3.14. Concentraciones de C_{org} y P_{org} en sedimentos de Guerrero Negro (GN) y en otros sitios de estudio. Nótese la escala log en ambos ejes. ODP: Ocean Drilling Project sitio 932 en el abanico fluvial del Rio Amazonas (Ruttenberg y Goñi, 1997a); este núcleo representa los valores promedio de sedimentos laminados del Holoceno y Pleistoceno, el valor promedio de $(C:P)_{org}$ resulta de una combinación de depósitos de MO de agua dulce y marina. Arctic Shelf: Valores promedio de muestras superficiales recolectadas de la plataforma y el Rio Mackenzie; estas muestras representan una combinación de MO en agua dulce y de mar. (Ruttenberg y Goñi, 1997b). Gulf of Mexico: Valores promedio superficiales en sedimentos de (0 – 2 cm) de un transecto extendido desde el interior del Golfo de México a través de la plataforma de Louisiana compone una mezcla de MO marina y terrestre (Ruttenberg y Goñi, 1997b). Amazon Shelf: Sedimentos de la superficie recolectados afuera de la plataforma del Amazonas (Ruttenberg y Goñi, 1997b). Shark Bay: Los valores promedio de tres núcleos recolectados en Shark Bay, Región Oeste de Australia a lo largo de un gradiente hipersalino que comprende salinidades de 38, 55 y 65; las muestras fueron recolectadas dentro de un área donde no hubo bioturbación en los sedimentos (Atkinson, 1987). Perú: valores promedio de un núcleo recolectado en la margen continental del Perú en un área de alta tasa de acumulación en sedimentos (0.3 cm y^{-1}), probablemente de origen marino (Froelich et al., 1988). EqPac Trap: valores promedio de trampas de sedimentos colocadas en el Pacifico Ecuatorial entre 1083 y 4390 m, en una región caracterizada por bajas tasas de hundimiento de partículas (Paytan et al., 2003). GN LOL hasta el sitio 8: valores para los núcleos en LOL y las fosas de evaporación de GN particularmente resultados de este estudio. Nota: S = salinidad.

El comportamiento de las fracciones de C_{org} y P_{org} en los núcleos es muy similar para todos los sitios, excepto en los sitios 3, 5 y 7 (Tabla 3.13; Figura 3.7). En el caso del sitio 5, ya que la mayoría de los valores de P_{org} se encontraron debajo del límite de detección, no es posible hacer comentarios concretos acerca del comportamiento de esta fracción. Cuando se hicieron los análisis de correlación entre C_{org} y P_{org} para cada núcleo, la mayor correlación se observó en los sitios 1, 4 y 6 ($r = 0.87, 0.82, y 0.81$, respectivamente; todos con $P < 0.001$; Tabla 3.14). Las correlaciones más bajas se observaron en los sitios 3 y 7 ($r = 0.17 y 0.014$; ambos no significativos; Tabla 3.14). Para los sitios donde la correlación es baja, es probable que el sink-switching este ocurriendo más rápido que en los sitios donde la correlación es mayor y además podría explicar el hecho de que las concentraciones en los núcleos tengan un patrón similar, pero con correlaciones bajas. Es probable que para el caso de GN el sink-switching y la remineralización estén ocurriendo al mismo tiempo, y por consiguiente causan que las razones de $(C:P)_{org}$ sean más altas de lo que deberían ser.

Con los datos recolectados en este estudio, no es posible determinar una tasa exacta a la cual ocurre la remineralización de C_{org} y P_{org} ; sin embargo, no se puede asumir que si las tasas de remineralización de dos parámetros fueran iguales, entonces es probable que la razón observada en la capa superior de los sedimentos se hubiera conservado. No es posible determinar si esto ocurre, ya que los valores de los núcleos en algunos casos se incrementan (probablemente debido a un incremento en la deposición de MO a los sedimentos). Proporcionalmente hablando, ya que los valores de $(C:P)_{org}$ son muy altos (Tabla 3.11), una vez más se puede asumir que la remineralización de P_{org} y el sink-switching son la razón de que se presenten altos valores. También se puede notar

que las concentraciones de C_{org} son bastante altas y el P_{org} es muy bajo, lo cual matemáticamente es una razón para encontrar altos valores en las razones. Asumiendo que cada sitio de donde los núcleos fueron recolectados se pudiera considerar como ambientes particulares, entonces sería razonable asumir que las tasas en las reacciones (tal como la remineralización de MO) en los sedimentos son también distintas. No solo se puede observar estas diferencias en los sedimentos, sino también en la columna de agua (biota presente en cada sitio) y en los flujos de las diferentes fracciones de P y C_{org} (ver discusiones a continuación). Otros experimentos de las tasas en las reacciones en los sitios de GN deben realizarse para así poder determinar que está controlando los valores de $(C:P)_{org}$.

Los valores promedio en la razón molar $(C:P)_{org}$ para los núcleos, varían desde $(1.2 \pm 0.99) \times 10^4$ en el sitio 1 hasta $(19 \pm 6.0) \times 10^4$ en el sitio 5 (Tabla 3.13), fueron entre 40 y 475 veces más altos que la razón de 400 reportada previamente por Ramirez y Rose (1992) para sedimentos anóxicos de agua dulce (ver sección 1.6), y 48 veces por arriba de la razón de 4000 reportada para sedimentos anóxicos salinos por Van Cappellen y Ingall (1996), como se puede observar en la Figura 3.14. Además dos de los valores individuales para los núcleos en el sitio 5 fueron 625 y 2175 veces más altos que el valor de 4000 reportado por Van Cappellen e Ingall (1996). Las altas concentraciones de C_{org} a lo largo de todo los sitios y en los núcleos, presentaron valores promedio que varían entre $1,150 \pm 408 \mu\text{mol g}^{-1}$ para el sitio 1 hasta $12,714 \pm 4,537 \mu\text{mol g}^{-1}$ para el sitio 3 y por lo tanto se esperaría que estas concentraciones contribuyeran significativamente al valor de $(C:P)_{org}$. De manera interesante, los valores de $(C:P)_{org}$ para los núcleos no fueron siempre los más altos en las capas superficiales (Figura 3.15) donde se esperaría que se

dieran las altas concentraciones de C_{org} . Hubo varios casos en los que los valores más altos se vieron en lo profundo del núcleo, mucho más notable en los sitios 5 (donde se encontraron los tapetes microbianos mejor desarrollados) y 6. Este comportamiento puede indicar una remineralización incompleta, o, alternativamente, podría reflejar “picos” en la depositación de MO, probablemente debido al incremento del crecimiento de los tapetes o al efecto de las fuertes lluvias en temporadas de huracanes para esta región. Incrementos en la tasa de sedimentación debido a eventos intensos de lluvia (tal como sucede con huracanes a los largo de la costa de Baja California) han mostrado que causan incrementos en la tasa de descomposición de MO en relación con la fotosíntesis oxigénica (e.g., Des Marais et al., 1992), como lo opuesto sucede en otras formas de quimiosíntesis que se dan en los tapetes microbianos. Estos incrementos en la tasa de descomposición, a su vez causan un incremento en la tasa de reducción de sulfatos, y como consecuencia un incremento en la producción de sulfitos (Des Marais et al., 1992). Una situación similar fue observada en Laguna Figueroa, donde un intenso deslave entre los años 1978 a 1980 generó una capa de 2.5-cm de minerales silicoclásticos y arcillosos en los tapetes que detuvieron la deposición de sedimentos laminados (Stolz y Margulis, 1984), probablemente debido a retrabado físico de los sedimentos. En 1982, la actividad de bacterias sulfato reductoras ha retrabajado estas capas de minerales, transformándolas a una capa delgada de 5-cm de lodo anóxico rico en sulfato por debajo de una capa de evaporita de 1mm (Stolz y Margulis, 1984).

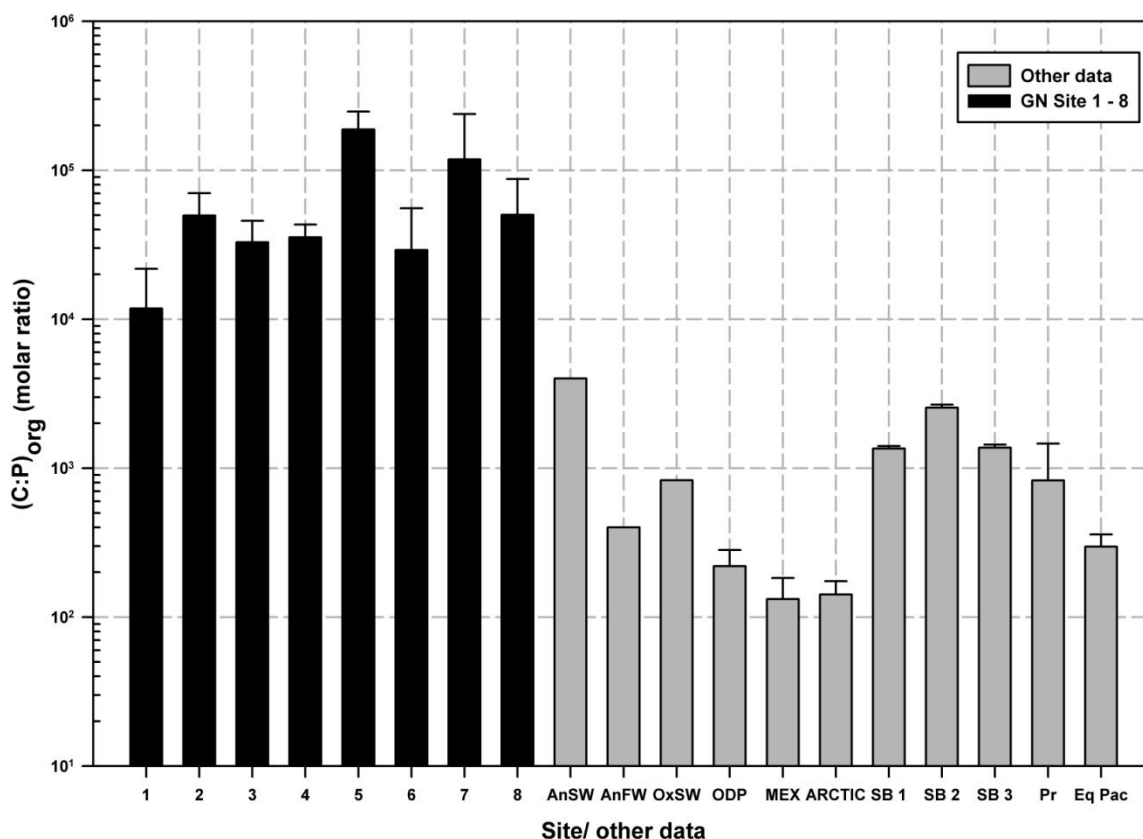


Figura 3.15. Valores promedio de razón molar de $(C:P)_{org}$ (± 1 desviación estándar) de núcleos y razones de otros estudios. Los números del 1 al 8 representan los valores promedio de $(C:P)_{org}$ para los ocho sitios en GN tomados de la tabla de valores de C:P. AnSW: resultados modelados derivados de ecuaciones de flujo para sedimentos anóxicos marinos (4000; Van Cappellen e Ingall, 1996). AnFW: resultados de sedimentos anóxicos del Rio Tuy, Venezuela (400; Ramirez y Rose, 1992). OxSW: resultados modelados derivados de ecuaciones de flujo para sedimentos marinos óxicos (200; Van Cappellen e Ingall, 1996). ODP: Ocean Drilling Project sitio 932 en el abanico pluvial del Rio Amazonas (220 ± 62 ; Ruttenberg y Goñi, 1997a); este núcleo representa los valores promedio de sedimentos laminados del Holoceno y Pleistoceno, con valores promedio de $(C:P)_{org}$ resultantes de una combinación de depósitos de MO de agua dulce. Mex: Valores promedio de sedimentos superficiales (0 – 2 cm) de un transecto extendido desde el interior del Golfo de México a través de la plataforma de Louisiana compone una mezcla de MO marina y terrestre (Ruttenberg y Goñi, 1997b). Arctic: Valores promedio de muestras recolectadas de la plataforma del Rio Mackenzie; estas muestras representan una combinación de MO de agua dulce y marina (142 ± 32 ; Ruttenberg y Goñi, 1997b). SB1, SB2, SB3: valores promedio de 3 núcleos recolectados de Shark Bay, Oeste de Australia, a lo largo de un gradiente hipersalino ($S = 38, 55$ y 65 , respectivamente); muestras fueron colectadas en un área donde no hubo bioturbación de los sedimentos ($1353 \pm 52, 2547 \pm 124$, y 1374 ± 62 , respectivamente; Atkinson, 1987). Pr: Valores promedio de un núcleo recolectado de la margen continental de Perú en una área de rápida acumulación de sedimentos (0.3 cm a^{-1}), probablemente de origen marino (827 ± 634 ; Froelich et al., 1988). Eq Pac: valores promedio de trampas de sedimentos ubicadas

en el Pacífico Ecuatorial entre 1083 y 4390 m, en una región caracterizada por tasas bajas de hundimiento de (297 ± 62) ; Paytan et al., 2003). Nótese la escala log en el eje Y.

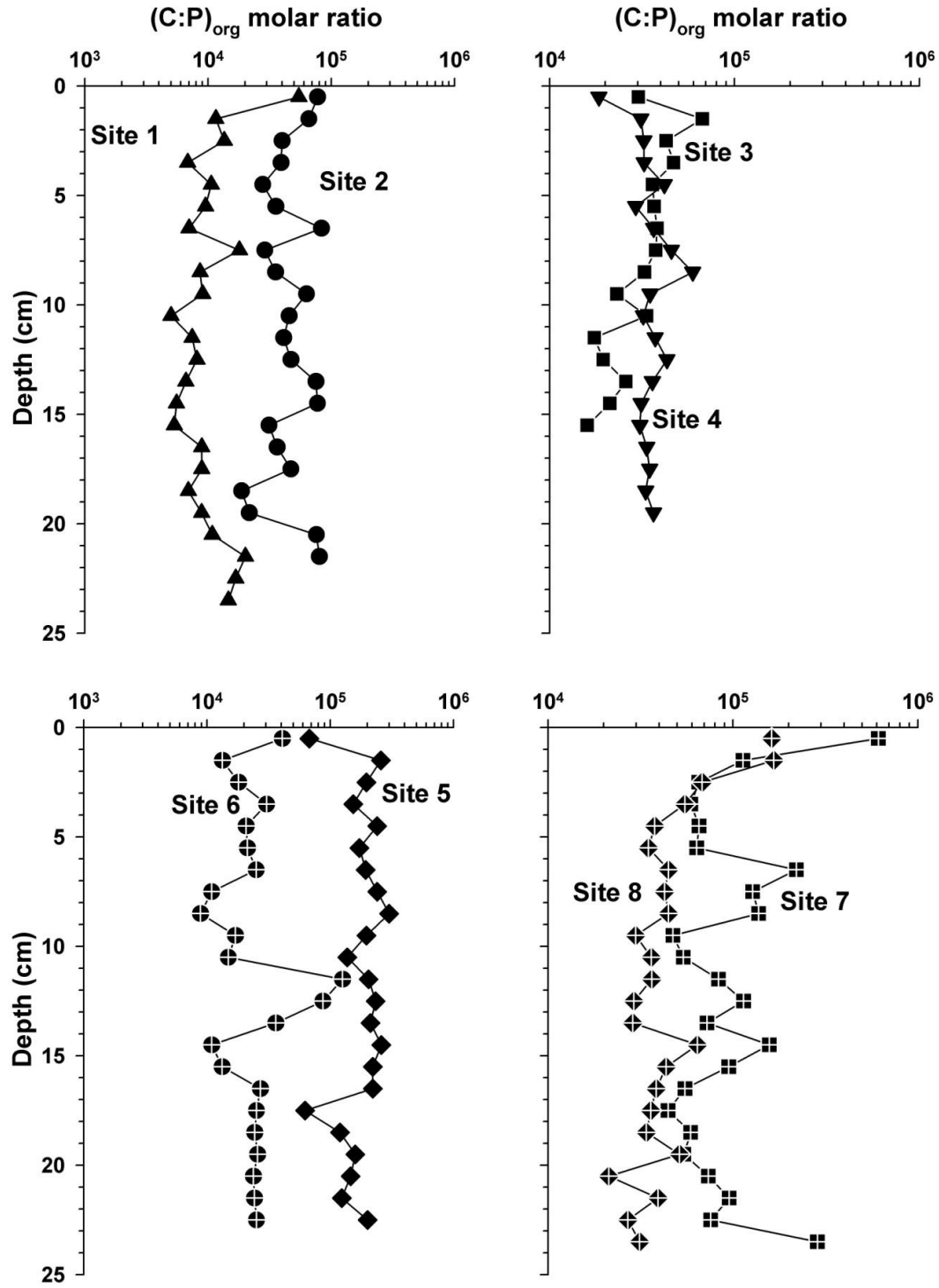


Figura 3.16. Valores molares de $(C:P)_{org}$ para los núcleos de los ocho sitios en Guerrero Negro. Nótese la escala log en el eje X.

Los datos de $(C:P)_{org}$ para Shark Bay (Australia), otro ambiente costero hipersalino, que fue generalmente diferente comparado con los resultados de GN. Para los tres núcleos de Shark Bay (salinidades: 38, 55, y 65) los valores fueron 1.3×10^3 , 2.6×10^3 , y 1.4×10^3 , respectivamente (Atkinson, 1987). Basados en la salinidad, los sitios 1 y 2 son los que se parecen más en GN (salinidades de 47 y 50, respectivamente; Tabla 2.1). En el sitio 1 (LOL), el valor de $(C:P)_{org}$ más alto para el núcleo se observó en el primer centímetro (5.5×10^4), pero fue menor en la parte inferior del núcleo incrementándose hacia la superficie (Tabla 3.11). La LOL presenta bajas concentraciones de Chl. *a* y aparentemente hubo limitación de nitrógeno en Marzo del 2008 (Figura3.2); por lo tanto la razón $(C:P)_{org}$ en este núcleo fue mucho más baja que en otros sitios con una productividad mucho más alta, incluyendo sitios con tapetes microbianos. Todos los sitios excepto el 1 y 7, presentaron una máxima subsuperficie, indicando un alto grado de preservación de C_{org} (Figura3.7). Esto puede ser resultado en parte a una preservación de grandes cantidades de MO refractada. En la literatura, ha habido un acuerdo en general acerca de que los altos valores $(C:P)_{org}$ pueden ser atribuidos a la regeneración preferencial de P_{org} relativo con el C_{org} durante la remineralización incompleta de MO en sedimentos. Por lo tanto progresivamente con el tiempo una remineralización más extensiva de MO puede conducir a que se den valores más altos de $(C:P)_{org}$ (Ruttenberg, 2003). Berner (1982) determinó que una gran parte de la preservación de MO (incluyendo el P_{org}) tiene lugar en ambientes costeros con alta productividad, tal como los estuarios y márgenes continentales. Dado que las concentraciones de P_{org} no forman una parte significativa del P_{tot} , y que las concentraciones de C_{org} son muy altas, es probable que esté sucediendo una regeneración

preferencial del P_{org} sobre el C_{org} , y dado a que las concentraciones de C_{org} son muy altas, la mayor parte de este se preservan como MO refractada. Es claro que se esta dando una remineralización de MO en estos sedimentos debido al hecho que son completamente anóxicos. La remineralización de P_{org} y la subsecuente transformación de otras fracciones del P causan que el P_{org} sea menor que otras fracciones. Los altos valores de $(C:P)_{org}$ para el caso de GN son causa de las altas concentraciones de C_{org} y bajas concentraciones de P_{org} .

Dado que actualmente existen muy pocos estudios sobre la geoquímica de sedimentos hipersalinos que llegan a presentar la salinidad en el caso de GN (de hasta 125 en las fosas de evaporación que se usaron en este trabajo, y hasta ~ 150 reportados por (Des Marais et al., 1992), se han hecho comparaciones con otros ambientes menos salinos. Aunque Atkinson (1987) también encontró bajas concentraciones de P_{tot} en los sedimentos de la bahía hipersalina de Shark Bay (SB; Western Australia), la salinidad más alta registrada para este estudio fue de 65, y donde se encontró bioturbación en SB. Por lo tanto este ejemplo no funciona como una comparación clave para GN. Se determinó a lo largo del gradiente de salinidad, el P_{tot} en los sedimentos de SB que estos están en su concentración más baja en las salinidades más altas y caso contrario sucede con las concentraciones altas en las salinidades más bajas de los sedimentos (0.97 ± 0.04 , 3.62 ± 0.11 , y $8.92 \pm 0.15 \mu\text{mol g}^{-1}$ en tres núcleos recolectados con salinidades de 65, 55 y 38, respectivamente); sin embargo, resultados en GN fueron en su mayor parte incluso menores con valores entre los 2.03 ± 0.44 hasta $4.04 \pm 0.46 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Tabla 3.2). Los sedimentos de GN en términos de especiación del P, están más relacionados con los sedimentos del Pacífico Ecuatorial estudiados por Filippelli y Delaney (1995) y los

sedimentos de LIS-FOAM estudiados por Ruttenberg y Berner (1993), con la excepción que hubo una alta proporción de P_{det} en GN. Tal vez una de las mayores diferencias entre SB y GN es que la causa principal de evaporación en SB es por radiación solar, mientras que en GN la evaporación es causada principalmente por efecto del viento. No es claro aun si la principal causa de evaporación tiene un impacto en la biota del lugar, pero Segal et al. (2009) reportaron que las comunidades fitoplanctónicas (las cuales no son comunidades dominantes en GN) son importantes para la absorción de energía solar en el proceso de evaporación. De acuerdo con diálogos establecidos con uno de los administradores de la compañía de sal ESSA, las fosas de cristalización de GN son más eficientes evaporando agua de mar que fosas equivalentes en Australia, debido a la presencia de *Dunaliella salina* (e.g., Oren, 2009) en GN, una micro alga halófila la cual no se encuentra presente en Australia (aunque los Australianos han intentado cultivarla, no lo han logrado).

3.4.6 Flujos sedimentarios de fosforo reactivo y orgánico.

Los flujos fueron determinados para cada una de las cuatro fracciones y para otras fracciones, las cuales fueron calculadas de valores de las cuatro fracciones originales. P total ($P_{tot} = P_{a+o} + P_{auth} + P_{det} + P_{org}$), P reactivo ($P_r = P_{o+a} + P_{org}$: las fracciones que pueden tener reacciones biológicas o químicas), y P derivado marino ($P_{mar} = P_{o+a} + P_{auth} + P_{org}$) para cada sitio. Los flujos de P no-reactivo ($P_{nr} = P_{auth}$ and P_{det} : las fracciones que no pueden tener reacciones biológicas o químicas mientras permanecen enterradas en los sedimentos) también fueron calculados. También se determinó el valor promedio para cada flujo (todas las fracciones de P fueron medidas y calculadas) en todas las fosas de evaporación (Tabla 3.14).

Tabla 3.14. Flujos promedio (± 1 desviación estándar) para P absorbido + asociado a oxihidróxidos (P_{o+a}), autigénico (P_{auth}), detrítico (P_{det}), orgánico (P_{org}), reactivo (P_r), no-reactivo (P_{nr}), derivado del mar (P_{mar}) y total (P_{tot}) para cada uno de los ocho sitios de GN. El último renglón representa el promedio de todos los ochos sitios.

Sitio	P_{o+a}	P_{auth}	P_{det}	P_{org}	P_r	P_{nr}	P_{mar}	P_{tot}
$(\times 10^{-4} \text{ mol m}^{-2} \text{ y}^{-1})$								
1	12 ± 13	208 ± 70	250 ± 52	21 ± 13	33 ± 20	458 ± 103	283 ± 56	491 ± 108
2	9 ± 7	163 ± 44	118 ± 32	17 ± 14	25 ± 15	282 ± 62	188 ± 48	307 ± 67
3	9 ± 13	112 ± 33	127 ± 63	61 ± 14	70 ± 19	239 ± 90	181 ± 41	309 ± 94
4	51 ± 36	146 ± 31	127 ± 26	53 ± 14	104 ± 38	273 ± 43	250 ± 58	377 ± 64
5	83 ± 18	250 ± 26	277 ± 63	2.0 ± 1.9	333 ± 32	527 ± 69	335 ± 31	612 ± 71
6	51 ± 13	151 ± 89	219 ± 38	44 ± 31	95 ± 31	369 ± 110	314 ± 44	464 ± 91
7	7 ± 7	234 ± 49	216 ± 48	5 ± 2	11 ± 7	449 ± 86	245 ± 49	461 ± 85
8	11 ± 11	275 ± 45	230 ± 31	15 ± 9	26 ± 18	505 ± 67	301 ± 56	531 ± 73
Promedio	29 ± 33	197 ± 74	200 ± 72	22 ± 25	86 ± 102	397 ± 130	266 ± 70	451 ± 127

Los flujos promedio para P_{tot} , P_{org} , P_r , P_{nr} , y P_{mar} se encontraron entre $(451 \pm 127) \times 10^{-4}$, $(22 \pm 25) \times 10^{-4}$, $(86 \pm 102) \times 10^{-4}$, $(397 \pm 130) \times 10^{-4}$, y $(266 \pm 70) \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-2} \text{ a}^{-1}$, respectivamente (Tabla 3.14). Los flujos promedio de P_{org} y de P_{tot} fueron más altos que lo reportado previamente para otras regiones con alta productividad biológica (normalmente, solo estas fracciones son reportadas). Aquí, se discute el P_{org} (ya que es reportado a menudo por su relación con el carbón orgánico) y el P_{tot} . Ya que el porcentaje de P_{det} en GN es bastante significativo, y no es parte del reservorio de P derivado del mar, se reporta el P_{mar} al igual que el P_{tot} . Filippelli y Delaney (1995) reportaron flujos de P_{tot} para los 3 núcleos localizados en una zona de surgencia y alta productividad biológica (sitios 844, 846 y 851 de Leg 136 del Ocean Drilling Program, a través del sistema de circulación ecuatorial del este) de sedimentos del Pacífico ecuatorial. Estos valores fueron $(2.6 \pm 1.4) \times 10^{-4}$, $(2.7 \pm 1.3) \times 10^{-4}$, y $(2.2 \pm 1.3) \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-2} \text{ a}^{-1}$, los cuales, cuando son comparados con el flujo promedio de P_{tot} $(451 \pm 127) \times 10^{-4}$ del presente estudio (Tabla 3.14), este representa dos órdenes de magnitud más alto que la zona de alta productividad biológica del Pacífico ecuatorial. Incluso cuando es considerado solo el P_{mar} en GN, con un promedio para los ocho sitios de $(266 \pm 70) \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-2} \text{ a}^{-1}$, existe aun dos órdenes de magnitud de diferencia entre los flujos encontrados en GN y aquellos reportados por Filippelli y Delaney (1995). Schenau y De Lange (2001) determinaron que los flujos para el P_{org} en la plataforma de Mar Árabe fue de $3.9 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-2} \text{ a}^{-1}$, lo cual presentan los mismos órdenes de magnitud que los resultados promedio de P_{org} en GN. Se esperaría que ocurriera algún tipo de degradación de MO en la columna de agua y de remineralización en los sedimentos como proceso de una diagénesis temprana en progreso; sin embargo es claro que el flujo de P a los sedimentos

en GN es muy alto, así como lo es el grado de enterramiento en forma de P_{nr} , con promedio en general de $397 \pm 130) \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-2} \text{ a}^{-1}$.

Cuando el promedio de P_r fue comparado entre los sitios, se determinó que el valor más alto se observó en el sitio 5, donde los valores fueron incrementando del sitio 1 al 5 y disminuyendo del 6 al 8 (Figura 3.16). El incremento en general en el sitio 5 probablemente sucede al hecho de que en este sitio en donde se encuentran los tapetes microbianos mejor desarrollados (y se da una subsecuente deposición de MO en los sedimentos). En cuanto al aumento y disminución en el P_r , es posible que esto pueda ser atribuido al desarrollo de tapetes microbianos en las fosas, y en particular se observa que existe un incremento del desarrollo de estos tapetes desde el sitio 1 (sin presencia de tapetes) hasta el sitio 5 (donde se encuentran los tapetes mejor desarrollados) y luego una posterior disminución en el desarrollo de estos desde el sitio 6 hasta el 8 (donde ocurre precipitación de yeso). Esta hipótesis, sin embargo requiere mayor estudio con el desarrollo de posteriores investigaciones en el campo.

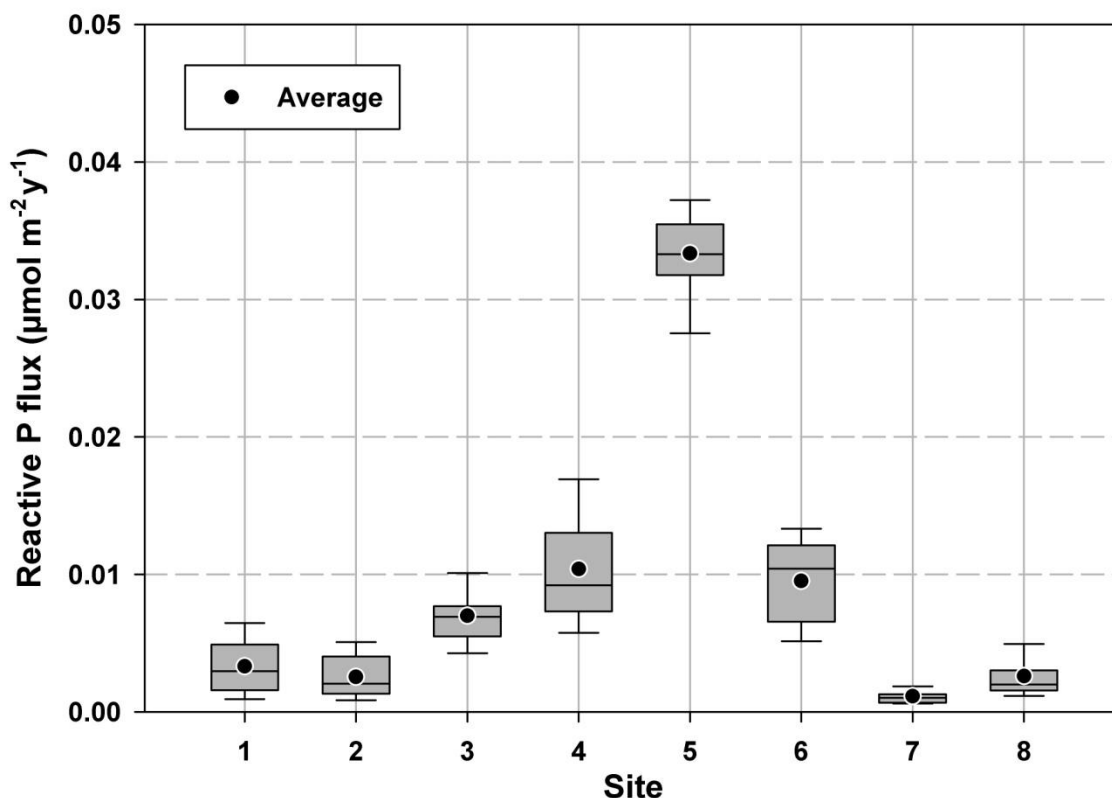


Figura 3.17. Box plots para los flujos de P reactivo (P_r) en los varios sitios de Guerrero Negro. Los círculos negros representan el valor promedio para cada sitio.

El área de las fosas y de la LOL constituye aproximadamente 86 y 2,280 km², respectivamente (combinados suman área de 2,365,600,000 m²). Hasta este momento solo hay una estación en LOL, así que el cálculo de esta área es solo una aproximación a groso modo y se debe enfatizar en que podría ser una aproximación errónea. Sin embargo, en futuros estudios el objetivo debe incluir más sitios de muestreo con el fin de comprender mejor la dinámica de la Laguna. El flujo promedio de P_{mar} en general sobre una base anual para todas las fosas estudiadas más la LOL puede entonces ser calculada como $(6.1 \pm 1.6) \times 10^4$ mol, equivalente a $(19 \pm 5.0) \times 10^2$ toneladas métricas. Froelich et al. (1982) determinaron que 1.5×10^{10} mol a⁻¹ (o 1.8×10^8 ton métricas por año) de P_{org} son enterradas en los océanos a nivel global. Usando el flujo promedio de P_{org} en los ocho sitios de GN, $(5.0 \pm 5.7) \times 10^3$ mol a⁻¹ (60 ± 69 ton métricas por año) son enterradas en los

sedimentos. En términos de el tamaño de los océanos y el de GN, el flujo estimado del P_{org} en GN es relativamente alto en términos del cálculo hecho por Froelich et al (1982), con una diferencia de solo seis órdenes de magnitud.

3.4.7 Flujos sedimentarios de carbón orgánico

Los flujos de C_{org} se determinaron usando el mismo proceso de cálculo como fue explicado previamente para los flujos de P. Los flujos promedios de C_{org} para cada uno de los sitios varían desde $14 \pm 4.8 \text{ mol m}^{-2}\text{a}^{-1}$ en LOL hasta $149 \pm 53 \text{ mol m}^{-2}\text{a}^{-1}$ en el sitio 3, con un promedio en general para los ocho sitios de $62 \pm 55 \text{ mol m}^{-2}\text{a}^{-1}$ (Tabla 3.15). El incremento en general en el flujo de C_{org} se observó en el sitio 5, donde como ya se ha comentado es el sitio donde se encuentran los tapetes microbianos mejor desarrollados, y el valor del flujo puede ser atribuido al hecho que gran parte del C_{org} formado por estas comunidades microbianas es respirado dentro de estos mismo tapetes (Canfield y Des Marías, 1994). Sin embargo, la variabilidad en general en los flujos de C_{org} entre las fosas puede atribuirse en parte a los cambios en biomasa (o a lo delgado de los tapetes microbianos) encontrados en las fosas. Esta teoría, sin embargo necesita de mayor estudio y no es un objetivo en particular del presente estudio. El flujo promedio de C_{org} en general para GN fue mayor por un orden de magnitud en comparación con lo reportado para otras localidades. Por ejemplo, Smith (1987) determinó que para sedimentos del margen continental del Sur de California, el flujo fue de $3.5 \pm 2.5 \text{ mol m}^{-2}\text{a}^{-1}$. Hedges et al. (1988) también reportaron un menor flujo de C_{org} ($2.5 \text{ mol m}^{-2}\text{a}^{-1}$) para Dabob Bay en Puget Sound, Washington (Tabla 3.15). Ambas regiones son conocidas por su alta tasa de producción biológica. Para el caso de SB, el análogo más parecido con GN, Smith y

Atkinson (1983) calcularon un flujo de C_{org} de 0.44 a $0.88 \text{ mol m}^{-2} \text{ a}^{-1}$. Los box plots de los flujos de C_{org} (Figura 3.18) muestran que los flujos varían a lo largo del área de estudio y refuerzan la teoría de que cada fosa es un ambiente particular.

Tabla 3.15. Flujos promedio de carbón orgánico (C_{org}) ± 1 desviación estándar para todos los sitios de estudio en Guerrero Negro. *Desviación estándar no se reportaron en este estudio.

Sitio	Flujo ($\text{mol m}^{-2} \text{ y}^{-1}$)
1 (LOL)	14 ± 4.8
2	49 ± 22
3	149 ± 53
4	142 ± 35
5	26 ± 8.0
6	73 ± 54
7	36 ± 29
8	48 ± 24
Promedio todos los sitios	62 ± 55
Promedio sitios 2 - 8	69 ± 56
Shark Bay, Australia (Smith and Atkinson, 1983)	$0.44 - 0.88$
Southern California continental shelf (Smith, 1987)	3.5 ± 2.5
Dabob Bay, Puget Sound, Washington (Hedges et al., 1988)	2.5^*

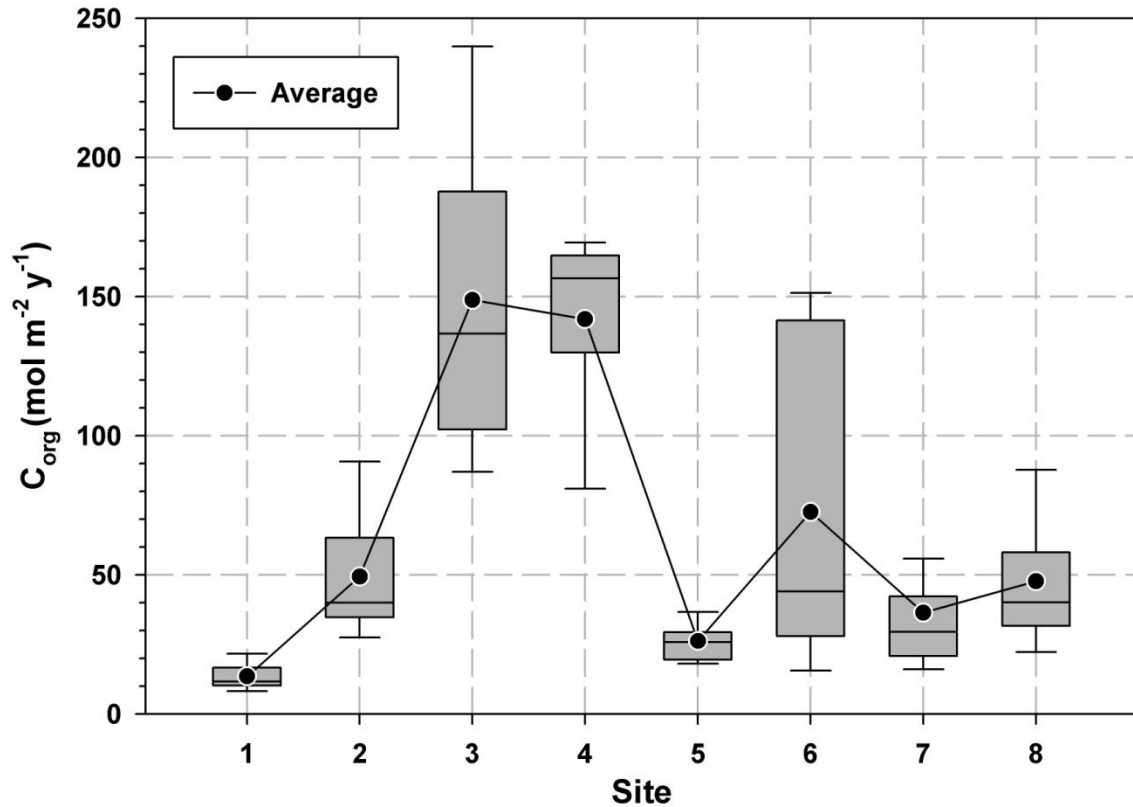


Figura 3.18 Box plots para flujos de C_{org} en los ocho sitios de Guerrero Negro. Círculos negros representan el valor promedio de flujo para cada sitio.

Usando el mismo método descrito anteriormente para determinar el flujo anual promedio del P_{mar} hacia los sedimentos de GN y a la LOL, el flujo anual de C_{org} fue de $(1.4 \pm 1.3) \times 10^8 \text{ mol a}^{-1}$, equivalente a $(1.7 \pm 0.59) \times 10^3 \text{ ton métricas de } C_{org}$, para la LOL y los sitios de evaporación del 2 al 8. Lui et al. (2000) determinaron un flujo fluvial global de C_{org} hacia los océanos de $3.0 \times 10^{13} \text{ mol a}^{-1}$ (o $3.6 \times 10^8 \text{ toneladas métricas}$). Este estimado es solo seis órdenes de magnitud más alto que el estimado para LOL y las fosas de evaporación de GN que no presentaron una capa de yeso en la superficie de los sedimentos. Froelich et al. (1982) determinaron que el entierro de C_{org} en sedimentos marinos era de $3.8 \times 10^{12} \text{ mol a}^{-1}$ (o $4.6 \times 10^7 \text{ toneladas métricas a}^{-1}$). Los resultados de GN son bastante significativos en términos globales. Los flujos estimados de C_{org} en esta región son bastante altos en términos de la tasa de producción primaria oceánica global,

la cual ha sido estimada en $1.7 \times 10^{15} \text{ mol a}^{-1}$ (o 2.0×10^{10} toneladas métricas; Millero, 2006).

3.5 Resumen

La aparente acumulación de nutrientes disueltos en la columna de agua es probable a los efectos de la evapoconcentración (con un efecto más pronunciado en Marzo), sin embargo, los procesos biológicos parecen dominar los efectos de evapoconcentración. Al igual que los cuerpos de agua oceánicos y costeros de la región, parece que existe algún grado de estacionalidad para la Chl. *a* y los nutrientes en la columna de agua. La estacionalidad se debe a los cambios en la concentración de nutrientes en el agua que es bombeada desde LOL como resultado del incremento de la surgencia costera en la región y que tiene lugar afuera de LOL y en las fosas de evaporación, las cuales son más fuertes entre Marzo a Junio, con un máximo de Chl. *a* en Julio (Espinosa-Carreón et al., 2001). Es necesario investigar y estudiar con más detalle las implicaciones de este aparente efecto estacional de los nutrientes en la diagénesis del P.

Debido a la aparente alta producción primaria en LOL y en todas las fosas de evaporación (observaciones visuales de organismos planctívoros tales como el camarón) se puede asumir que las cantidades significativas de MO están siendo depositadas en los sedimentos de todos los sitios. Por lo tanto, se puede asumir que bajo las condiciones diagenéticas (y en ausencia de óxihidróxidos de Fe lábiles), el sink-switching causa una rápida transformación del P asociado a la MO (P_{org}) en P_{auth} . También se debe notar que hay poca evidencia (basado en las concentraciones de nutrientes inorgánicos de la

columna de agua) que la MO se está degradando rápidamente en la columna de agua. Así es que la MO que está siendo remineralizada en los sedimentos es fresca y más lábil.

La fracción de P_{o+a} que es controlada por las concentraciones de oxihidróxidos de Fe es bastante baja. Fuertes evidencias sugieren que esto sucede como consecuencia de la limitación de fuentes de Fe “reactivo” que estén disponibles de interactuar con el P disuelto (un concepto que será discutido más adelante en el siguiente capítulo). Las altas concentraciones de P fueron encontradas en las fracciones de P_{auth} y de P_{det} , mientras que los niveles del P_{org} fueron bajos y similares al P_{o+a} .

El sink-switching de las fracciones del P reactivo (P_{o+a} y P_{org}) parece suceder en los sedimentos. Dado que la variabilidad de las concentraciones de P_{tot} en el núcleo son bajas, y no hay incrementos significativos en la concentración (con excepción en el sitio 3), se puede determinar que las fracciones reactivas son redistribuidas para formar fracciones minerales autigénicas (P_{auth}). Debido a la naturaleza terrestre y no-reactiva del P_{det} , esta fracción no participa en reacciones de sink-switching en el mar, y se cree que en general tiene poca importancia en el ciclo marino del P. Finalmente, se puede concluir que el P es retenido y por lo tanto almacenado en los sedimentos hipersalinos de GN.

En comparación con otros estudios, los valores de $(C:P)_{org}$ en GN son muy altos. Estos valores probablemente se deben al hecho de que las concentraciones de C_{org} son muy altas, en comparación con otros estudios. En contraste, las concentraciones de P_{org} son más bajas que lo reportado en otros estudios, debido a la remineralización y posterior sink-switching del P_{org} . Las predicciones para las concentraciones del C_{org} , cuando todo el P_{org} ha sido consumido en el modelo de regresión no concuerda con los datos actuales y

puede ofrecer pruebas de que no existe una regeneración preferencial del C_{org} sobre el P_{org} en los sedimentos de GN. En el siguiente capítulo, la importancia de los valores de $(C:P)_{org}$ serán discutidos.

Los flujos sedimentarios promedio del P_{mar} y el C_{org} en GN son muy altos, con valores de $(266 \pm 70) \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ y $62 \pm 55 \text{ mol m}^{-2} \text{ a}^{-1}$, respectivamente. Debido al rango de flujos a lo largo de los sitios, no es claro a qué se debe este evento y cual sea la causa. Aunque es probable que la salinidad de las fosas esté influyendo en la producción de MO, esta hipótesis requiere ser más estudiada y analizada. Las fosas de evaporación y la LOL pueden servir como sumideros de C_{org} y P. Es probable que en otro ambiente costero hipersalino similar a GN esté ocurriendo lo mismo y sea igual de productivo. En el siguiente capítulo, la importancia a escala global del almacenamiento de C y P se discutirá.

CAPÍTULO 4: SIGNIFICANCIA PALEOCENOGRÁFICA DEL ENTERRAMIENTO DE CARBÓN ORGÁNICO Y FÓSFORO ORGÁNICO Y LA LIMITACIÓN DE HIERRO

4.1 Introducción

4.1.1 Significancia del Fósforo en Escala Global

En los años recientes ha existido un debate sobre el incremento de las concentraciones de CO₂ en la atmósfera y su conexión con el cambio climático. Es ahora ampliamente reconocido que estos incrementos en las concentraciones de CO₂ en la atmósfera genera una disminución en los volúmenes de hielo, por lo tanto se ha incrementado la disminución del volumen de hielo global (Southam y Peterson, 1985). La habilidad del océano para almacenar carbono ha sido una idea ampliamente aceptada, al igual que su efecto directo en los ciclos del hierro (Fe) y sulfuro (S) tanto oceánicos como terrestres. Con el fin de entender más claramente que tan bien el océano puede almacenar carbono orgánico (C_{org}) en los sedimentos, es esencial conocer la relación entre el sistema de carbono (C) y los ciclos de otros nutrientes, especialmente los que son limitantes en el océano como P e Fe. También ha sido establecido que en escalas geológicas, el enterramiento de la materia orgánica (MO) y pirita (FeS₂) en los sedimentos al igual que su oxidación durante los procesos de interperismo, son los factores principales que controlan la concentración de oxígeno atmosférico (O₂; Berner, 1989; Berner y Canfield, 1989; Petsch y Berner, 1998). Por lo tanto hay una relación obvia entre los ciclos C, P, Fe y S en escalas tanto locales como globales (temporales y espaciales). Por lo cual esto, es una consecuencia del acoplamiento de nutrientes, fotosíntesis y remineralización de MO y formación mineralógica en los sedimentos. Ha sido explicado que en escalas de tiempo geológicos, P es el nutriente limitante durante la producción global de MO (Broecker y Peng, 1982; Holland, 1984; Van Cappellen y Ingall, 1996) y la fijación de N

(Sañudo-Wilhelmy et al., 2001). Esta producción de MO podría reflejar que tan eficientemente el nutriente P puede ser reciclado internamente en la columna de agua (Van Cappellen y Ingall, 1996). En cambio, los ciclos internos de nutrientes tienen un efecto en la cantidad de CO₂ atmosférico fijado como carbono orgánico (C_{org}) en el océano superior. Broecker y Peng (1982) hacen referencia a un concepto que ellos llamaron la relación “nutriente CO₂” (el cual acopla fotosíntesis marina, decremento de CO₂ atmosférico y demanda de nutrientes inorgánicos en la zona eufótica incluyendo P), lo cual ha sido aceptado ampliamente como la clave para la productividad primaria oceánica global y subsecuentemente, para entender el papel del océano en el cambio climático global. Por ejemplo, los requerimientos del P (anudados con otros micro y macronutrientes que necesita el fitoplancton) para fijar CO₂ en C_{org}, últimamente determina la cantidad de CO₂ que es removido de la atmósfera. Dependiendo de la localización del lugar y/o las condiciones ambientales, existe un porcentaje de la cantidad de C_{org} que es producido en la columna de agua que es almacenado en los sedimentos. Esta cantidad varía de acuerdo a la localización (o ambiente) debido a una o más de las siguientes razones: profundidad de la columna de agua, tasa de enterramiento de C_{org}, estado óxico de la columna de agua y/o de los sedimentos, entre otros. (Hedges et al., 1988; Burdige, 2006).

La regeneración béntica (o reciclamiento) de P es también importante en la productividad global oceánica y ha sido demostrado que depende, en parte, del estado óxico de las aguas profundas. Por ejemplo, Van Cappellen e Ingall (1994) reportaron que hay evidencia de periodos en la historia de la Tierra donde el océano profundo fue anóxico. Esta condición crea una mayor tasa de liberación de P a la columna de agua (debido a la anoxia, el P asociado con los metales oxihidroxidos es liberado en la solución y puede ser difundido fuera de los sedimentos). Esto crea un retorno positivo

enter la habilidad del nutriente disuelto P, producción biológica en la columna de agua y finalmente, anoxia de las aguas profundas. Estos autores adicionalmente concuerdan que en términos de tiempo geológico, existe casi una respuesta “instantánea” por el océano en términos de la cantidad de C_{org} y sulfuro de Fe que es enterrado en los sedimentos debido a la oxigenación, reciclamiento del P en la columna de agua y cantidades netas de producción primaria. Aunque existe un cierto debate sobre la cantidad del tiempo exacto de estas respuestas para que se manifiesten, estos procesos claramente tienen implicaciones importantes para la disminución del CO_2 de la atmósfera y la cantidad de CO_2 que es almacenado en los océanos y depositado en los sedimentos, en la forma de C particulado.

No solo es importante la cantidad de P que es retenido en los sedimentos, pero también es la cantidad de C_{org} y formas minerales de C (como $CaCO_3$ y CFA). Una herramienta útil para estimar la tasa de remineralización de C_{org} relativo al P_{org} y viceversa. Estudios previos han encontrado que existe un alto rango de valores de $(C:P)_{org}$ que parecen depender del tipo de ambiente, estado óxico de los sedimentos estudiados y la edad del sedimento. Por ejemplo, es aceptado en general que el $(C:P)_{org}$ incrementa con la profundidad de los sedimentos (Filipek y Owen, 1981) en los márgenes continentales y ambientes costeros (biológicamente productivos). En sedimentos anóxicos se ha reportado que las razones molares $(C:P)_{org}$ se encuentran en rangos desde 400 (Ramirez y Rose, 1992) hasta 4000 (Van Capellen e Ingall, 1996), mientras que en sedimentos óxicos esta razón puedes ser encontrada en valores aproximadamente de 200. Estos valores son significativamente menores que los encontrados en sedimentos anóxicos (Van Cappellen e Ingall, 1996), sugiriendo que los sedimentos anóxicos tienen la habilidad de almacenar mas C_{org} que los sedimentos

óxicos. Por realizar una referencia, la razón de Redfield (requerimiento de nutrientes) para el fitoplancton marino es 106:1 (Redfield et al., 1963).

Aunque el entierro de C_{org} es uno de los papeles más importantes de los sedimentos marinos, la formación de minerales de pirita (el cual es debido a la remineralización de la MO) es también de gran importancia. Pirita, un mineral autigénico, es estable solo en la ausencia de O_2 disuelto y en la presencia de sulfuro disuelto y se encuentra siempre asociado con la MO (Berner, 1970). La formación de pirita puede ser limitada por la ausencia de MO lábil o “reactiva” o por concentraciones insuficientes de S o Fe (Berner, 1984). El azufre aunque no es típicamente limitado en los sedimentos marinos como lo es en el agua dulce (Berner y Raiswell, 1984). La MO sirve como un donador de electrones, o una fuente de energía (por medio de la remineralización de la MO), que las bacterias utilizan con un medio para la reducción de sulfato a sulfuro en sedimentos anóxicos (Berner 1970). Wortmann y Chernyavsky (2007) declaran que un incremento en la tasa de oxidación de pirita, relativo al grado de depositación, resulta en una pérdida neta de O_2 atmosférico y viceversa. Una pérdida neta de O_2 atmosférico se debe a la formación de SO_4^{2-} cuando el S es liberado de la pirita (ver ecuación 1.1). Por lo tanto, la formación de pirita es directamente afectada por el ciclo del C, el cual es controlado por la disponibilidad de P, el cual tiene un efecto directo en el O_2 atmosférico. Berner (1984) establece que los estados durante el eón Fanerosoico (los últimos 550 millones de años) la formación de pirita ha sido controlada en primera medida por los niveles de O_2 atmosférico.

4.2 Objetivo

El objetivo de este capítulo es usar los resultados de la especiación de P, C_{org} y las fracciones de Fe analizados en los sedimentos de GN, para explorar la

significancia paleoceanográfica de este trabajo. Debido a que otros autores han sugerido que las zonas de hipersalinas por evaporación fueron más comunes en el pasado geológico, es razonable asumir que estos jugaron un papel más importante en los ciclos biogeoquímicos que lo que hacen en el presente. Con esto en mente es importante determinar el papel potencial de los lugares de evaporación de sales por medios naturales (usando GN como un posible proxy a ambientes similares en el pasado geológico) en carbón/fósforo preservación/liberación y la formación de piritita en el pasado geológico y que plan pudo haber jugado en el cambio climático afectando el océano como está presente actualmente.

4.3 Resultados y Discusión

4.3.1 Limitación por Hierro

Concentraciones del fondo de Fe

En el capítulo anterior, basados en los resultados de la fracción de P_{o+a} , se sugirió que puede ocurrir en sedimentos de GN. Con el fin de explorar esta teoría, análisis de los resultados de Fe serán discutidos posteriormente; primero para determinar la cobertura de limitación por Fe en GN, fue calculada una concentración base ($^{bkg}TFe_{oxy}$) para oxihidroxidos de Fe ($TFe_{oxy} = Fe_{amorph} + Fe_{cryst}$; ver explicación abajo). Por medio de una ANOVA de una vía se determinó que los sitios 3 y 4 no presentaron diferencias estadísticamente significativas ($P \leq 0.001$), aunque entre los sitios 3 y 1, 2, 5, 6, 7 y 8 al igual que para el 4 no se encontraron relaciones entre estas ($P \leq 0.05$). Por lo tanto, las concentraciones promedio de TFe_{oxy} de los sitios 1, 2, 5, 6, 7 y la 8 fueron usadas para determinar TFe_{oxy} , el cual probablemente representa el hierro extraído de la forma “amorfa” contenido en los silicatos (, 1989). El valor base calculado para GN ($^{bkg}TFe_{oxy} = 19.8 \pm 14.8 \mu mol g^{-1}$, $n = 140$) fue restado a cada una de las muestras con el fin de determinar la concentración corregida base de la fracción de FE “lábil” o “reactiva” (i.e., la fracción que está disponible para ser utilizada en

procesos biológicos o reacciones químicas). Si las concentraciones corregidas resultaban negativas, fueron remplazadas con el límite de detección de la fracción de ditionita de sodio ($\leq 0.14 \mu\text{mol g}^{-1}$). Esto es razonable debido a que la fracción TFe_{oxy} está comprometida casi completamente en el ditionita de sodio extraído del Fe (ver la subsección sobre las fracciones cristalinas y amorfas). Se puede evidenciar en la Figura 4.1 que cuando el valor de $^{\text{bkg}}\text{TFe}_{\text{oxy}}$ es restado, el promedio de las concentraciones de TFe_{oxy} en todos los sitios, menos los 3 y 4, se localizaron bajo el valor base. Para este caso TFe_{oxy} , se referirá a la concentración base corregida. Adicionalmente, el promedio de la concentración base corregida para el sitio 7, el cual, al ser corregido se encontró por debajo de cero, fue remplazado por el límite de la fracción de ditionita de sodio ($\leq 0.14 \mu\text{mol g}^{-1}$).

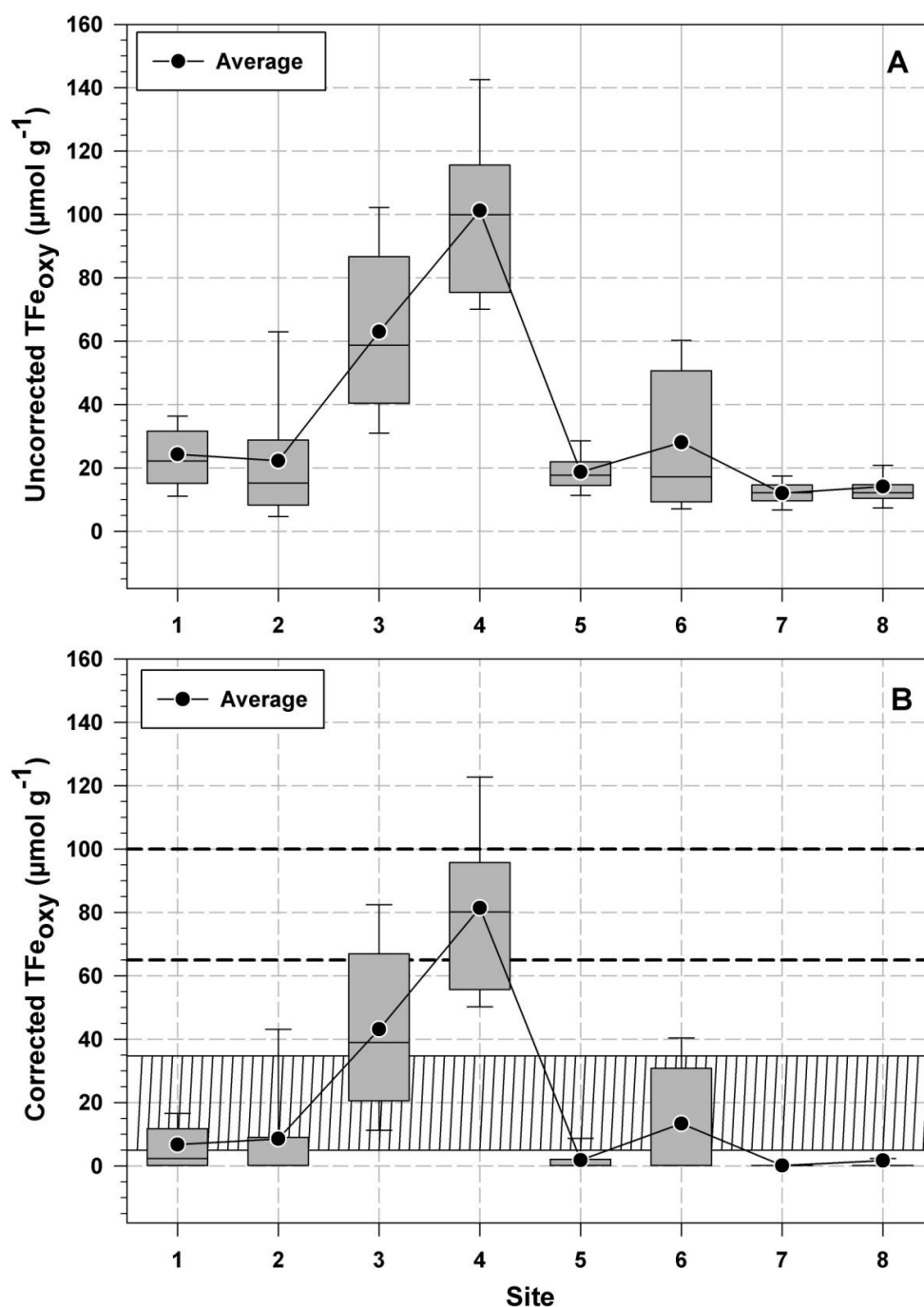


Figure 4.1(A) Box plots and averages of uncorrected total Fe-oxyhydroxides (TFe_{oxy}) values used to calculate the background Fe-oxyhydroxide value. (B) Average concentrations of corrected total Fe-oxyhydroxides (TFe_{oxy}) for each site, calculated by subtracting from each sample the value of the background concentration ($19.8 \pm 14.8 \mu\text{mol g}^{-1}$, $n = 140$). The black hatched area represents ± 1 standard deviation of the background value, and the black dashed lines represents values for reported limiting concentrations of Fe-oxyhydroxides (65 and $100 \mu\text{mol g}^{-1}$; Wang and Van Cappellen, 1996).

Formación Fe - Pirita

La formación de pirita en cantidades significativas se lleva a cabo en una variedad de ambientes reducidos (incluidos, pero no limitados, sedimentos de la plataforma continental, planicies de marea y cuencas anóxicas) con suficientes concentraciones de S, Fe reactivo y MO lábil (e.g., Berner, 1970; Berner and Raiswell, 1983; Raiswell and Berner, 1986; Passier et al., 1996; Morse and Wang, 1997; Otero and Macias, 2002). En GN, puede ser esperado que debido a que el origen del agua es marino y que existen altas concentraciones de C_{org} en los sedimentos (ver Tabla 3.10), puedan existir altas concentraciones de pirita sedimentaria Debido a que este no es el caso (basado en la comparación entre las concentraciones de pirita de GN con otros sitios marinos con altas concentraciones de MO; Tabla 4.1), es por esto que es necesario investigar las razones por estas bajas concentraciones de pirita. Por ejemplo, Wang y Van Cappellen (1996) usaron valores límites entre 65 y 100 $\mu\text{mol g}^{-1}$ como concentraciones limitantes para que el Fe(III) reactivo limitara concentraciones en sus modelos biogeoquímicos, los cuales fueron aplicados en tres diferentes lugares con diferentes tasas de depositación y concentraciones de MO. Estos resultados del estudio proveen algunas inferencias entre las tasas y/o razones para las limitaciones de pirita, que pueden ser utilizados en otras instancias. En el caso de los 8 sitios de GN, 97.7% de las concentraciones de TFe_{oxy} “reactivo”, se encontraron por debajo del otro rango reportado anteriormente (65 - 100 $\mu\text{mol g}^{-1}$; Wang and Van Cappellen, 1996; Figure 4.1), indicando que las concentraciones de TFe_{oxy} son limitantes para la formación de pirita en GN.

Table 4.1. Average concentration of Fe-pyrite in Guerrero Negro, Laguna Ojo de Liebre, and from various other study sites (± 1 standard deviation, where available). Modified after Huerta-Diaz et al. (2011).

Sitio	Concentración ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Referencia
Orca Basin (Gulf of Mexico) ^a	19	(1)
LIS-FOAM (Long Island Sound)	46	(1)
Atchafalaya Bay (Gulf of Mexico)	24 ± 21	(2)
Baffin Bay (Gulf of Mexico)	33 ± 22	(3)
Baja California Coast (Pacific)	7.6 ± 4.9	(4)
Gotland Deep (Baltic Sea)	0 - 505	(5)
Pescadero Basin (Gulf of California)	17 -120	(6)
Santa Barbara Basin (Pacific)	80 – 140	(7)
Black Sea	14 – 92	(8)
Black Sea	0.3 – 395	(9)
Bannock Basin (Mediterranean) ^a	28 - 178	(10)
Sitio 1, Guerrero Negro	3.4 ± 4.8	Este estudio
Sitio 2, Guerrero Negro	10 ± 26	Este estudio
Sitio 3, Guerrero Negro	3.7 ± 2.1	Este estudio
Sitio 4, Guerrero Negro	5.4 ± 2.0	Este estudio
Sitio 5, Guerrero Negro	4.7 ± 4.6	Este estudio
Sitio 6, Guerrero Negro	4.0 ± 1.7	Este estudio
Sitio 7, Guerrero Negro	4.6 ± 2.6	Este estudio
Sitio 8, Guerrero Negro	3.9 ± 2.2	Este estudio
Promedio de los ocho sitios	5.0 ± 2.1	Este estudio

(1) Morse and Cornwell (1987); (2) Huerta-Diaz (1989); (3) Morse et al. (1992); (4) Nava-Lopez and Huerta-Diaz (2001); (5) Boesen and Postma (1988); (6) Goldhaber and Kaplan (1980); (7) Kaplan et al. (1963); (8) Lyons (1997); (9) Wijisman et al. (2001); (10) Henneke et al. (1997). ^aThese sediments are also reported to be hypersaline and sulfidic.

El promedio de las concentraciones de las fracciones de $\text{Fe}_{\text{pyrite}}$ en los 8 sitios de GN (fde $3.4 \pm 4.8 \mu\text{mol g}^{-1}$ en el sitio 1 ta $10 \pm 26 \mu\text{mol g}^{-1}$ en el sitio 2; Figura 4.2; Tabla 4.1), son bajos comparados con los resultados de otras regiones hipersalinas. Por ejemplo, las concentraciones de pirita en Baffin Bay (Morse et al., 1992) y en la Cuenca Orca (los dos encontrados en el Golfo de México; Morse y Cornwell, 1987), fueron 33 ± 22 , y $19 \mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente, mientras las concentraciones promedio en GN de $5.0 \pm 2.1 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Tabla 4.1), Basado en una extensiva revisión

bibliográfica, las concentraciones de pirita en GN son los más bajos que se han reportado anteriormente (Tabla 4.1). Aunque las concentraciones reportadas en la costa Baja California tienden a ser mas similares a las concentraciones en GN, y se debe a que GN se encuentra en esta costa (Tabla 4.1). El núcleo tomado de la costa de Baja California fue colectado a unos 1200 pies frente a Tijuana, Baja California y fue de unos 27 cm de profundidad. Aunque los límites más bajos de los rangos de las concentraciones fueron menores que los encontrados en GN, los rangos más altos fueron mayores dos órdenes de magnitud que en GN. Canfield et al. (1992) definió que las limitaciones por hierro pueden suceder cuando el grado de piritización es alto, lo cual ocurre comúnmente en ambientes euxinicos donde las concentraciones de sulfuro disuelto son altas en la columna de agua, por lo tanto el Fe es severamente reducido antes que alcance los sedimentos. Este no es el caso para GN, donde la columna de agua es completamente óxica debido a que es constantemente aireada. En los sedimentos donde la tasa de formación de sulfuro excede la tasa de enterramiento de Fe, la limitación por Fe puede ocurrir debido a las bajas tasas de sedimentación lo cual resulta en un bajo transporte de MO a los sedimentos para ser usados en remineralización bacteriana (Canfield y Raiswell, 1991). La limitación de $\text{Fe}_{\text{pyrite}}$ debido al bajo transporte de Mo a los sedimentos no es tampoco el caso en GN (ver capítulo anterior para la explicación del incremento de tasa de sedimentos/tapetes). En un caso similar, Huerta-Diaz (1989) encontró concentraciones de $\text{Fe}_{\text{pyrite}}$ en la bahía Atchafalaya (AB: Lousiana) entre los 3.0 a los 111 $\mu\text{mol g}^{-1}$ (un promedio de $24 \pm 21 \mu\text{mol g}^{-1}$; Tabla 4.1). Por lo tanto debe ser notado que para las 58 muestras (de tres nucleos de Huerta-Diaz, 1989), solo 13 se encontraron dentro del rango de concentraciones determinadas para GN. Las concentraciones de C_{org} en AB fueron típicamente las mismas (rango de 0.021×10^4 to $1.4 \times 10^4 \mu\text{mol g}^{-1}$) como un rango

promedio de concentraciones encontradas en GN de $(0.12 \pm 0.041) \times 10^4$ a $(1.3 \pm 0.45) \times 10^4 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Tabla 3.10). Ya que GN parece tener suficiente fuente de MO (en la forma de C_{org}) y S no se encuentra limitado en el ambiente marino (Berner, 1970), es posible que la limitación por Fe es el factor limitante en la producción de pirita en GN.

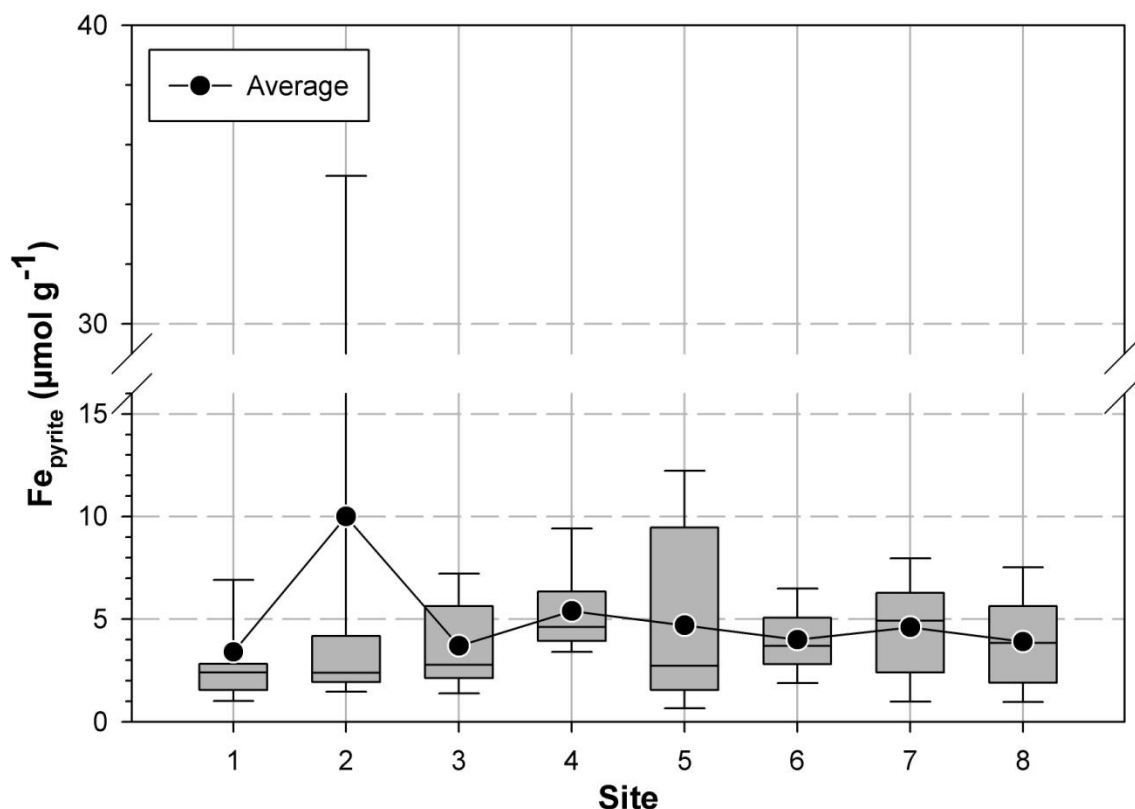


Figura 4.2. Box plots and for the pyrite concentrations for the eight sites of Guerrero Negro and Laguna Ojo de Liebre.

Con respecto al promedio de las concentraciones de y en los sedimentos, se encontró que no existe una correlación significativa entre estos dos parámetros ($r^2 = 0.0023$; $n = 174$; $p =$ no significativa) cuando se comparan los datos entre los 8 sitios. En este punto los datos sugieren que el Fe lábil puede limitar la formación de pirita y que esto en forma general la formación de pirita en el sistema de GN es limitado por la disponibilidad del Fe reactivo. Puede ser esperado que cualquier mineral Fe-oxihidroxido inestable, incluido los minerales amorfos de Fe, pueden eventualmente volverse minerales de sulfuro de Fe (e.g., pirita y cristalinos amorfos de FeS; Canfield

y Berner 1987). Aunque se ha determinado que para los sedimentos de GN, TFe_{oxy} (la forma de la fracción reactiva de Fe) es limitada por la formación de pirita, Canfield et al. (1992) concluyo que en la profundidad (presuntamente después del consumo de oxihidroxidos de Fe) en núcleos de LIS-FOAM (fuera de la costa de Connecticut, entre Sachem y Brandford), la formación de pirita continua bajo la zona de disminución de oxidación de Fe, presuntamente bajo la reacción entre los minerales amorfos con Fe y S y sulfuro. En GN no es posible que la formación de pirita sea via la reacción con minerales cristalinos con Fe y silicatos, cuando estos minerales tiene la mitad de la vida de $\geq 84,000$ años (Canfield, 1989).

Grado de piritización y sulfidización

Resultados del cálculo del grado de piritización (DOP) en un principio parecen contradecir la teoría de la limitación por Fe como limitación para la formación de pirita en los sedimentos de GN. DOP debe representar la fracción (o porcentaje) de Fe reactivo en sedimentos que es transformado a Fe_{pyrite} y debe ser directamente proporcional a la concentración de MO disponible (Berner, 1970). Ente mayor sea el porcentaje del valor de DOP, más grande la cantidad de Fe reactivo que es transformado en Fe_{pyrite} . Aunque valores altos de DOP indican que el Fe reactivo debe estar limitado y que a valores del 100% todo el Fe reactivo encontrado debe ser transformado a pirita, por lo tanto un bajo porcentaje de DOP indican que el Fe reactivo no limita la formación de pirita. Los valores actuales (Tabla 4.2) que se encuentran en un rango de 0.4 (sitio 5) a 98% (sitio 3), con los mayores valores medido de DOP en los sitios 2 y 3 (Figura 4.3), a unos pocas muestras que alcanzaron el 100%. En otros sitios, el porcentaje de DOP fueron menores que en el sitio 2 (Figura 4.3).

Table 4.2. Degree of pyritization (DOP) values for all eight sites of GN.

Profundidad (cm)	Sitio 1	Sitio 2	Sitio 3	Sitio 4	Sitio 5	Sitio 6	Sitio 7	Sitio 8
	(%)							
0.5	4	79	1	8	1	17	5	8
1.5	5	82	4	13	0.4	8	7	9
2.5	4	89	1	11	0.5	10	6	10
3.5	7	77	4	10	1	9	6	13
4.5	10	82	3	11	1	11	6	10
5.5	13	72	7	6	2	14	7	11
6.5	10	2	13	10	1	12	7	8
7.5	6	9	10	9	1	16	9	8
8.5	7	87	6	6	2	20	11	9
9.5	10	56	12	8	3	13	11	9
10.5	12	82	19	8	2	11	11	9
11.5	14	86	7	8	16	10	12	10
12.5	13	84	35	8	3	13	11	10
13.5	14	72	65	8	4	21	10	10
14.5	21	73	95	8	2	22	11	12
15.5	16	93	98	7	9	18	13	14
16.5	20	78	----	8	6	11	14	16
17.5	21	7	----	6	9	11	14	15
18.5	16	89	----	6	11	11	16	13
19.5	23	68	----	6	15	11	19	14
20.5	19	43	----	----	19	11	16	14
21.5	21	62	----	----	19	13	17	14
22.5	20	----	----	----	22	9	10	14
23.5	20	----	----	----	----	----	13	10
Promedio	14	70	24	8	6	13	11	11
D.E.	6	24	33	2	7	4	4	3

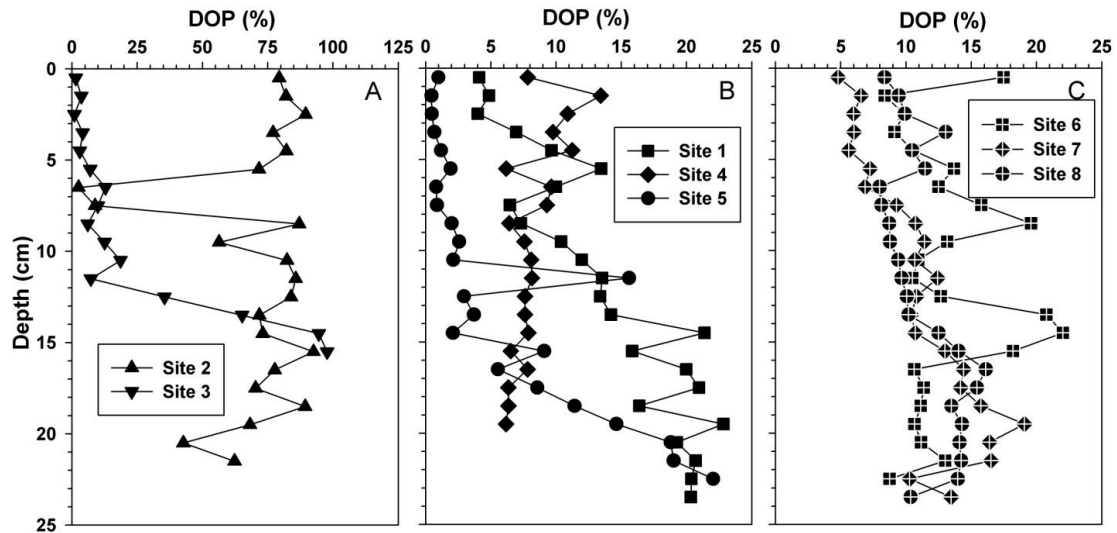


Figure 4.3. Down core profiles of degree of pyritization (DOP) in the eight sites of Guerrero Negro. Note that sites with similar values are grouped together.

Adicionalmente debe ser notado que no hay relaciones significativas ($r^2 = 0.0045$; $n = 176$; ns) entre DOP y la concentración de C_{org} en los sedimentos para todos los sitios. Berner (1970) reporta que en sedimentos anóxicos normales debe existir una correlación lineal entre DIO y el porcentaje de C_{org} en los sedimentos, cuando el C_{org} orgánico no se encuentra limitado. Raiswell y Canfield (1998) reportaron que en las cuencas donde hay altos flujos de materia biogénica (MO), se pueden encontrar altas concentraciones de Fe reactivo y que los valores de este deben ser $<75\%$. La mayoría de los valores de DOP en GN fueron $\leq 75\%$. Los datos de DOP en GN parecen estar entre una amplia variedad de valores previamente reportados para tres tipos diferentes de sedimentos analizados por Raiswell y Canfiel (1998): sedimentos del margen continental aeróbicos (0 al 40%) sedimentos de la cuenca anóxico (1 al 70%) y anaeróbicos /euxinicos (30 al 100%).

Una gran cantidad del DOP encontrado en la literatura es de sedimentos euxinicos y “normales; aunque; sedimentos en GN no parecen encajar con sedimentos marinos “normales”: sedimentos silicoclasticos de grano finos que se encuentran bajo una masa de agua oxigenada (concentración de $O_2 > 80 \mu M$) con una salinidad típica

de 35psu (Burdige, 2006). Ya que todos los sitios de estudio tenían salinidades mayores que la “normal” (>35psu), esta definición claramente no puede ser aplicada a los sedimentos de GN, por lo que es difícil realizar una comparación con estos sedimentos. Los datos de DOP en otras circunstancias debería indicar que el Fe no se encuentra limitado, pero como se mencionó anteriormente, como se asumió que la mayoría de las concentraciones de óxidos de Fe reactivos (los cuales en este caso particular están compuestos totalmente por la fracción de Fe amorfo; ver Capítulo 4) fueron extraídos por los minerales amorfos con contenido de Fe y silicatos, el DOP no puede ser calculado de esta forma. Canfield et al. (1992) señaló que aunque el cálculo de Fe puede ser una ayuda para determinar la cantidad de Fe reactivo que hay disponible para ser transformado en pirita, no puede dar una cantidad de la reactividad del Fe. Si, aunque, el DOP fuera recalculado (en orden para mantener una consistencia entre los diferentes análisis de datos) usando un valor para el Fe en la fracción HCl (Fe_{HCl}) que ha sido corregido para el valor estimado de base de las fracción de oxihidroxidos de Fe ($19.8 \pm 14.8 \mu\text{mol g}^{-1}$) podemos ver que la mayoría de los sitios se encuentran limitados por Fe (Tabla 4.3). Debe ser notado que esencialmente todo el DOP corregido fue igual al 100% con una notable excepción para el sitio 1 (Laguna Ojo de Liebre con valores entre 16 a 100%) y el 4 (valores entre 11 y 42%). Canfield (1992) además establece la limitación del método CDB que causa la extracción de Fe de una base de aluminosilicatos y que es siempre importante realizar una corrección. En estos sitios (y algunas muestras de otros lugares) donde los valores de DOP_{cor} no fueron 100, puede ser asumido que estos sitios fueron donde el Fe reactivo fue más abundante.

Table 4.3. Corrected values of degree of pyritization (DOP_{cor}) for all eight sites of Guerrero Negro.

Profundidad (cm)	Sitio 1	Sitio 2	Sitio 3	Sitio 4 (%)	Sitio 5	Sitio 6	Sitio 7	Sitio 8
0.5	16	100	100	25	100	100	100	100
1.5	100	100	100	42	100	100	100	100
2.5	22	100	100	31	100	100	100	100
3.5	23	100	100	28	100	100	100	100
4.5	67	100	27	21	100	100	100	100
5.5	41	100	100	10	100	100	100	100
6.5	28	100	100	19	100	100	100	100
7.5	23	100	100	23	100	100	100	100
8.5	22	100	32	11	100	100	100	100
9.5	30	100	100	16	30	100	100	100
10.5	32	100	100	19	100	59	100	100
11.5	32	100	98	16	100	100	100	100
12.5	32	100	100	18	9	100	100	100
13.5	33	100	100	17	24	100	100	100
14.5	48	100	100	13	10	100	100	100
15.5	36	100	100	14	68	100	100	100
16.5	76	100	----	19	100	100	100	100
17.5	57	100	----	15	100	52	100	100
18.5	30	100	----	14	100	42	100	100
19.5	59	100	----	11	100	44	100	100
20.5	49	100	----	----	100	42	100	100
21.5	77	100	----	----	100	46	100	100
22.5	82	----	----	----	100	44	100	51
23.5	77	----	----	----	----	----	100	37
Promedio	45	100	91	19	84	84	100	95
D.E.	23	0	24	8	32	25	0	16

Los valores del grado de sulfatización (DOS) fueron prácticamente idénticos de los de DOP (Figura 4.4, Tabla 4.4). La concentración promedio de Fe_{pyrite} para el sitio 2 es mayor que para los otros sitios, lo cual puede explicar porque los valores de DOS y DOP son mayores que en los otros sitios. Es claro que cada una de las fosas de evaporación parecen ser un ambiente único, por lo tanto una posibilidad es que el S puede estar limitando la formación de pirita si la precipitación de yeso es favorecida en un lugar en particular (en el caso de GN la precipitación de yeso parece iniciar en el sitio 7, formando pequeños precipitados), pero en general este no parece ser el caso para GN.

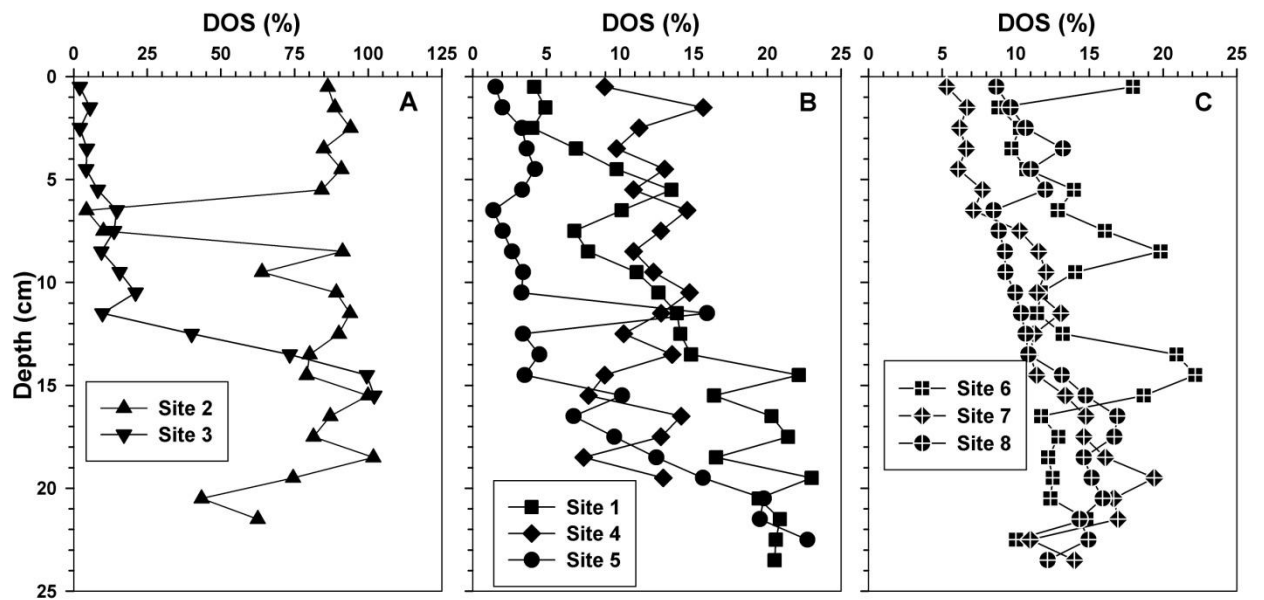


Figure 4.4. Down core profiles of the DOS values for the eight sites. Note that sites with similar values are grouped together.

Table 4.4. Degree of sulfidization (DOS) values for all eight sites of Guerrero Negro.

Profundidad (cm)	Sitio 1	Sitio 2	Sitio 3	Sitio 4	Sitio 5	Sitio 6	Sitio 7	Sitio 8
	(%)							
0.5	4	86	2	9	2	18	5	9
1.5	5	89	6	16	2	9	7	10
2.5	4	94	2	11	3	10	6	11
3.5	7	85	4	10	4	10	7	13
4.5	10	91	4	13	4	11	6	11
5.5	13	84	8	11	3	14	8	12
6.5	10	4	15	15	1	13	7	8
7.5	7	10	14	13	2	16	10	9
8.5	8	91	9	11	3	20	12	9
9.5	11	64	16	12	3	14	12	9
10.5	13	89	21	15	3	12	11	10
11.5	14	94	10	13	16	11	13	10
12.5	14	90	40	10	3	13	11	11
13.5	15	80	73	14	5	21	11	11
14.5	22	79	100	9	4	22	11	13
15.5	16	100	102	8	10	19	13	15
16.5	20	87	----	14	7	12	15	17
17.5	21	81	----	13	10	13	15	17
18.5	17	102	----	8	12	12	16	15
19.5	23	74	----	13	16	13	19	15
20.5	19	43	----	----	20	12	17	16
21.5	21	63	----	----	19	15	17	14
22.5	21	----	----	----	23	10	11	15
23.5	20	----	----	----	----	----	14	12
Promedio	14	76	27	12	8	14	11	12
D.E.	6	26	34	2	7	4	4	3

En orden para mantener una consistencia, los valores de DOS fueron recalculados usando el mismo valor base de corrección para el Fe_{HCL} como fue usado para el TFe_{oxy} ($19.8 \pm 14.8 \mu\text{mol g}^{-1}$). Todos los valores fueron sobre 100% hasta en el sitio 1, donde los efectos de la evapoconcentración de SO_4^{2-} en la columna de agua (lo cual también debe ser esperado para los sedimentos debido al proceso de difusión) puede tener en efecto menos pronunciado. Los valores de DOS sobre 100% pueden sugerir que el Fe reactivo (valor base) que fue restado a la fracción Fe_{HCL} es usado para formar pirita.

Enriquecimiento de Fe

El factor de enriquecimiento fue ya definido como:

$$\Psi_{Fe} = \frac{\left(\frac{Fe}{Al}\right)_{sample}}{\left(\frac{Fe}{Al}\right)_{crust}} \quad (4.1)$$

en el capítulo 2, fueron <1 con unas pocas excepciones en los sitios 3 y 4 (donde muchos de los valores se encontraron cercanos a 1 y en el sitio 4 fueron ≥ 1) (Tabla 4.5). Estos sitios también presentaron las mayores concentraciones de TFe_{oxy} y por lo tanto no es sorprendente ver valores de enriquecimiento mayores a 1, indicando que posiblemente el Fe en estos lugares es mas lábil que en otros. Si arbitrariamente se ponen los límites entre ≤ 0.5 y ≥ 2 para sedimentos enriquecidos, por lo tanto los cálculos realizados concluyen que no existe un enriquecimiento de Fe y que en general, GN se encuentra empobrecido por FE. En todos los tapetes microbianos de diferentes pozas (Tabla 2.1). Valdivieso-Ojeda (2009) determino que los valores del factor de enriquecimiento fueron iguales a 1 (indicando que no existe enriquecimiento de Fe y que las razones de Fe a Al son iguales al promedio de la corteza Terrestre). Por lo tanto todos estos cálculos sugieren que los enriquecimientos encontrados en los sedimentos, no son causados por la sedimentación (posiblemente debido a la transferencia de MO) de la columna de agua o de los tapetes microbianos.

Table 4.5. Iron enrichment factor values (calculated with equation 4.1) for all the down core samples of the eight sites in Guerrero Negro.

Profundidad (cm)	Sitio 1	Sitio 2	Sitio 3	Sitio 4	Sitio 5	Sitio 6	Sitio 7	Sitio 8
	(razón molar)							
0.5	0.26	0.42	0.93	0.39	0.25	0.27	0.40	0.24
1.5	0.23	0.43	0.96	0.75	0.22	0.18	0.19	0.25
2.5	0.26	0.35	0.87	0.82	0.27	0.15	0.24	0.32
3.5	0.25	0.52	0.91	0.87	0.24	0.19	0.27	0.34
4.5	0.28	0.46	0.95	1.0	0.22	0.18	0.28	0.34
5.5	0.28	0.27	0.67	0.93	0.24	0.25	0.27	0.34
6.5	0.29	0.32	0.69	0.57	0.23	0.31	0.25	0.34
7.5	0.25	0.38	0.82	0.64	0.24	0.43	0.26	0.30
8.5	0.27	0.45	0.89	0.76	0.27	0.36	0.23	0.26
9.5	0.24	0.33	0.71	0.87	0.27	0.45	0.23	0.29
10.5	0.29	0.40	0.55	0.88	0.31	0.43	0.24	0.33
11.5	0.28	0.49	0.43	0.95	0.27	0.51	0.22	0.32
12.5	0.28	0.50	0.51	1.4	0.25	0.17	0.22	0.31
13.5	0.29	0.37	0.63	1.0	0.26	0.17	0.23	0.38
14.5	0.28	0.52	0.61	0.97	0.30	0.21	0.22	0.38
15.5	0.33	0.64	0.57	0.99	0.36	0.36	0.22	0.44
16.5	0.30	0.54	----	1.1	0.36	1.01	0.17	0.48
17.5	0.30	0.45	----	1.0	0.35	0.73	0.26	0.41
18.5	0.32	0.69	----	1.0	0.29	0.71	0.30	0.37
19.5	0.25	0.77	----	0.95	0.28	0.90	0.32	0.36
20.5	0.27	0.73	----	----	0.31	0.95	0.31	0.30
21.5	0.22	0.60	----	----	0.29	1.20	0.30	0.27
22.5	0.25	----	----	----	0.37	0.79	0.30	0.40
23.5	0.24	----	----	----	----	----	0.27	0.43
Promedio	0.27	0.48	0.73	1.3	0.28	0.47	0.26	0.34
D.E.	0.03	0.13	0.17	1.9	0.05	0.31	0.05	0.06

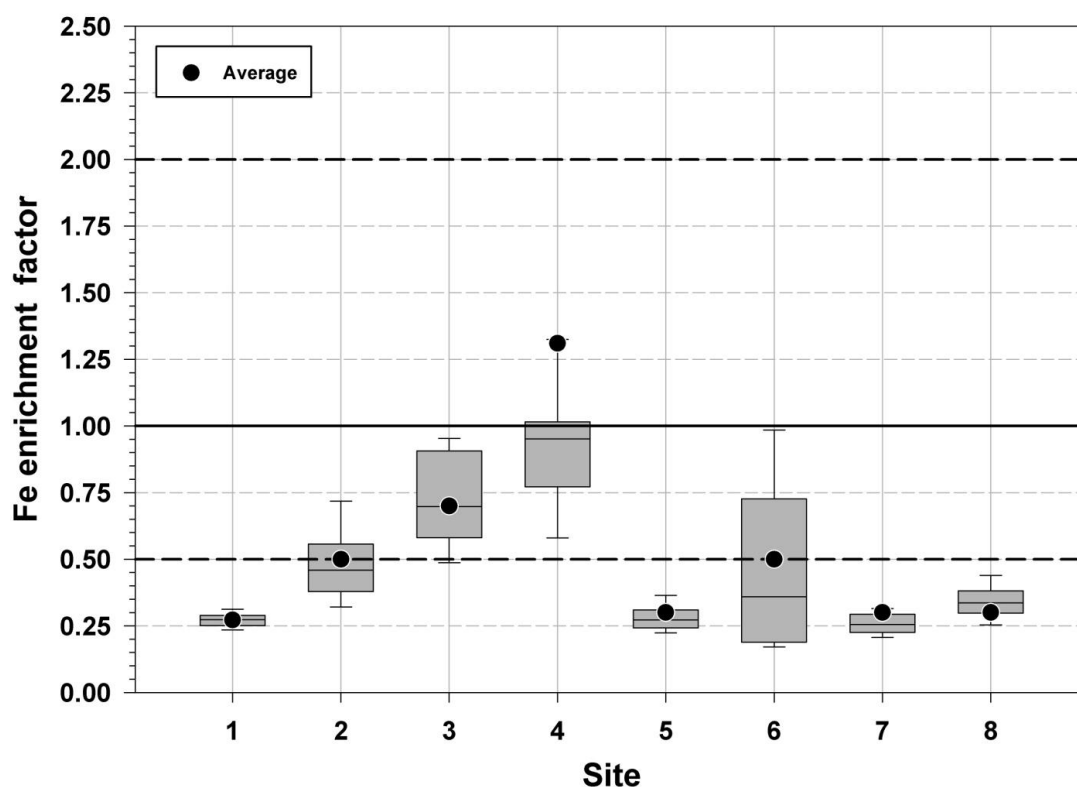


Figure 4.5. Box plots of the Fe enrichment factor for each site sampled in GN. The thick black line represents a value of 1; the two black dashed lines represent the arbitrarily set upper (2) and lower (0.5) limits of enrichment and impoverishment, respectively.

Oxihidroxidos totales de Fe y P_{o+a}

Aunque las concentraciones de TFe_{oxy} en los sitios 3 y 4 se encontraron por encima del valor base ($19.8 \pm 14.8 \mu\text{mol g}^{-1}$; Figure 4.6), no se encontró una correlación significativa entre P_{o+a} y TFe_{oxy} para estos dos sitios, este resultado puede sugerir que las altas concentraciones de TFe_{oxy} en los sitios 3 y 4 y aquellos que se mantienen por debajo de la capa de los sedimentos anóxicos (para todos los sitios) son extraídos de los minerales de sílice con Fe más que en las especies oxihidroxidos de Fe. No se esperaba encontrar concentraciones de TFe_{ox} en la porción anóxica del sedimento ya que estos no son estables termodinámicamente bajo condiciones reductoras. Cuando se hizo la comparación de todos los núcleos inferiores (excepto aquellos que son iguales o menores al límite de detección) no se encontró ninguna

relación. Estos resultados tienden a soportar la teoría que los minerales de TFe_{oxy} no controlan las concentraciones de la fracción $\text{P}_{\text{o+a}}$ y que la formación de pirita en GN es limitada por el Fe reactivo. Asumiendo que la formación de pirita en el sistema es limitada por Fe, esto también puede explicar porque las concentraciones de $\text{P}_{\text{o+a}}$ son bajas comparadas con los sistemas que no se encuentran limitados por Fe (e.g., Tomasini Point en el Pacífico ecuatorial del este; Tabla 3.12). Debe ser notado que el TFe_{oxy} en GN está determinado casi completamente por la concentración de la fracción “amorfa” de minerales de sílice con Fe debido a que las concentraciones de Fe cristalino es insignificativo ($\leq 0.33 \mu\text{mol g}^{-1}$ en todos menos 3 de las 176 muestras; ver abajo).

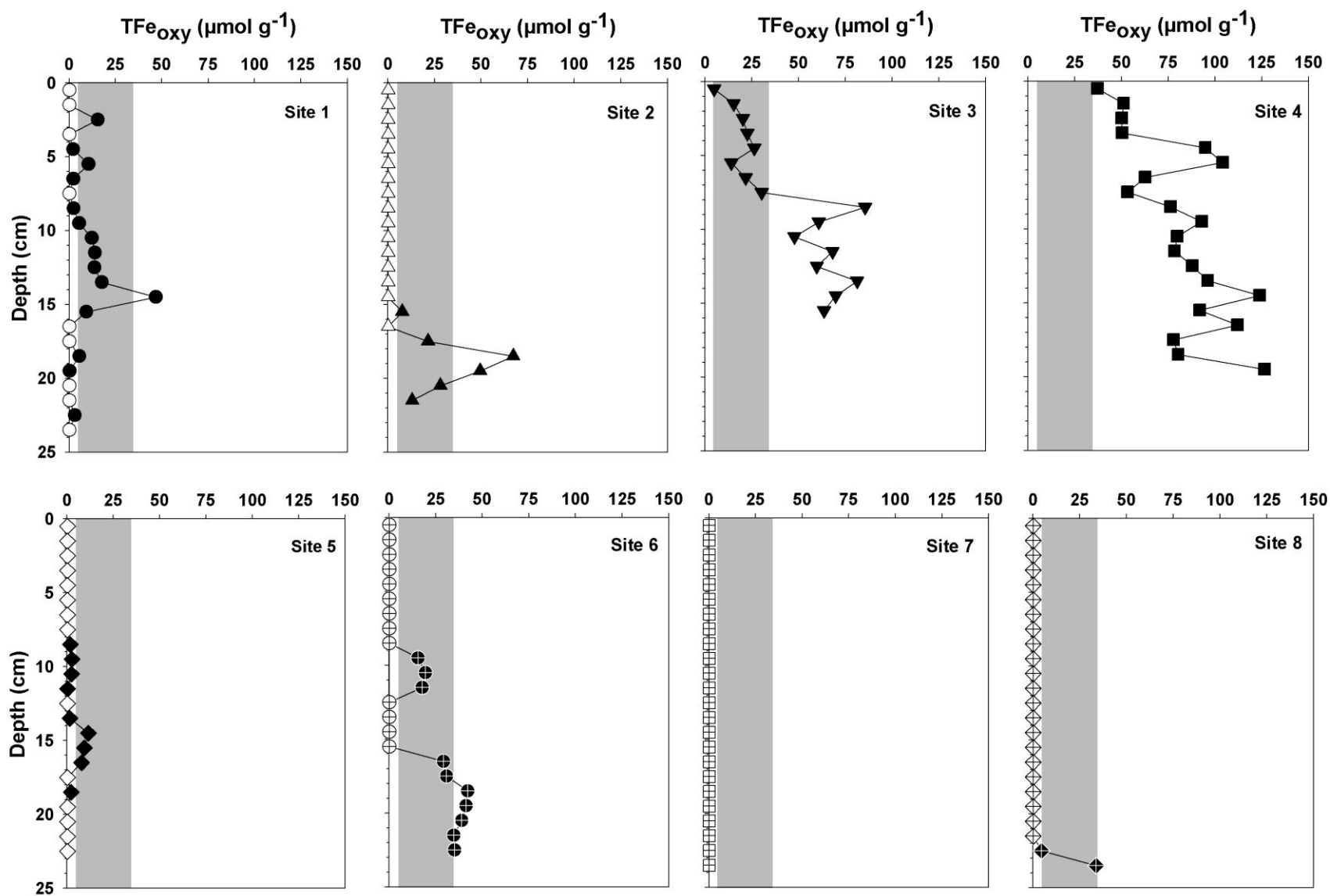


Figure 4.6. Down core concentration for background corrected total Fe-oxyhydroxides (TFe_{oxy}). White symbols represent those concentrations which were below the detection limit ($0.14 \mu\text{mol g}^{-1}$) for the Fe-dithionite fraction. The vertical grey shaded area represents the average background value ± 1 standard deviation ($19.8 \pm 14.8 \mu\text{mol g}^{-1}$).

Fe cristalino y amorfo

Se ha reportado anteriormente que la capacidad de adsorción de P por las especies de Fe amorfo es mayor que en las especies cristalinas (Parfitt et al., 1975). Por esta razón, la fracción de P_{o+a} fue comparada con la fracción de Fe_{amorph} , es necesario denotar que no se realizó la corrección base debido a que se considera que este es reactivo en la formación de pirita y no es una parte de los silicatos con Fe amorfo. Presuntamente esta relación (si llegarse a existir) en los sedimentos limitados por Fe en GN, debe ser mas significativa en los primeros centímetros de los sedimentos, donde el agua oxigenada de las capas superiores de la columna de agua promueve la formación de oxihidroxidos de Fe. Se tomaron los centímetros de 0 a 3.5 arbitrariamente como representativos de la capa superior de los sedimentos. Debido a que las concentraciones bases corregidas TFe_{oxy} (TFe_{corr}) de los primeros centímetros eran iguales o menores al límite de detección (solo 7 de 32) la mayoría de las muestras se omitieron para este análisis. Los resultados del análisis para las muestras no corregidas presentaron una buena regresión Fe_{amorph} y P_{o+a} ($r^2 = 0.33$; $n = 24$; $P \leq 0.01$; Figure 4.7A), y también para los no corregidos TFe_{oxy} and P_{o+a} ($r^2 = 0.33$; $n = 24$; $P \leq 0.01$; Figure 4.7B). Usando esta información, 24 de las posibles 36 muestras se usaron para construir una subserie de datos (las 12 muestras faltantes fueron $\leq 0.14 \mu\text{mol g}^{-1}$ para Fe_{dit}). Aunque los resultados de la regresión sugieren que la fase mineral de Fe_{amorph} (la cual comprende todos los oxihidroxidos de Fe) está controlando las concentraciones de, aunque cuando el análisis fue realizado utilizando las concentraciones de (corregido) la regresión es más fuerte. En este caso el valor de n fue menor debido a que de las 36, 29 se encontraron por debajo del valor base corregido. Una posible explicación por esta falta de TFe_{oxy} en los primeros centímetros de todos los sitios puede ser debido a que los tapetes microbianos pueden

estar creando una barrera anóxica entre la columna de agua y los sedimentos, previniendo la formación de óxidos de hierro (asumiendo que existe una suficiente concentración del metal). Esta teoría no puede ser probada con los datos existentes, ya que los sedimentos de los sitios donde existen tapetes menos formados (sitios 3 y 4) también eran completamente anóxicos. Los únicos sitios donde la parte superior de los sedimentos fueron óxicos fue en los 1 y 2 (los sedimentos contenían organismos vivos) aunque los resultados de TFe_{corr} mostraron que esta fracción se encontraba usente en estas muestras. Debe ser notado que en un estudio previo de la fosa 5, Yevenes-Burgos (2004), determino que la fracción cristalina fue casi no detectable.

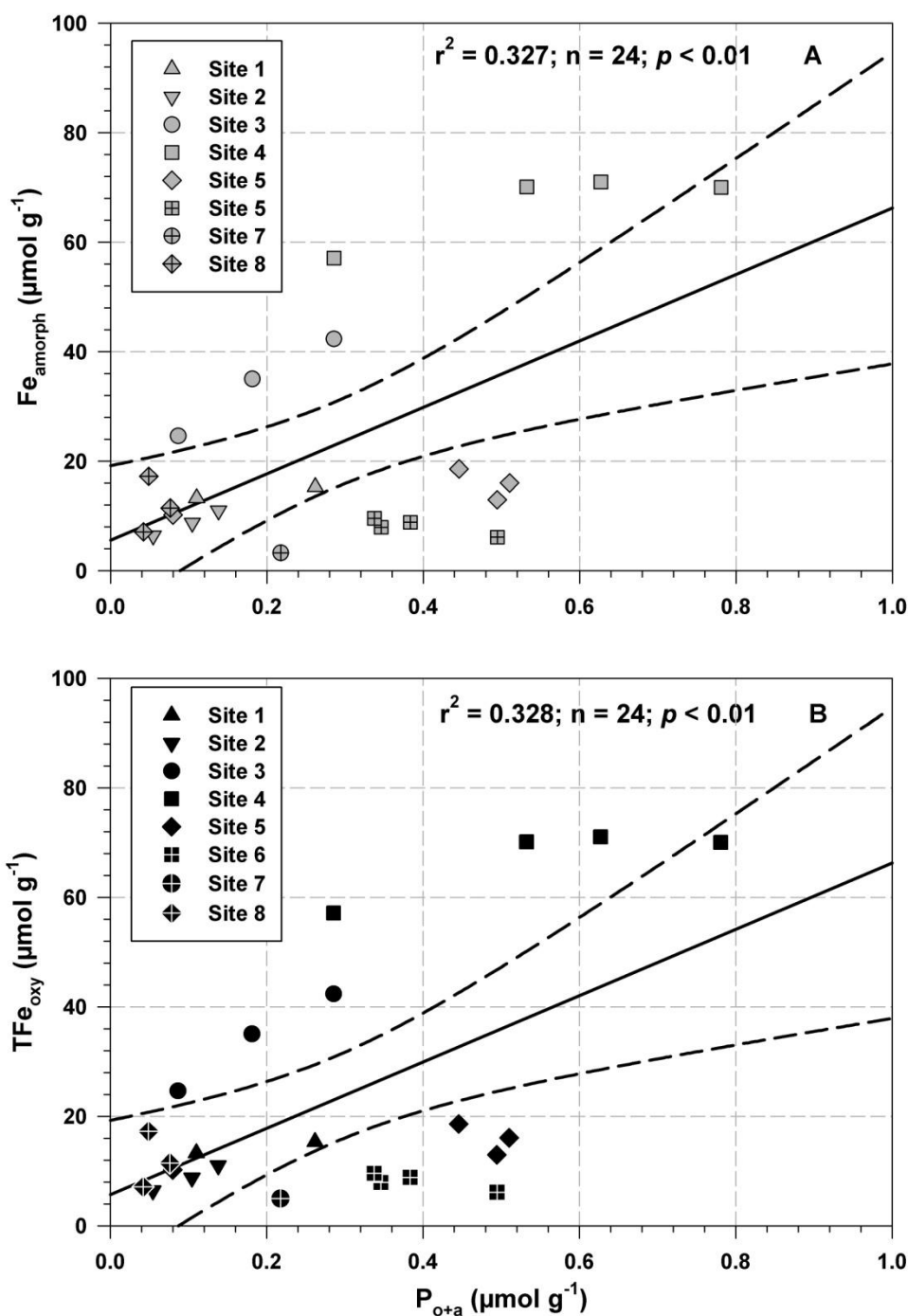


Figure 4.7. Regression analyses between P oxide and associated fraction (P_{o+a}) versus (A) amorphous Fe (Fe_{amorph}), and (B) total (uncorrected) Fe oxyhydroxides (TFe_{oxy}) for all sites. Some sites were omitted due to the fact that the samples within the top 3.5 cm were below the detection limit of their corresponding Fe_{amorph} or TFe_{oxy} fraction. Both fractions are plotted due to the fact that there were several samples in which concentrations of the crystalline fraction were detectable. Dashed black lines represent the 95% confidence interval.

Fracción AVS

La fracción de AVS está comprometida de mosulfuros de Fe(II) metaestables, quienes son minerales intermediarios importantes en la formación de minerales de sulfuro de Fe como pirita (Rickard y Morse, 2005). Se puede espera que ya que las concentraciones de pirita en GN son menores de lo esperado para otros ambientes costeros con altas concentraciones de MO, las concentraciones AVS deberían también ser bajas que en otros ambientes anóxicos sulfhídricos. Esta es razonable ya que tanto como AVS y pirita se forma in situ en la presencia de especies de Fe reactivo. El promedio de las concentraciones de AVS para los 8 sitios se encontró entre $0.12 \pm 0.04 \mu\text{mol g}^{-1}$ en el sitio 7 to $1.45 \pm 0.89 \mu\text{mol g}^{-1}$ en el sitio 4 (Figura 4.8; Tabla 4.6) . Un considerable amplio rango de AVS se encuentra en la literatura. Por ejemplo concentraciones entre <0.2 to $12 \mu\text{mol g}^{-1}$ fueron reportados en el Mar Negro (el cual es conocido por presentar aguas euxinicos anóxicas), pero también tan altas como 81 a $206 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Wijisman et al., 2001 y Lyons, 1997, respectivamente; Tabla 4.6). En los sedimentos de la Bahia Chesapeake (CB), Cornwell y Sampou (1995) encontraron concentraciones de AVS de hasta $200 \mu\text{mol g}^{-1}$, pero reportaron que sus concentraciones están comúnmente en $20 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Tabla 4.6). En general AVS en GN fueron menores que los reportados en otros estudios, en otros sedimentos anóxicos (Tabla 4.6).

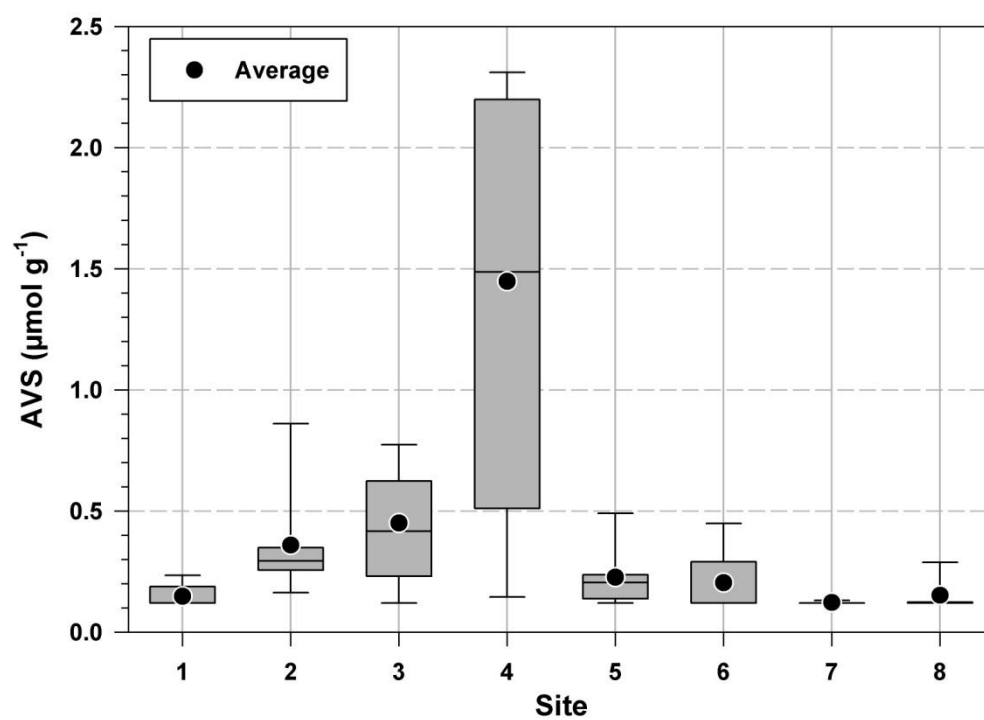


Figure 4.8. Box plots and average concentrations of acid volatile sulfide (AVS) concentrations for all eight sites in Guerrero Negro.

Table 4.6. Average concentrations of acid volatile sulfides (AVS) in all eight sites of Guerrero Negro and various other study sites. Modified after Huerta-Diaz et al. (2011).

Sitio	Concentración ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Referencia
Orca Basin (Gulf of Mexico)	51.8	(1)
Baffin Bay (Gulf of Mexico)	13.2	(1)
LIS-FOAM (Long Island Sound)	6.6	(1)
Chesapeake Bay	<20 - 200	(2)
Mississippi River Plume	<1 - 27	(3)
Gotland Deep (Baltic Sea)	0.01 - 142	(4)
Pescadero Basin (Gulf of California)	17 - 120	(5)
Santa Barbara Basin (Pacific)	0.62 - 115	(6)
Black Sea	81 - 206	(7)
Black Sea	<0.2 - 12	(8)
Bannock Basin (Mediterranean) ¹	7.5 - 25.3	(9)
Sitio 1, Guerrero Negro	0.15 $\pm$ 0.085	Este estudio
Sitio 2, Guerrero Negro	0.36 $\pm$ 0.24	Este estudio
Sitio 3, Guerrero Negro	0.45 $\pm$ 0.23	Este estudio
Sitio 4, Guerrero Negro	1.45 $\pm$ 0.89	Este estudio
Sitio 5, Guerrero Negro	0.23 $\pm$ 0.13	Este estudio
Sitio 6, Guerrero Negro	0.20 $\pm$ 0.15	Este estudio
Sitio 7, Guerrero Negro	0.12 $\pm$ 0.035	Este estudio
Sitio 8, Guerrero Negro	0.15 $\pm$ 0.10	Este estudio
Promedio de los ocho sitios	0.39 $\pm$ 0.88	Este estudio

(1) Morse and Cornwell (1987); (2) Cornwell and Sampou (1995); (3) Morse and Rowe (1999); (4) Boesen and Postma (1988) (5) Goldhaber and Kaplan (1980); (6) Kaplan et al. (1963); (7) Lyons (1997); (8) Wijisman et al. (2001); (9) Henneke et al. (1997). ¹These sediments are also reported to be hypersaline and sulfidic.

En general el comportamiento de la fracción AVS en los núcleos no mostró el típico máximo cerca de la superficie con decrementos en la parte inferior del núcleo (Figura 4.9), como por ejemplo los repostados por Morse y Rowe (1999) para la Plataforma de Louisiana. Aunque sus datos mostraron que las concentraciones fueron típicamente altas (más de $27\mu\text{mol g}^{-1}$) que los encontrados en GN como un sistema limitado por Fe, aunque no es “típico” encontrar este tipo de comportamiento en las concentraciones de AVS para estos sedimentos.

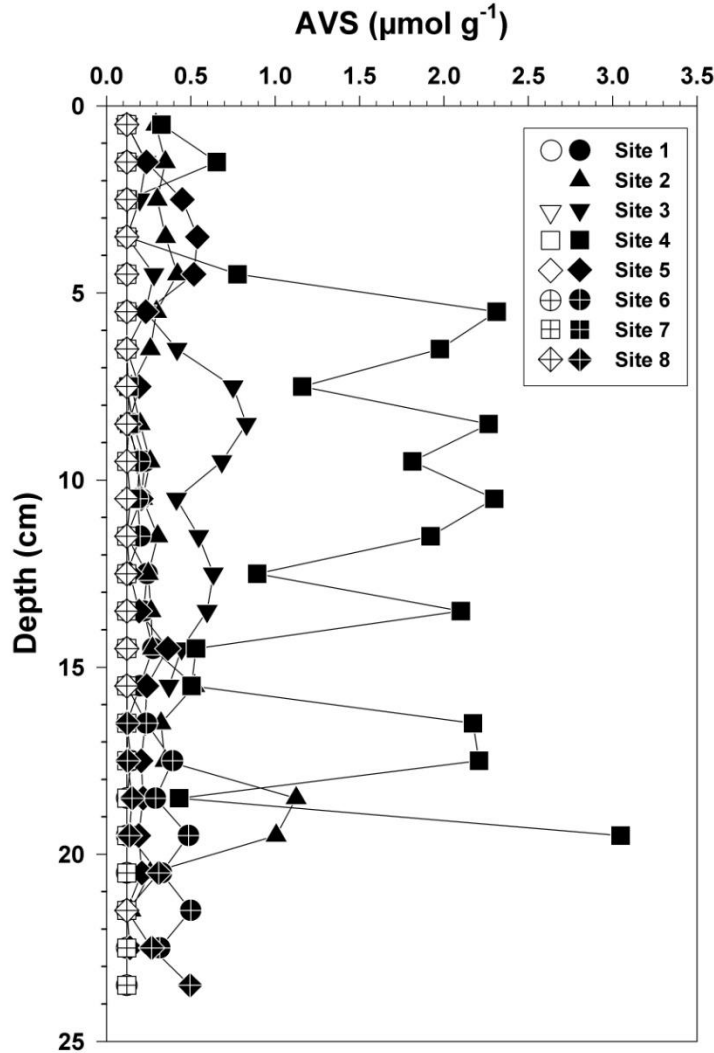


Figure 4.9. Down core acid volatile sulfide concentrations (AVS) for each site. White circles represent values which were below the detection limit of AVS ($\leq 0.12 \mu\text{mol g}^{-1}$).

Como se mencionó anteriormente, la fracción de AVS es un intermediario importante para la formación de pirita. Aunque en GN, el promedio de las concentraciones para cada uno de los sitios no mostró una regresión significativa entre AVS y $\text{Fe}_{\text{pyrite}}$ ($r^2 = 0.0319$; $n = 8$; ns). En términos del ciclo de pirita, las concentraciones de AVS no parecen ser transformadas en $\text{Fe}_{\text{pyrite}}$.

4.3.2 Uso de Guerrero Negro como un proxy para el Periodo Pérmico

Las zonas de evaporación se encontraban más dispersas durante el Periodo Pérmico (aproximadamente 250 a 300 Ma) que lo que son hoy (Figura 4.10; Warren

2008 y referencias). También hubo un tiempo en la historia de la Tierra donde aproximadamente 5.3×10^{16} mol Ma^{-1} de carbón fue depositado (Berner, 2004), donde estos depósitos representaron el enterramiento de MO en la forma de plantas terrestres ligníferas (Thomas, 2002). Además de la presencia de abundante biota terrestre lignífera (como es ampliamente aceptado que el crecimiento de las plantas se desarrolló dentro del Pérmico), es pensado que también había mayor abundancia de tapetes microbianos en las zonas de evaporación. D'Amelio et al. (1989) describió las comunidades de tapetes microbianos como análogos (o proxies) a los estromatolitos del Precámbrico. Es ampliamente aceptado que estas comunidades de tapetes microbianos han persistido hasta el presente en una forma muy similar (con poca evidencia de evolución) a los encontrados en el Precámbrico aunque el Precámbrico fue hace millones de años antes del Pérmico. De acuerdo a Hay et al. (2006), el promedio de la salinidad (S) oceánica durante el Pérmico fue entre 44 y 48, lo cual es aproximadamente lo que se encuentra en LOL (S=47; Tabla 2.1). Por lo tanto se puede suponer que LOL y las fosas de evaporación de GN pueden servir como buenos proxies del océano Pérmico y de las zonas de evaporación naturales durante el Pérmico.

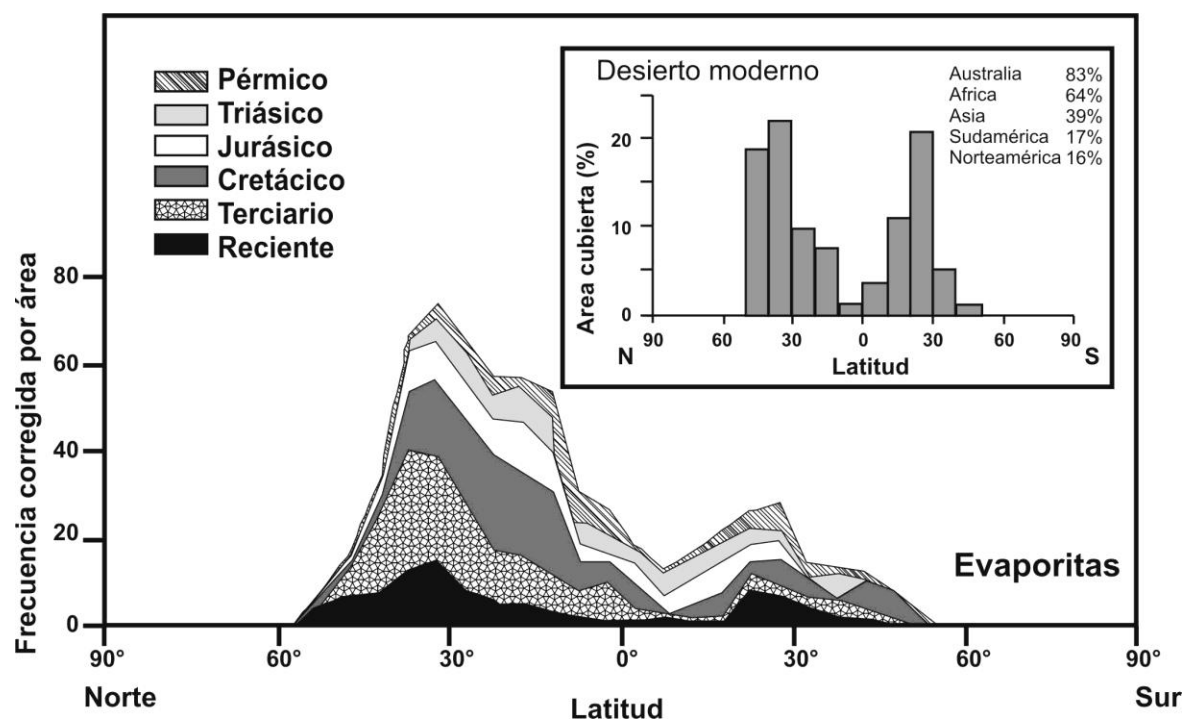


Figure 4.10. Distribution of evaporite deposits from the Permian to the present. Insert shows the latitudinal distribution of present deserts (from Warren, 2006, modified from Ziegler et al., 2003).

Acá se propone que LOL y las fosas de evaporación de GN puede ser usado como un proxy para los sedimentos Pérmicos de las zonas costeras de evaporación de sal. Esta una suposición razonable, en particular, por la fosa 5 con salinidad intermedia y los tapetes microbianos mejor desarrollados, o cual puede ser usado para representar una condición promedio de las regiones hipersalinas durante el Pérmico. Aunque puede ser asumido que durante el Pérmico (y otros periodos cuando las zonas de evaporación de sal fueron más abundantes que en el presente; Figura 4.10) y similar para el caso de GN, donde grandes cantidades de C_{org} pudo ser preservado en los sedimentos. Sundquist (1985) caracteriza el interperismo de los sedimentos como un proceso importante para controlar la concentración del CO_2 en el océano y la atmósfera por más de millones de años. Aunque durante los tiempos de altas y bajas del nivel del mar desde el Pérmico, es razonable concluir que mucho del C_{org} almacenado en los sedimentos de las zonas de evaporación costera pudieron ser

liberados en la columna de agua (via procesos de interperismo y erosión) donde pudieron ser sujetos a la remineralización bacteriana a su forma inorgánica. De su forma inorgánica (C_{inorg}), si existe suficiente nutriente P, la fijación de C_{inorg} a C_{org} pudo suceder y eventualmente esta MO pudo ser nuevamente transportada a los sedimentos. Si no existiese suficiente P en la columna de agua el exceso de C_{inorg} pudo generar una liberación de CO_2 a la atmósfera hasta alcanzar el estado de equilibrio. Southam y Peterson (1985) indicaron que las fluctuaciones climáticas fueron forzadas por los cambios en los ciclos de C en el océano, esto, basado en predicciones de modelos, los cambios en el P en la superficie oceánica puede forzar cambios significativos en el sistema global del C en escalas de tiempo de más de cien años. Resultados de otro modelo de Gibbs et al. (2002) indican que el calentamiento y la consecuente desglaciación durante el Pérmico temprano pudo solo persistir si las concentraciones del CO_2 fueron tan altas como las presentes en la atmósfera actualmente (estimadas entre 450 y 400 partes por millón: Pearson y Palmer). El incremento de los niveles del CO_2 y las temperaturas durante el Pérmico puede indicar un liberamiento de C_{org} almacenado en sedimentos extensivos de los lugares de evaporación hipersalina (actualmente, modelos del nivel del mar del Pérmico no existen). Basados en los resultados discutidos en el capítulo anterior usando GN como un proxy del Pérmico se encontró que poco P_r (en relación con P_{nr} , P_{mar} , y P_{tot}) fue encontrado almacenado en los sedimentos. Adicionalmente, al mismo tiempo P_r fue liberado de los sedimentos (posiblemente debido al interperismo continental o erosión costera) grandes cantidades de C_{org} pudo ser liberado de los sedimentos. Asumiendo que la razón 106:1 (C:P) no ha sido usado para una adecuada producción primaria para consumir todo el C_{inorg} en la columna de agua, después esta liberación de P_r y C_{org} pudo llevar a la desgasificación de CO_2 de las aguas costeras más que el re-

enterramiento de C_{org} . Pareciera que las zonas de evaporación costeras tienen el potencial de ser grandes exportadores C_{org} y consecuentemente de CO_2 para el océano.

4.3.3 Enterramiento de Carbono Orgánico y Fósforo Orgánico

Para determinar el potencial almacenamiento de C_{org} y P_{org} en los sedimentos de las zonas costeras hipersalinas en el Pérmico, se asumió que los sedimentos del sitio 5 (y tapetes microbianos) sirven como proxy de los ambientes hipersalinos en el Pérmico. Como se discutió en el capítulo anterior, los flujos fueron determinados usando una versión modificada de la ecuación reportada por Mai et al. (2005):

$$\text{Flujo} = (C_i) (r_i) (\rho_i) \quad (6)$$

Donde C_i es la concentración de C_{org} o P_{org} ($g\ g^{-1}$) en 1cm del segmento del sedimento, ρ_i es la densidad del segmento de sedimento seco (asumido como $2.6\ g\ cm^{-3}$) y r_i es la tasa de sedimentación ($cm\ y^{-1}$) de 1cm de sedimento, asumido a ser igual al grado de acreción de los tapetes microbianos ($0.45\ cm\ y^{-1}$; Des Marais et al., 1992). El área aproximada de la fosa 5 es aproximadamente $25\ km^2$ ($2.5 \times 10^7\ m^2$). Por lo tanto el promedio del flujo de C_{org} a los sedimentos se calculó como aunque el valor más alto de $52\ mol\ m^{-2}\ y^{-1}$ fue encontrado en la interface sedimento – tapetes microbianos. Este valor alto puede sugerir que los tapetes microbianos están “bombeando” altas cantidades de C_{org} en los sedimentos inferiores. Usando el flujo promedio para el sitio ($26 \pm 8\ mol\ m^{-2}\ y^{-1}$), al pasarlo a los años es de $(6.6 \pm 0.2) \times 10^8\ mol$ para la fosa 5. El peso promedio de C_{org} hacia los sedimentos en el sitio 5 fue de 5 fue de $5.1 \pm 1.5\%$, aunque, el promedio para todos los sitios fue de $12 \pm 1.1\%$ y se encontró de 1.4% en el sitio 1 a 48% en el sitio 3 (Tabla 4.7). Recientemente se reporto para sedimentos en peso seco de tapetes microbianos de hidrotermales de agua dulce, 5-16% C_{org} (Biddanda et al., 2009), lo cual parece coincidir con los resultados

encontrados en el sitio 5. Además las mismas especies fueron encontradas tanto en tapetes microbianos de hidrotermales de agua dulce como en GN, esta comparación se realizó por la falta de información frente al porcentaje de C_{org} asociado a los tapetes microbianos. El promedio de los flujos de P_{org} y P_r para este sitio fueron de $(2.0 \pm 1.9) \times 10^{-4}$ y $(333 \pm 32) \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-2} \text{ y}^{-1}$, respectivamente (Tabla 3.14). En este punto puede ser notado que el flujo más alto para en GN y LOL no se encontró para este sitio (ver capítulo anterior).

Table 4.7. The calculated weight percent of C_{org} and the overall average and standard deviation (DE) for the eight sites of Guerrero Negro.

Profundidad (cm)	Sitio 1	Sitio 2	Sitio 3	Sitio 4	Sitio 5	Sitio 6	Sitio 7	Sitio 8
	(wt %)							
0.5	1.7	7.5	18	8.6	9.8	6.8	31	17
1.5	2.2	7.3	48	33	5.7	2.6	10	15
2.5	1.9	9.7	37	34	4.7	2.8	8.7	9.5
3.5	1.9	11	50	25	7.3	3.7	7.0	7.3
4.5	2.0	12	36	38	5.5	5.4	5.4	7.6
5.5	4.3	5.9	22	21	3.8	5.2	8.8	7.1
6.5	2.4	4.7	32	17	4.5	7.2	11	7.8
7.5	2.0	6.6	31	15	5.6	14	11	6.8
8.5	2.5	6.6	34	26	6.6	6.8	8.0	6.1
9.5	3.5	5.7	23	28	4.2	13	3.6	4.2
10.5	2.8	5.3	22	30	6.0	17	4.6	4.4
11.5	4.1	7.6	20	29	4.4	18	5.7	4.6
12.5	4.6	7.0	17	31	5.3	6.7	6.2	4.4
13.5	3.9	5.7	34	31	4.5	2.9	3.7	5.2
14.5	3.9	6.6	23	33	5.8	6.4	6.1	9.1
15.5	2.8	11	17	31	4.9	9.3	4.7	10
16.5	1.4	7.8	----	32	5.8	28	3.0	18
17.5	2.1	8.8	----	31	3.8	28	3.3	10
18.5	2.7	16	----	31	3.6	29	3.0	12
19.5	2.2	17	----	29	3.5	29	3.4	11
20.5	1.9	19	----	----	3.6	30	4.5	7.7
21.5	1.9	16	----	----	2.7	28	4.6	6.4
22.5	1.4	----	----	----	5.6	27	5.6	11
23.5	2.1	----	----	----	----	4.6	7.3	23
Promedio	2.6	9.4	29	28	5.1	14	7.1	9.3
D.E.	0.94	4.2	11	7	1.5	10	5.7	4.8

Como se mencionó en el capítulo anterior, en la Bahía Dabob (Puget Sound, Washington), Hedges et al. (1998) calculó un flujo de C_{org} a los sedimentos de $2.5 \text{ mol m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ (equivalente a $16 \times 10^7 \text{ mol y}^{-1}$), mientras que Smith (1987) determinó que el flujo de C_{org} hacia los 100 m de la columna de agua en la plataforma del sur de California se encontró entre los 0.3 a $6.5 \text{ mol m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ (el valor más bajo presentado en noviembre y el máximo en marzo). Por lo tanto se puede asumir que aunque menos

C_{org} llegue a los sedimentos debido a la remineralización bacteriana que ocurrirá mientras las partículas se sumergen entre la columna de agua. Schenau y De Lange (2001) estimaron que el flujo de P_{org} a los sedimentos del Mar Árabe de $3.0 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-2} \text{ y}^{-1}$. La información presente parece estar en acuerdo con que altas cantidades de C_{org} fueron enterradas en los sedimentos Pérmico de acuerdo a Berner (1984), un estimado que fue calculado utilizando métodos isotópicos. Aquí se puede llegar a la misma conclusión utilizando proxies.

Berner (1984) también encontró que en el Pérmico, la tasa de enterramiento de C_{org} fue en su cumbre durante el tiempo geológico de hace 250 a 300 millones de años con un valor aproximado de $4.5 \times 10^{18} \text{ mol Ma}^{-1}$ y un valor mínimo aproximado de $2.5 \times 10^{18} \text{ mol Ma}^{-1}$ que ocurrió hace 700 millones de años. Estos valores se asumieron que representan una base para el enterramiento en los océanos y ambientes terrestres. De nuevo utilizando la información de la fosa 5, se puede determinar que el flujo potencial de C_{org} es $6.6 \times 10^{14} \text{ mol Ma}^{-1}$. Aunque este representa aproximadamente 25 km^2 , es solo 7 órdenes de magnitud menor que el flujo estimado por Berner (1984) para toda la tierra durante el Pérmico. En este periodo no se conocía la extensión de las zonas de evaporación. Aunque, Hay et al. (2006) estimó que aproximadamente 65% de la Pangea en los 28 grados norte se encontraba cubierta por depósitos evaporíticos (Figura 4.10). Esto implica que el área era similar al ambiente de GN. Berner (1984) define que esta alta tasa de depositación es debido a que una alta cantidad de C_{org} fue enterrado en lagunas o pantanos. Por lo tanto puede ser posible que mucho de lo referido por Berner (1984) también ocurriera en zonas hipersalinas de evaporación. Algo incertidumbre en la literatura es que los autores consideran que una zona de evaporación puede ser tanto marina como terrestre. Y la literatura se refiere comúnmente a ambientes terrestres tales como “pantanos” con

poca atención hace los ambientes áridos hipersalinos. Si una amplia porción del enterramiento de C_{org} sucedió en zonas hipersalinas, entonces la limitación por Fe encontrado en GN (Si GN sirve como un proxy razonable para zonas evaporíticas del Pérmico) lo cual causa disminución en el enterramiento de pirita, esto puede explicar el bajo enterramiento de pirita-S que fue determinada por Berner (1984). El flujo de pirita-S fue también encontrado en el menor punto durante el Pérmico. Para soportar esta teoría que la mayoría del enterramiento de C_{org} durante el Pérmico sucedió en zonas hipersalinas similares a GN, Claypool et al. (1980) encontró que durante este tiempo la composición de $\delta^{34}S$ fue “baja y constante sin presentar picos”, por lo cual se espera que si existieron condiciones anóxicas en el suelo oceánico. Este encuentro fue antes interpretado como enterramiento terrestre de C_{org} . Como fue ejemplificado por las condiciones encontradas en GN (una amplia columna de agua somera con viento constante, por lo tanto, una columna de agua bien oxigenada), esto puede ser un lugar ideal para lo requerido al interpretar los resultados de los autores mencionados que toman como enterramientos terrestres.

Por supuesto, esto lleva a una pregunta: ¿Es esta clase de ambiente terrestre marginal o marino?. Como existen pocos estudios que describen la importancia de zonas de evaporación hipersalinas naturales en términos de la escala global, un antecedente no ha sido establecido. Lagos salinos internos no están considerados como marinos (aunque sean salinos), han persistido en algunos casos por millones de años, siendo cortado de los océanos. Aunque estas clases de lagos no son considerados en el presente dentro de la biosfera marina. Aunque GN no se presente siempre separado del océano, mientras el agua al pasar solo deja el residuo de la evaporación atrás, aunque no puede existir en la mitad del océano alejado de la biota terrestre que provee toda la concentración necesaria para la columna de agua somera.

Por esto yo argumento que es empíricamente imposible separar las influencias tanto marinas como terrestres en GN y en otras áreas similares. La única solución es que debido a que el agua es salina y este ambiente se encuentra en el borde del océano este debe ser llamado marino. Para aumentar la confusión, el modo tradicional de entender un estuario no encaja con el argumento de llamar a GN un “estuario inverso”. Como los estuarios son llamados ambientes marinos, la única solución lógica es incluir las zonas de evaporación hipersalinas costeras dentro de la biosfera marina.

4.3.4 Razones carbono orgánico pirita de azufre (C_{org}/S_{pyr})

Las razones carbono orgánico pirita de azufre (C_{org}/S_{pyr}) fueron también discutidas por Berner (1984) quien encontró que este se encontraba en el punto más alto durante el Pérmico (Figura 4.11), por lo menos durante los 700 millones de años hasta el presente. Los datos de GN se encuentran relativamente de acuerdo con esta información (Figura 4.11), aunque los resultados de GN (para los valores promedios) son apreciablemente altos (100 ± 44 en el LOL to 929 ± 647 en sitio 3; Tabla 4.8). Más específicamente, el LOL y los sitios 2 y 5 se encuentran más en acuerdo con el promedio de las razones C_{org}/S_{pyr} para el Pérmico, como las salinidades de LOL y el sitio 2 (Tabla 2.1). Debido al factor que el sitio 5 presenta los tapetes microbianos mas desarrollados, los datos de este puede concordar con el Pérmico ya que como se asumió anteriormente que los tapetes microbianos eran extensos en el Pérmico en los ambientes hipersalinos. Wortmann y Chernyavsky (2007) establecen que la disminución en el enterramiento de pirita ocurre con el aumento del enterramiento de C_{org} , como fue encontrado en GN. Los valores de C_{org}/S_{pyr} reportados para el Pérmico puede ser debido a que los valores de azufre fueron menores ($\sim 20 \mu M$; Luo et al., 2010) durante este periodo a lo que son hoy ($\sim 28 \mu M$). Estas bajas concentraciones se deben ya que en las zonas de evaporación (donde los minerales primarios evaporados

son el yeso y la halita) se encontraban en mayor cantidad de lo que están ahora (Warren, 2006). Para GN, no se encontraron concentraciones bajas de azufre.

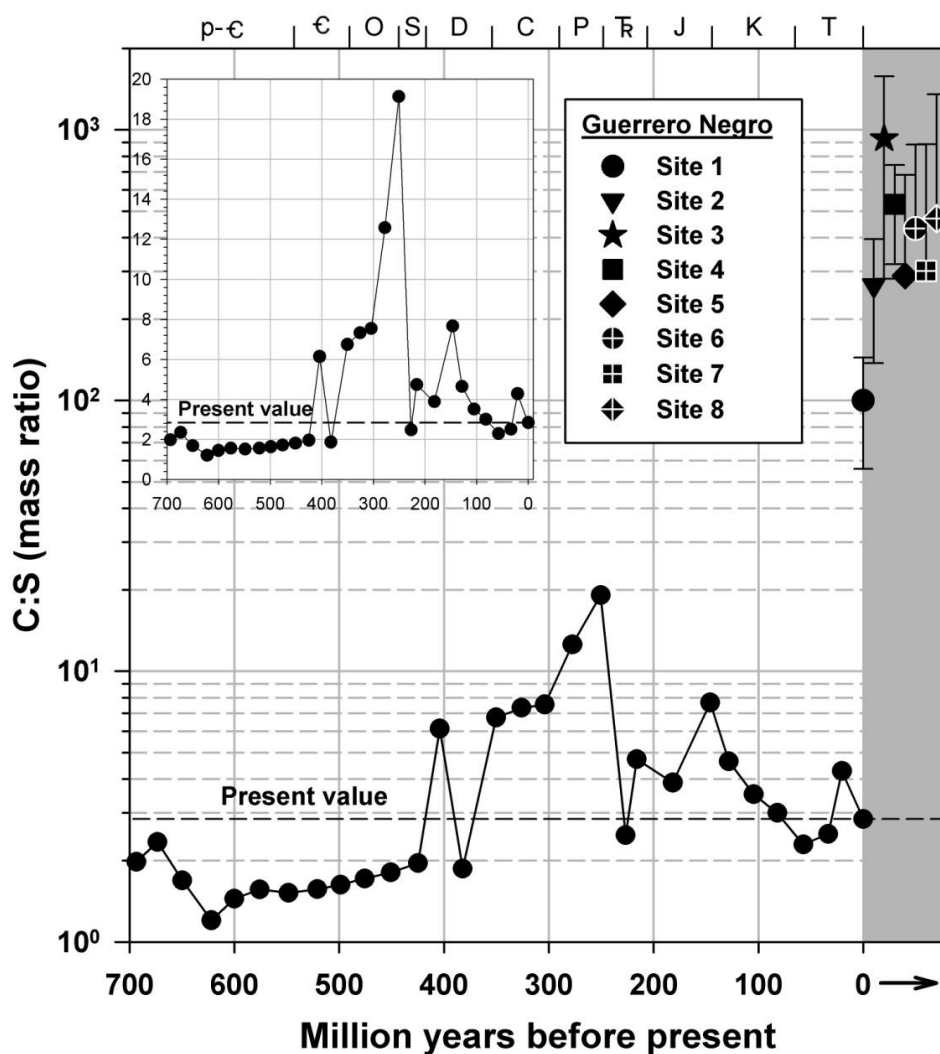


Figure 4.11. Organic C to sulfur pyrite (C_{org}/S_{pyr}) mass ratios from the pre-Cambrian to the present (modified from Berner, 1984) and average values from all the sample sites of GN (gray shaded area of the graphic). Note the log scale on the Y-axis. The insert shows an unmodified version of the graphic from Berner (1984). The black dashed line in the insert and main body of the graph represents the average present sedimentary value (2.8) on a mass ratio scale. The labels on the top of the graphic denote the names of the different time periods, from left to right: Pre-Cambrian, Cambrian, Ordovician, Silurian, Devonian, Carboniferous, Permian, Triassic, Cretaceous, and Tertiary.

Table 4.8. Down core values of organic C to sulfur pyrite (C_{org}/S_{pyr}) mass ratios and the overall average and standard deviation (DE) for all eight sites.

Profundidad (cm)	Sitio 1	Sitio 2	Sitio 3	Sitio 4	Sitio 5	Sitio 6	Sitio 7	Sitio 8
	(razón de masa)							
0.5	143	330	1573	260	1111	137	2864	1903
1.5	181	322	2379	300	365	60	507	933
2.5	151	376	1481	540	1720	74	649	700
3.5	132	296	1747	377	322	62	210	269
4.5	93	404	1504	367	249	134	178	376
5.5	134	149	884	310	286	125	798	256
6.5	118	216	935	235	602	132	402	358
7.5	121	196	780	267	296	616	351	138
8.5	135	201	1071	448	310	145	253	150
9.5	149	226	334	664	186	190	66	70
10.5	123	263	637	623	190	244	76	101
11.5	143	318	414	768	136	384	83	104
12.5	121	307	262	677	147	127	105	103
13.5	32	458	402	605	139	36	68	97
14.5	102	407	272	700	174	94	100	168
15.5	90	511	183	752	92	102	61	181
16.5	56	126	----	889	137	717	34	333
17.5	60	133	----	779	32	1141	41	4166
18.5	9	336	----	722	28	1311	23	159
19.5	70	242	----	323	24	1050	35	122
20.5	65	32	----	----	31	865	53	81
21.5	68	13	----	----	18	1432	57	74
22.5	45	----	----	----	47	761	97	126
23.5	61	----	----	----	----	----	----	314
Promedio	100	266	929	530	289	432	301	470
D.E.	44	129	647	211	393	451	584	881

Berner y Raiswell (1984) determinaron un método C_{org}/S_{pyr} para distinguir agua dulce de roca sedimentaria marina, con aplicación a la paleosalinidad. Este método solo puede distinguir agua salina que es 60% de la salinidad normal marítima. Pero esto lleva a una pregunta ya que como se sabe la salinidad oceánica era mayor (y menor) en el Fanerosoico (Figura 4.12) ¿Cómo afecta esto la habilidad de utilizar este método? . El criterio utilizado por Berner y Raiswell (1984) para utilizar C_{org}/S_{pyr} para determinar la paleosalinidad son: (1) para ser usados en sedimentos tanto de agua

dulce como salobre, (2) sedimentos que contengan más de 1% de C_{org} , pero menos de 15% de C y (3) no puede ser utilizado en sedimentos ricos en caliza (debido al bajo contenido de Fe_{pyrite} ; ver la referencia en la explicación completa del método). Los sedimentos de GN solo cumplen el criterio (2) para utilizar el método. Debido a las salinidades encontradas en LOL y GN, este método no puede ser utilizado para indicador de paleosalinidad. Otra pregunta para utilizar este método es el factor que la salinidad de los océanos no se ha mantenido igual durante los tiempos geológicos.

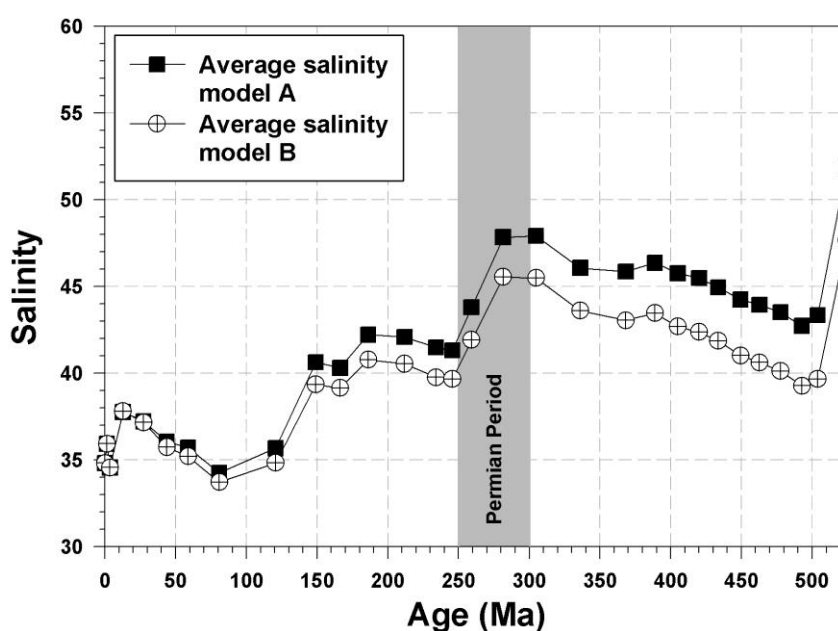


Figure 4.12. Modeled mean ocean salinity over Phanerozoic time obtained from two different models (from Hay et al., 2006). The shaded area represents the approximate beginning and end of the Permian Period (250 to 300 Ma ago).

Otro concepto interesante para los datos de C_{org}/S_{pyr} es que todos los ambientes no actúan de la misma forma. Morse y Emeis (1990) establecieron que los sistemas con bioirrigación y/o bioturbación, es razonable asumir que mas sulfuro disuelto puede ser llevado a los sedimentos, esto aumentando las razones C_{org}/S_{pyr} . Este estudio de GN también puede soportar la teoría de Berner y Raiswell (1984) que el aumento del C_{org} en los sedimentos lleva a un aumento de las razones C_{org}/S_{pyr} . Pero

hay muchas restricciones para utilizar este indicador de paleosalinidad, tanto ambientales, biológicas o basados en la cantidad de MO en los sedimentos. En conclusión los resultados de GN indican un acuerdo relativo con los datos presentados por Berner (1984) que los mayores valores de C_{org}/S_{pyr} se encontraron durante el Pérmico, este método no puede tener tanta credibilidad como un indicador de paleosalinidad.

4.3.5 Limitación de Fe durante el Pérmico y sus implicaciones en el enterramiento de carbono orgánico

Como se discutió en el trascurso del capítulo, las formas de Fe lábiles (o reactivas) no existen en los sedimentos de GN o se encuentran en cantidades muy pequeñas ($\leq 0.0076 \mu\text{mol g}^{-1}$). También se ha demostrado que debido a la falta de minerales precursores de Fe tales como los oxihidroxidos de Fe, se forman menos de lo esperado de minerales de pirita en los sedimentos de GN. Altas concentraciones de pirita debió ser esperado por las altas concentraciones de MO, las altas tasas de reducción de sulfato por los tapetes microbianos (ej. el alto olor a H_2S) y especies de sulfuro oxidado (SO_4^{2-}) que luego precipita como yeso en las fosas de alta salinidad. El promedio de la concentración de SO_4^{2-} en el agua de mar es aproximadamente 29mM y no es considerado como limitado en el ambiente marino (Berner y Raiswell, 1984). También mas que concentraciones adecuadas de C_{org} (Tabla 3.10) se encontraron en GN y surten a los sedimentos con abundante H_2S por reducción bacteriana de sulfato (Berner, 1970). Berner (1984) sugiere que una de las razones para el decremento del enterramiento de pirita durante el Pérmico fue causado por el aumento del enterramiento de C_{org} de los océanos a los ambientes terrestres por el aumento de las plantas vasculares. Para soportar esta teoría, los altos valores de C_{org}/S_{py} fueron usados para demostrar que el enterramiento sucedió en humedales de

agua dulce. El enterramiento de pirita se sabe que es mayor en océanos que en agua dulce, donde bajas concentraciones de SO_4^{2-} limita la formación de pirita (Berner, 1970). Por lo tanto los valores de $C_{\text{org}}/S_{\text{pyr}}$ son mayores en agua dulce que en ambientes marinos. Por ejemplo Berner y Raiswell (1984) reportaron que las razones molares de $C_{\text{org}}/S_{\text{pyr}}$ se encontraron entre 16.8 a 34.2 para salinidades <1 y valores tan bajos como 1.4 para salinidades entre 14 a 21 (estos resultados contradicen lo encontrado en GN y durante el Pérmico de los reportados por los mismos autores; Figura 4.11). Berner (1984) sugirió que estos humedales crearon una limitación de P en los océanos; es asumido que el P, que se encuentra normalmente entregado a los océanos por medio del interperismo por ríos y canales donde este P es retenido en plantas y humedales y nunca llegan al mar. Esta reducción el P pudo causar menor producción primaria durante el Pérmico. Se ha probado por este trabajo (y otros como Atkinson, 1987) que las regiones hipersalinas durante el Pérmico (y posiblemente en otras épocas también) fueron sistemas con bajas concentraciones de P_{tot} , la teoría de Berner (1984) puede ser confirmada. También, hablando en forma general, no puede ser esperado para regiones hipersalinas que exista una alta contribución por aguas dulces, aunque, precipitaciones episódicas puede introducir P por las corrientes del río. Y el océano puede ser una fuente externa de nutrientes. Por otro lado ni Berner y Raiswell (1983) o Berner (1984) consideran la posibilidad de limitación de Fe como un factor para decrecer el enterramiento de pirita. Basado en la hipótesis de Berner y Raiswell (1984) que los valores de $C_{\text{org}}/S_{\text{pyr}}$ pueden ser usados para distinguir los depósitos sedimentarios hechos en agua dulces versus marina, y el factor que las salinidades han cambiado durante los tiempos geológicos (Figura 4.12), hablando lógicamente es imposible utilizar esta información para determinar si las muestras fueron de agua dulce, salina o hipersalina.

Las altas tasas de enterramiento de carbono orgánico durante el Pérmico también se ha explicado por los eventos de anoxia en el océano (AOE; Grice et al., 2005). Un alto porcentaje de MO puede ser más preservado en sedimentos en condiciones anóxicas que óxicas (Lee, 1992). También ha sido propuesto por Schrag et al. (2002) que los deltas de ríos tropicales pueden ser anóxicos durante varios tiempos en el Fanerozoico, lo cual pudo llevar al incremento de las tasas de reciclamiento de PO_4^{3-} en las columnas de agua someras y por lo tanto una alta depositación de MO (y por lo tanto C_{org}) en estos ambientes cercanos a la costa. Payne et al. (2004) suporta esta teoría usando isotopos estables de ^{13}C , que mostró que existió un paso negativo en el valor $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ durante el Pérmico tardío a favor del enterramiento de C_{org} relativo al carbonate C (C_{carb}). Bajo esto de la OAE en aguas anóxicas deltaicas también aumenta la pregunta si esta agua fueron anóxicas, ¿porque fue el Fe disuelto mas disponible para formar piritita como en el Mar Negro euxinico? La información de Berner (1984) que se da como un promedio global y asi el enterramiento de piritita se presenta en su menor valor aun con la posibilidad del incremento de las especies de Fe disuelto (mas que oxihidroxido de Fe). Zhang et al. (2001) propuso que durante el Pérmico pudo existir anoxia en aguas tanto profundas como medio profundas. Basados en un modelo de las corrientes halinas, es posible que las aguas tibias salinas fueron formadas en aguas intermedios en el subtropico (al norte de 23.5°N y sur de 23.5°S). En acuerdo con Zeigler et al. (2003), las regiones de evaporación hipersalinas se expandieron en los trópicos y subtropicos en los dos hemisferios. Si el LOL se puede usar como un proxy para el océano Pérmico, entonces con estudios posteriores de la dinámica de la bahía puede ser determinado como la anoxia subsuperficial pudo afectar la disponibilidad de Fe y el enterramiento de C_{org} .

Si se asume como Zeigler et al. (2003) que las altas concentraciones de turbas (que son transformados a carbón, como es referido por Berner, 1984) fueron encontrados ampliamente en las mismas latitudes que las cuencas de evaporación (Figura 4.13), entonces puede ser posible que la MO encontrada en las zonas de evaporación contribuyó a la formación del material de turbas. Por definición la turba decae en materia orgánica que es generalmente encontrado en zonas pantanosas (Zeigler et al., 2003). Puede ser especulado que basados en los datos del presente estudio que algo de estos depósitos de carbón puede ser en parte por el enterramiento de C_{org} producido por los tapetes microbianos presentes en las cuencas de evaporación, aunque en ambientes marginales limitados por Fe donde el enterramiento de pirita puede ser bajo y el enterramiento de C_{org} puede ser alto (como en GN). Investigación futura en esta teoría es necesaria para determinar el papel de las regiones hipersalinas en la acumulación de depósitos económicamente importantes como las turbas.

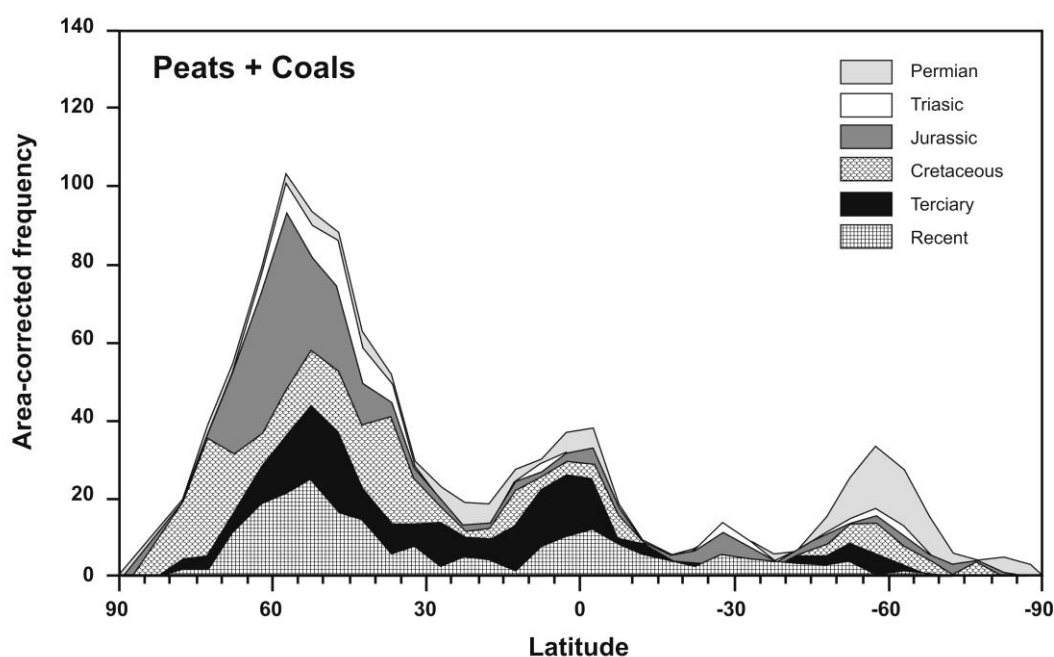


Figure 4.13. Distribution of deposits of peats and coals over Phanerozoic time (from Zeigler et al., 2003).

Los escenarios propuestos anteriormente que soportan el enterramiento de altas cantidades de C_{org} durante este periodo en la historia de la Tierra, como los cálculos realizados en el sitio 5 de GN como un proxy para condiciones del Pérmico. Usando los flujos calculados para el sitio 5 (como proxy principal) aproximadamente $(7.59 \pm 0.73) \times 10^{10}$, $(4.6 \pm 4.3) \times 10^8$ y $(6.6 \pm 2.0) \times 10^{14}$ mol Ma^{-1} de P_r , P_{org} , y C_{org} , respectivamente, fue depositado asumiendo una tasa constante de positación sobre un millón de años (acá, los valores de flujo se presentan en términos de millones de años como los cálculos realizados por Berner y Berner y colaboradores). Usando el flujo promedio $(62 \pm 55 \text{ mol m}^{-2} \text{ y}^{-1}$; Tabla 3.15) de todos los 8 sitios de GN (como se determinó todo el área como un proxy para el Pérmico) para determinar el flujo de enterramiento de C_{org} , el flujo incrementó a $(1.5 \pm 1.3) \times 10^{17}$ mol Ma^{-1} . Berner y Raiswell (1983) reportaron que el flujo estimado presente de C_{org} is 3.8×10^{18} mol Ma^{-1} (para todo los ambientes terrestres) pero pueden ser tan altos como 4.7×10^{18} mol Ma^{-1} durante el Pérmico. La tasa estimada para GN es un orden de magnitud menor que lo estimado por Berner y Raiswell para toda la biosfera. Esto puede implicar que el estimado por Berner y Raiswell de enterramiento de C_{org} durante el Pérmico puede ser subestimado debido al factor que no se hace una distinción entre ambientes terrestres y regiones hipersalinas. Es conocido acá que la cantidad en la que el C_{org} puede ser enterrado en las amplias zonas de evaporación durante el Pérmico. Para resolver esto se deben realizar modelación e investigaciones físicas.

Las altas tasas de enterramiento de C_{org} parece haber ocurrido debido a varias razones todo por la producción de MO. ¿Es el C_{org} enterrado en los sedimentos de GN lábil o refractarios? , ¿Puede la simple limitación por Fe la razón por la disminución en el enterramiento de pirita durante el Pérmico? Basado en los resultados determinados acá para un sistema limitado por Fe como GN, y los otros ambientes

geoquímicos (limitación por P por la disminución del aporte continental) las similitudes entre GN y el Pérmico, puede parecer que GN puede servir como un proxy razonable para los sedimentos del Pérmico. Es posible que la limitación de Fe durante la formación de pirita, anudado a otras teorías propuestas del enterramiento de C_{org} , pudiera suceder durante el Pérmico.

4.4 Conclusión

Fue determinado que el Fe se encuentra limitado para la formación de pirita en los sedimentos de GN. Las concentraciones de oxihidroxidos de Fe se encontraron como la forma base de Fe con mayor contenido de silicatos “amorfos”. Esto fue determinado por el análisis de DOP, DOS y el enriquecimiento de Fe. Adicionalmente no existió una correlación significativa entre las concentraciones de oxihidroxidos y pirita, no oxihidroxidos de Fe y concentraciones de P_{o+a} . Aunque fue determinado que el Fe fue limitado y otros parámetros geoquímicos (tan bajos como P_{tot} , salinidad de LOL y alto C_{org}/S_{pyr}) fueron similares a los encontrados durante el Pérmico (cuando las zonas de evaporación fueron más abundantes), se concluyó que GN pudo actuar como un proxy razonable para los sedimentos Pérmicos.

De acuerdo a Berner (1970), el factor que más limita la formación de pirita es la disponibilidad de MO, aunque el mayor factor limitante de GN parece ser el Fe reactivo. Wortmann y Chernyavsky (2007) definen que como consecuencia de la disminución en la formación de pirita (como se encontró en los sedimentos de GN), el enterramiento de MO aumenta y que ese escenario tiene dos consecuencias globales relevantes: (1) un incremento en la tasa de enterramiento de MO aumenta la cantidad de CO_2 que es tomado de la atmosfera esto ocurre en GN cuando la concentración de C_{org} en los sedimentos se encuentra en un promedio entre 1150 ± 408 a 12714 ± 4537 $\mu mol\ g^{-1}$, aunque mediciones directas se necesitan para determinar si esta área es un

sumidero de CO₂; Tabla 3.10); y (2) el enterramiento de MO, que resulta en el decremento de las tasas de remineralización afecta la disponibilidad de P global.

Usando información paleoceanografica conocida e inferencias en los flujos de C_{org} en GN (específicamente en el sitio 5), también puede ser concluido que en estos tiempos durante la historia de la Tierra, cuando los sitios de evaporación salinas fueron más abundantes, en una escala global mas fue preservado en los sedimentos que en los sedimentos del océano presente. Este aumento en el enterramiento de C_{org} fue encontrado en conjunción con la disminución en el enterramiento de pirita que fue atribuido a la limitación por Fe. Si esta limitación por Fe puede ser causada por la extensiva cobertura de tapetes microbianos en la superficie de los sedimentos, entonces la limitación por Fe no podría ser encontrada en los sitios 1 y 2. Este no es el caso y requiere más investigación para determinar la causa de la limitación por Fe en las zonas de evaporación. La limitación de Fe se propone que es generado por la disminución en el enterramiento de pirita durante el pico de enterramiento de C_{org} en el Pérmico.

Capítulo 5: Discusiones y Conclusiones Generales

Las concentraciones de Fósforo (P) en los océanos han mostrado que limitan los varios tipos de producción primaria (fijación de nitrógeno y carbón) en periodos cortos de tiempo. (Sañudo-Wilhelmy et al., 2001) y a lo largo del tiempo geológico (Smith, 1987). En las últimas décadas, grandes avances en el campo de la geoquímica del P han sido desarrollados más específicamente hablando de un particular método de extracción (SEDEX) el cual analiza P sedimentario (Ruttenberg, 1992). El método SEDEX ha sido empleado para determinar el fraccionamiento del P en sedimentos, el cual ha conducido a la habilidad de poder calcular flujos de masa de las diferentes fracciones del P (reactivo y no-reactivo) y últimamente a dar mejor resolución en determinar el tiempo de residencia del P en los océanos (Ruttenberg, 1993; Latimer et al., 2006). Ruttenberg y Berner (1993), usando el método SEDEX, determinaron que la fracción en la cual, este es permanentemente enterrado. Por lo tanto, estos autores además determinaron que a través de series de reacciones diagenéticas del P (el cual ellos llaman *sink-switching*) en los sedimentos se puede indefinidamente pasar a través de diferentes fracciones del P (Figura 3.1) hasta que este es permanente enterrado (como un mineral autigénico) o liberado de nuevo a la columna de agua (como fosfato).

La habilidad de identificar las varias fracciones del P en los sedimentos ha permitido al avance en el estudio de otros varios ciclos geoquímicos interrelacionados, en el cual el P juega un papel importante: los ciclos de el carbón (C), azufre (S), hierro (Fe) y oxígeno (O₂; Berner, 1989; Berner and Canfield, 1989; Petsch and Berner, 1998). Estudios previos de los elementos anteriormente mencionados han establecido el acoplamiento de sus ciclos a lo largo del tiempo geológico (Wortmann and Chernyavsky, 2007). El objetivo en general del presente trabajo fue

estudiar las relaciones de los ciclos del P, C y Fe en la relativa ausencia de influencias antropogénicas y biológicas *in situ* (floral y faunal).

La zona de evaporación de sal de Guerrero Negro (GN) ha permitido una oportunidad única de estudiar geoquímica de sedimentos en ausencia relativa, de influencias antropogénicas, sino también de bioirrigación y bioturbación (debido a las condiciones hipersalinas y anóxicas de los sedimentos).

Los tapetes microbianos, los cuales persisten en la mayoría de las fosas de evaporación han sido previamente establecidos como proxies para tapetes que pudieron haber existido durante el Precámbrico supereono (D'Amelio et al., 1992). Las zonas de evaporación tales como GN, son conocidas por haberse presentado con mayor frecuencia y área en el pasado geológico que hoy en día (Ziegler et al., 2003).

Por lo tanto, es probable que los ambientes de evaporación (como GN) tengan un papel importante a una escala global en términos del pasado geológico hasta el presente. Más allá de esto es común que los ciclos biogeoquímicos de P, Fe y C en GN en el presente pueden ser similares a los ciclos biogeoquímicos de estos elementos en el pasado geológico, cuando la salinidad del océano fue mayor (Hay et al., 2006) como ocurre en la zonas de evaporación.

El sitio de estudio del área de evaporación y extracción de sal se escogieron por varias razones: (1) la hipersalinidad combinada con la anoxia en sedimentos (en el sitio 1 y 2 existe una delgada capa aproximada de 2,5 cm en la superficie de los sedimentos) creando condiciones adversas para la existencia de organismos bentónicos (y por lo tanto la alteración y bioirrigación en los sedimentos es nula), (2) GN está localizado dentro de una reserva ambiental donde las actividades antropogénicas son restringidas, (3) las fosas se han formados por encima del nivel del mar y por lo tanto no son afectadas por intrusión de agua subterránea. Finalmente, las

condiciones climáticas naturales promueve la evaporación de agua de mar por la influencia de fuertes vientos a lo largo de todo el año y además la precipitación en esta zona es mínima.

Los resultados de la especiación del P en GN mostraron que la mayor parte de P fue encontrada en las fracciones autigénica (P_{aut}) y detrítico (P_{det}) mientras que el P asociado y adsorbido por óxidos de metales ($P_{\text{o+a}}$) y P orgánico (P_{org}) son comprimidos en una menor proporción de P_{tot} (Figura 5.1). La concentración promedio de P_{tot} para los ocho sitios varía desde $2.03 \pm 0.44 \mu\text{mol g}^{-1}$ en el sitio 2 hasta $4.04 \pm 0.46 \mu\text{mol g}^{-1}$ en el sitio 5 (Tabla 3.2), y en general se encontró que estas concentraciones son mucho más bajas que las concentraciones determinadas en otros sitios de estudio (Tabla 3.4). La fracción de P_{aut} , la cual en GN presentó generalmente las más altas concentraciones (promedios desde 0.74 ± 0.22 en el sitio 3 hasta 1.8 ± 0.3 en el sitio 8; Tabla 3.7) para las cuatro fracciones, es conocido por ser un importante sumidero de P. Esta fracción es para la mayor parte de P no reactivo (Froelich et al., 1982, 1983, and 1988; Ruttenger and Berner, 1993) ha menos que se disuelva, por ejemplo a lo largo de grandes escalas de tiempo (Anderson and Delaney, 2000).

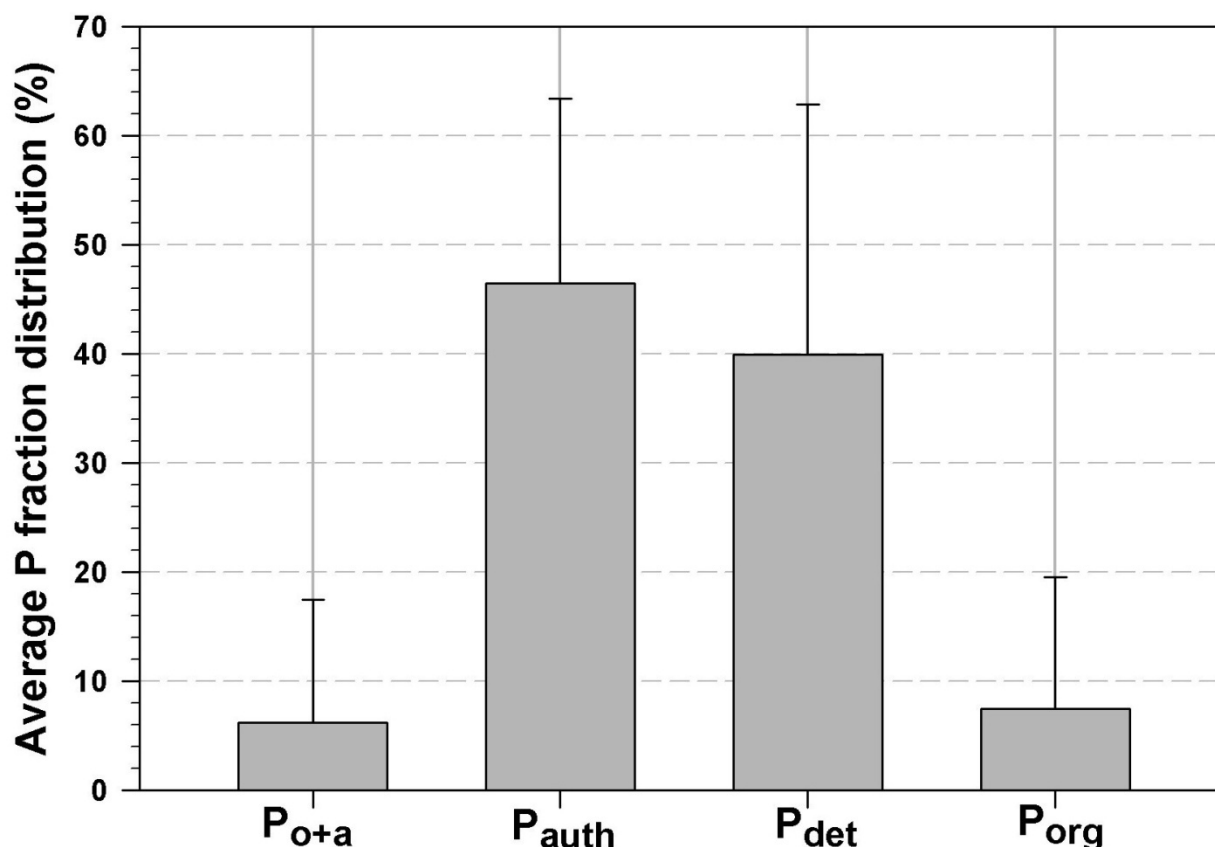


Figura 5.1. Promedio de porcentaje total de P (P_{tot}) encontrado en las cuatro fracciones: P adsorbido y asociado a óxidos de metales (P_{o+a}), P autigénico (P_{auth}), P detrítico (P_{det}), y P orgánico (P_{org}).

Los resultados de especiación de P mostraron que las concentraciones de P_{o+a} no fueron las que se esperaban para sedimentos costeros, donde los óxihidroxidos ferrosos son típicamente abundantes. Las concentraciones en los primeros centímetros (arbitrariamente escogidos de 0 a 3.5 cm) no mostraron el máximo típico y por lo tanto se forma un descenso en la parte baja del núcleo (Canfield, 1989) pero por el contrario en algunas ocasiones estas estuvieron por debajo del límite de detección ($\leq 0.0076 \mu\text{mol g}^{-1}$) para esta fracción en particular. En la capa superior de los sedimentos se esperaba que las concentraciones de P_{o+a} fueran mayores que las encontradas en la parte inferior del núcleo, esto debido principalmente al descenso de las concentraciones de oxígeno en las secciones más profundas del núcleo. Aun cuando hubo una capa óxica en los sedimentos en los sitios 1 y 2, las concentraciones de P_{o+a} fueron generalmente más altas en la

parte inferior del núcleo (Tabla 3.7) y parece que esta capa anóxica no tiene efecto alguno en las concentraciones de P_{o+a} . En los otros sitios (3 a 8) donde no se registraron capas óxicas, las concentraciones de P_{o+a} en la capa superficial aun persistieron así como en la parte inferior del núcleo. De acuerdo a Canfield (1989) todas las concentraciones de óxidos de metales deberían desaparecer en la sección inferior del núcleo cuando los sedimentos son anóxicos, y por lo tanto la fracción de P_{o+a} debería además dejar de estar presente. Sin embargo este no fue el caso en GN.

La abundancia de P_{aut} (a veces encontrado en la forma de fosforitas; Froelich et al., 1982) en los sedimentos de LOL y GN parece ser característico de la región. Daessle y Carriquiry (1998) determinaron que las fosforitas pueden comprender >20% del peso en los sedimentos afuera de la costa de Bahía Vizcaíno. Se determinó que estos sedimentos de fosfato fueron formados durante la época del Mioceno (aproximadamente hace 16 a 20; D'Anglejan, 1967). Además Daessle et al. (2000) encontraron evidencia que los depósitos de fosforitas en la misma región costera concordaron con estudios que encontraron resultados similares para depósitos terrestres formados durante la época del Oligoceno (aproximadamente hace 23 a 34 Ma). Usando la definición de zonas costeras de evaporación tal como GN y discutido en el capítulo anterior, es probable que durante el pasado geológico mas reciente (como las épocas de Oligoceno y Mioceno) la costa pacífica de la Península de Baja California (si se asume que una gran parte de la región fue una zona de evaporación) tuvo un papel importante en el enterramiento permanente de P.

Según lo mencionado anteriormente, Anderson y Delaney (2000) determinaron que la fracción de P_{auth} solo es reactiva cuando esta disuelta, por ejemplo, cuando este es resuspendido en la columna de agua. La disolución del P_{aut} enterrado a través del tiempo geológico ha

comúnmente ocurrido al mismo tiempo que los sedimentos han sido re TRABAJADOS en grandes escalas cuando el nivel del mar ha incrementado y disminuido.

La concentración de carbón orgánico (C_{org}) fue más alta en su mayor parte que la reportada en otros estudios realizados también en regiones de alta productividad biológica (Figura 3.12). El promedio de la concentraciones de (C_{org}) para los ocho sitios van desde $(0.12 \pm 0.041) \times 10^4 \mu\text{mol g}^{-1}$ en el sitio 1 hasta $(1.3 \pm 0.45) \times 10^4 \mu\text{mol g}^{-1}$ en el sitio 3 (Figura 5.2).

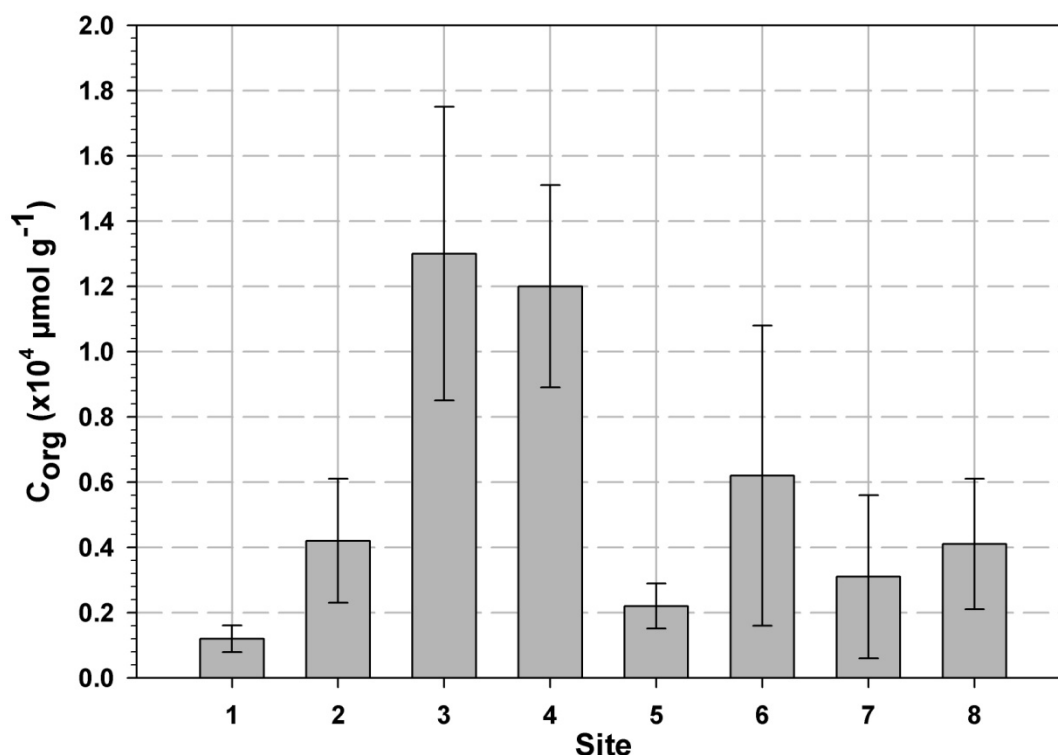


Figura 5.2. Concentraciones promedio de C orgánico (C_{org}) para los ocho sitios en GN.

Los valores de $(C:P)_{org}$ para los ocho sitios varían desde $(12 \pm 9.9) \times 10^3$ (en el sitio 1) hasta $(19 \pm 6.0) \times 10^4$ (en el sitio 5), y fueron más altas que los valores reportados anteriormente. (Figura 3.13). Es probable que existe algún grado de remineralización preferencial de P_{org} sobre el C_{org} , debido al hecho de que los valores predichos de $(C:P)_{org}$ (Tabla 3.12), los cuales se asumieron que presentaban una igual tasa de remineralización no fueron iguales que los valores actuales. Las altas concentraciones de C_{org} se atribuyen a la alta tasa de producción biológica y

las concentraciones de P_{org} se atribuyen a la remineralización (que esta probablemente ocurriendo con el C_{org}) y al subsecuente sink-switching de P_{org} a P_{aut} . De acuerdo con Lee (1992), el O_2 agotado en los sedimentos (tal como en encontró en GN) tiende a preservar el C_{org} , aunque aplica lo opuesto para el P_{org} (Van Cappellen y Ingall, 1994). La naturaleza anóxica de los sedimentos en el presente estudio es comúnmente atribuido a los altos valores de $(C:P)_{org}$. Ingall et al. (1993) reportaron valores de $(C:P)_{org}$ de 3900 en lutitas laminadas en sedimentos marinos del Fanerozoico. Los valores de $(C:P)_{org}$ determinados para sedimentos de GN estuvieron de uno a tres órdenes de magnitud más altos que los reportados por Ingall et al. (1993). Parece ser que como se había pensado en altos valores (≥ 3900) de $(C:P)_{org}$ estos pueden ser indicativos de sedimentos laminados del Phanerozoico y por lo tanto los valores de $(C:P)_{org}$ determinados para GN pueden ser usados como proxies de reacciones paleoredox para sedimentos del Fanerozoico.

Los resultados de la especiación del P y el C_{org} fueron usados para estimar los posibles flujos de las varias fracciones de los sedimentos basados en la tasa de acreción de tapetes en las fosas de evaporación de GN. Los flujos promedio para el P_{org} , derivado de P marino ($P_{mar} = P_{o+a} + P_{auth} + P_{org}$), P reactivo ($P_r = P_{o+a} + P_{org}$), y P no reactivo ($P_{nr} = P_{auth} + P_{det}$) fueron $(22 \pm 25) \times 10^{-4}$, $(266 \pm 70) \times 10^{-4}$, $(86 \pm 102) \times 10^{-4}$, y $(397 \pm 130) \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-2} \text{ a}^{-1}$, respectivamente. El flujo encontrado para el C_{org} fue de $122 \pm 89 \text{ mol m}^{-2} \text{ a}^{-1}$. Todos los flujos calculados para GN fueron más altos que los reportados en otros estudios (Tabla 5.1 y Tabla 3.15). En un modelo de reacción negativa descrito por Wallmann (2001), el calentamiento global (debido al incremento de las concentraciones de CO_2 atmosférico) trae como consecuencia un incremento en el intemperismo así como en el transporte de P de los continentes hacia los océanos (debido a la precipitación mas alcalina y al agua fluvial). A su vez, las elevadas concentraciones de P disuelto

en los océanos conllevan a que se genere una alta producción primaria (C_{org}) y tasas más altas de enterramiento de C_{org} en los sedimentos así como la disminución de las concentraciones de CO_2 atmosférico. Berner (2004) presenta varios resultados de un modelo de CO_2 atmosférico en el tiempo del Fanerozoico, en el cual las menores concentraciones de CO_2 son encontradas aproximadamente entre hace 250 a 300 Ma (durante el Pérmico). El Pérmico es además característico por presentar los más altos flujos de C_{org} enterrado, encontrados a lo largo del tiempo geológico. Como se menciono previamente, los flujos de C_{org} en GN fueron altos en relación con otros estudios, sugiriendo la importancia de ambientes similares a GN en términos de entierro de carbón y secuestro de CO_2 de la atmosfera.

Tabla 5.1. Valores de flujo promedio para el P_{tot} ($P_{tot} = P_{o+a} + P_{auth} + P_{det} + P_{org}$) para GN en comparación con el P_{tot} de otros estudios. Solo el P_{tot} es presentado para comparación debido principalmente al hecho que es comúnmente el flujo asociado al P mas reportado, además que no todos los estudios usan el mismo método de extracción y por lo tanto a veces reportan diferentes fracciones de P. Modificado de Schuffet et al. (1998).

Sitio	P_{tot} ($\times 10^{-4} \text{ mol m}^{-2} \text{ y}^{-1}$)	Referencia
Promedio de este estudio	451 ± 127	-----
Mississippi Delta ^a	13	(1)
LIS-FOAM ^a	1.1 – 3.7	(1)
Texas Shelf ^b	0.4 – 5.0	(2)
Western Mexican Margin ^c	1.1	(3)
North Carolina Margin ^d	81 – 83	(4)
Santa Monica Basin ^d	46	(4)
Northern California Margin ^d	8.7 – 21	(4)

(1) Rittenberg and Berner (1993); (2) Filipek and Owen (1981); (3); Schuffert et al. (1998); (4) Ingall and Jahnke (1994). (a) Study of Long Island Sound (LIS-FOAM Site; $n = 7$) and Mississippi Delta ($n = 18$) sediments; range of data reflects the uncertainty in the reported sedimentation rate. (b) Samples were collected from the continental shelf off of Texas in the Gulf of Mexico ($n = 15$ and $n = 14$, respectively, for the two cores which represent the range of values reported in the table). (c) Samples were taken in the Pacific Ocean west of Baja California, Sur, Mexico; the number of samples was not reported. (d) Fluxes were determined using benthic chambers.

En el capítulo 4, las razones para el inesperado comportamiento del P_{o+a} fueron exploradas y se determinó que el Fe “reactivo” no está disponible en los sedimentos de GN. Esta

conclusión se basó en una serie de evidencias: (1) cálculos posteriores de oxihidroxidos de Fe totales (TFe_{oxy}), (2) bajas concentraciones de pirita (promedio $5.0 \pm 2.1 \mu\text{mol g}^{-1}$), (3) grados atípicos de piritización (DOP) y sulfatación (DOS) y, (4) la falta de correlación entre la pirita y las concentraciones de TFe_{oxy} . Se determinó que las concentraciones de TFe_{oxy} y de $\text{P}_{\text{o+a}}$ que persistieron abajo de los núcleos fueron extraídos de minerales amorfos de silicato que contienen Fe y se cree que son parte de las concentraciones anteriores de Fe “reactivo” en los sedimentos de GN.

Las concentraciones de sulfuro de pirita (S_{pyr}) y de C_{org} se usaron para determinar la razón de masa de $\text{C}_{\text{org}}/\text{S}_{\text{pyr}}$ y fueron comparadas con otros valores previamente determinados para el Fanerozoico. Fue reportado previamente por Berner (1984) que valores de $\text{C}_{\text{org}}/\text{S}_{\text{pyr}}$ fueron más altos durante el periodo Pérmico. Los valores en GN fueron determinados por ser incluso más altos que los valores del Pérmico (Figura 4.10). También se ha reportado que las razones de evaporación se expandieron mucho más ampliamente en área y frecuencia durante el Pérmico (y durante otros periodos a lo largo del periodo Fanerozoico) que en el presente (Figura 4.11). Basado en un número de similitudes encontradas entre GN y el Pérmico, es posible que los flujos de varias especies del P y del C_{org} en GN son una buena representación de flujos para las zonas de evaporación a lo largo del Pérmico y durante otros periodos, cuando las zonas de evaporación fueron más abundantes. Las zonas de evaporación parecen ser importantes en términos del entierro del C_{org} y pueden tener un papel importante en la acumulación de C que es removido de la atmósfera en forma de CO_2 .

Basados en lo encontrado en el presente estudio acerca de varios componentes geoquímicos de los sedimentos de GN, y las similitudes con otros estudios de paleoambientes, se propone que GN puede ser usado como un proxy de sedimentos del Pérmico. Por lo tanto, la

importancia de zonas de evaporación en el entierro de C_{org} es evidente en las concentraciones que fueron encontradas en el presente estudio pueden ser de importancia a una escala global. Se requiere realizar más estudios en estos sedimentos para poder determinar la razón precisa del porque de la limitación de Fe en los sedimentos de GN. También se sugiere que un estudio de la composición estable del isótopo (carbón y sulfuro) en los sedimentos de GN es necesario para confirmar el uso de esta área como proxy de los sedimentos de Pérmico. Idealmente, los sedimentos de otras zonas de evaporación deberían ser estudiados para determinar si GN es un ambiente único o si existen otras áreas que presenten un comportamiento similar.

References

- Anderson, L. D. and M.L. Delaney 2000. Sequential extraction and analysis of phosphorus in marine sediments: streamlining of the SEDEX procedure. *Limnol. Oceanogr.* **45**: 509-515.
- Anderson, T.F. and R. Raiswell 2004. Sources and mechanisms for the enrichment of highly reactive iron in euxinic Black Sea sediments. *Am. J. Sci.* **304**: 203-233.
- Arthur, M.A., W.E. Dean, and S.O. Schlanger 1985. Variations in the global carbon cycle during the Cretaceous related to climate, volcanism, and changes in atmospheric CO₂. In E.T. Sundquist and W.S. Broecker [eds.] *The carbon cycle and atmospheric CO₂: Natural variations Archean to present*. American Geophysical Union.
- Atkinson, M.J. 1987. Low Phosphorus sediments in a hypersaline marine bay. *Estuar. Coast. and Shelf Sci.* **24**: 335-347.
- Babu, C.P. and B.N. Nath 2005. Processes controlling forms of phosphorus in surficial sediments from the eastern Arabian Sea impinged by varying bottom water oxygenation conditions. *Deep-Sea Res. II* **52**: 1965-1980.
- Berner, R.A. 1970. Sedimentary pyrite formation. *Am. J. of Sci.* **268**: 1-23.
- Berner, R.A. 1980. *Early Diagenesis: A Theoretical Approach*. Princeton University Press, NJ 241pp.
- Berner, R.A. 1982. Burial of organic carbon and pyrite sulfur in the modern ocean: its geochemical and environmental significance. *Amer. J. Sci.* **282**: 451-473.
- Berner, R.A. 1984. Sedimentary pyrite formation: An update. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **48**: 605-615.
- Berner, R.A. 1989. Biogeochemical cycles of carbon and sulfur and their effect on atmospheric oxygen over Phanerozoic time: *Global and Planetary Change* vol. 1: 97-122.
- Berner, R.A. 2004. *The phanerozoic carbon cycle*. Oxford University Press, pp. 150.
- Berner, R.A. and D.E. Canfield 1989. A new model for atmospheric oxygen over phanerozoic time. *Am. J. Sci.* **289**: 333-361.
- Berner R.A. and R. Raiswell 1983. Burial of organic carbon and pyrite sulfur in sediments over Phanerozoic time: a new theory. *Geochim. Cosmochim. Acta* **47**: 855-862.
- Berner, R.A. and R. Raiswell, 1984. C/S method for distinguishing freshwater from marine sedimentary rocks. *Geol.* **12**: 365-368.
- Bevington, P.R. (1969) *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*. McGraw Hill:New York, 336 p.
- Biddanda, B.A., S.C. Nold, S.A. Ruberg, S.T. Kendall, T.G. Sanders, and J.J. Gray 2009. Great Lakes sinkholes: A microbiogeochemical frontier. *Eos* **90**: 61-68.

- Boesen C. and Postma D. (1988) Pyrite formation in anoxic environments of the Baltic. *Am. J. Sci.* **288**, 575-603.
- Bonatti, E., D.E. Fisher, O. Joensuu, and H.S. Rydell 1971. Post-depositional mobility of some transition elements, phosphorus, uranium and thorium in deep sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **35**: 189-201.
- Broecker, W.S. and T-H. Peng, 1982. *Tracers in the Sea*. Columbia University.
- Burdige, D.J. 2006. *Geochemistry of marine sediments*. Princeton University Press.
- Buskey, E.J., B. Wysor, and C. Hyatt 1998. The role of Hypersalinity in the persistence of the Texas 'brown tide' in the Laguna Madre. *J. Plankton Res.* **20**: 1553-1565.
- Canfield, D.E. 1989. Reactive iron in marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **53**: 619-632.
- Canfield, D.E. and R.A. Berner, 1987. Dissolution and pyritization of magnetite in anoxic marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **51**: 645-659.
- Canfield, D.E. and D.J. Des Marais 1994. Cycling of carbon, sulfur, oxygen and nutrients in a microbial mat. P. 255-263. *In* L.J. Stal and P. Caumette [eds.], *Microbial Mats*. NATO ASI Series Vol. G 35.
- Canfield, D.E. and R. Raiswell, 1991. Pyrite formation and fossil preservation, p. 337-387. *In* A.P.A Allison and D.E.G. Briggs [eds.] *Taphonomy: Releasing the data locked in the fossil record*. Plenum Press.
- Canfield, D.E., R. Raiswell, and S. Bottrell, 1992. The reactivity of sedimentary iron minerals towards sulfide. *Am. J. Sci.* **292**: 659-683.
- Caraco, N.F., J.J. Cole, and G.E. Likens 1989. Evidence for sulfate controlled phosphorus release from sediments of aquatic systems. *Nature* **341**: 316-318.
- Caraco, N.F., J.J. Cole, and G.E. Likens 1990. A comparison of phosphorus immobilization in sediments of freshwater and coastal marine systems. *Biogeochem.* **9**: 277-290.
- Carigan, R. and A. Tessier 1988. The co-diagenesis of sulfur and iron in acid lake sediments of southwestern Quebec. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**: 1179-1188.
- Carmona, R. and G.D. Danemann 1998. Spatiotemporal distribution of birds at the Guerrero Negro Saltworks, Baja California Sur, Mexico. *Cienc. Mar.* **24**: 389-408.
- Chen, Y.S.R, J.N. Butler, and W. Stumm 1973. Kinetic study of phosphate reaction with aluminum oxide and kaolinite. *Environ. Sci. Tech.* **7**: 327-332.
- Claypool, G.E., W.T. Holser, I.R. Kaplan, H. Sakai, and I. Zak, 1980. The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation. *Chem. Geol.* **28**: 199-260.

Coelho, J.P., M.R. Flindt, H.S. Jensen, A.I. Lillebø, M.A. Pardal 2004. Phosphorus speciation and availability in intertidal sediments of a temperate estuary: relation to eutrophication and annual P-fluxes. *Estuar. Coast. and Shelf Sci.* **61**: 583-590.

Colman, A.S., H.D. Holland, and F.T. Mackenzie 1997. Redox stabilization of the atmosphere and oceans by phosphorus limited marine productivity: discussion and reply. *Science* **276**: 406-408.

Cornwell, J.C. and J.W. Morse 1987. The characterization of iron sulfide minerals in anoxic marine sediments. *Mar. Chem.* **22**: 193-206.

Cornwell, J.C. and P.A. Sampou, 1995. Environmental controls on iron sulfide mineral formation in a coastal plain estuary, p. 224-242. In M.A. Vairavamurthy and M.A.A. Schoonen [eds] *Chemical transformations of sedimentary sulfur*. American Chemical Society

D'Amelio, E., Y. Cohen, and D. Des Marais, 1989. Comparative Functional Ultrastructure of two hypersaline submerged cyanobacterial mats: Guerrero Negro, Baja California Sur, Mexico, and Solar Lake, Sinai, Egypt. In Y. Cohen and E. Rosenberg [eds]: *Microbial mats physiological ecology of benthic microbial communities*. American Society of Microbiology.

D'Anglejan, B.F. 1967. Origin of marine phosphorites off Baja California. *Mar. Geol.* **5**: 15-44.

Daesslé, L.W. and J.D. Carriquiry, 1998. Sedimentology and Rare Earth Element geochemistry of phosphatic sediments from Sebastián Vizcaíno Bay, Baja California, Mexico. *Mar. Geores. Geotech.* **16**: 3-21.

Daesslé, L.W., J.D. Carriquiry, R. Navarro, and J.A. Villaescusa-Celaya, 2000. Geochemistry of surficial sediments from Sebastián Vizcaíno Bay, Baja California. *J. Coast. Res.* **16**: 1133-1145.

Dafner, E.V., R. Sempéré, N. González, F. Gomez, and M. Goutx, 1999. Cross-slope variations of dissolved organic carbon in the Gulf of Cadiz, NE Atlantic Ocean (February 1998). *Mar. Ecol. Prog. Ser.* **189**: 301-306.

Delaney, M.L. 1998. Phosphorus accumulation in marine sediments and the oceanic phosphorus cycle. *Global Biogeochem. Cycles.* **12**: 563-572.

Delaney, M.L. and G.M. Filippelli 1994. An apparent contradiction in the role of phosphorus in Cenozoic chemical mass balances for the world ocean. *Paleoceanography* **9**: 513-527.

Des Marais, D.J. 1995. Biogeochemistry of hypersaline microbial mats, p. 251-274. In J.G. Jones [ed.], *Advances in Microbial Ecology*. Plenum Press.

Des Marais, D.J., E. D'Amelio, J.D. Farmer, B.B. Jorgensen, A.C. Palmisano, and B.K. Pierson 1992. Case study of a modern microbial mat-building community: the submerged cyanobacterial mats of Guerrero Negro, Baja California Sur, Mexico, p. 325-334. In W.C Schopf and C. Klein [eds.], *The Proterozoic biosphere: a multidisciplinary study*. Cambridge University Press.

- Des Marais, D.J., Y. Cohen, H. Nguyen, M. Cheatham, T. Cheatham, and E. Munoz 1989. Carbon isotope trends in the hypersaline ponds and microbial mats at Guerrero Negro, Baja California Sur, Mexico: Implications for Precambrian stromatolites. In: Y. Cohen and E. Rosenberg [eds]: *Microbial mats physiological ecology of benthic microbial communities*. American Society of Microbiology.
- Duce, R.A., P.S. Liss, J.T. Merrill, E.L. Atans, P. Baut-Mernard, B.B. Hicks, J.M. Miller, J.M. Prospero, R. Arimoto, T.M. Church, W. Ellis, J.N. Galloway, L. Hensen, T.D. Jickells, A.H. Knap, K.H. Reinhardt, H. Schneider, A. Soudine, J.J. Tokos, S. Tsunogai, R. Wollast, and M. Zhou 1991. The atmospheric input of trace species to the world ocean. *Glob. Biogeochem. Cycles* **5**: 193-259.
- Espinosa-Carreón, T.L, G. Gaxiola-Castro, J.M. Robles-Pacheco, and S. Nájera-Martínez 2001. Temperature, salinity, nutrients and chlorophyll *a* in coastal waters of the Southern California Bight. *Ciencias Marinas* **27**: 397-422.
- Filippelli, G.M. and M. L. Delaney 1994. The oceanic phosphorus cycle and continental weathering during the Neogene. *Paleocean.* **9**: 643-652.
- Filippelli, G.M. and M. L. Delaney 1995. Phosphorus geochemistry and accumulation rates in the Eastern Equatorial Pacific Ocean: Results from leg 138. In N.G. Pisias, L.A. Mayer, T.R. Janecek, A. Palmer-Julson, and T.H. Andel [eds] *Proceedings of the Ocean Drilling Program, scientific results* vol. 138.
- Filippelli, G.M. and M. L. Delaney 1996. Phosphorus geochemistry of equatorial Pacific sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **60**: 1479-1495.
- Filipek, L.H. and R.M. Owen 1981. Diagenetic controls on phosphorus in outer continental shelf sediments from the Gulf of Mexico. *Chem. Geol.* **33**: 181-204.
- Fleming, E.D., B.M. Bebout, and R.W. Castenholz 2007. Effects of salinity and light intensity on the resumption of photosynthesis in rehydrated cyanobacterial mats from Baja California Sur, Mexico. *J. Phycol.* **43**: 15-24.
- Froelich, P.N., 1984. Interactions of marine phosphorus and carbon cycles, pp. 141-176. In B. Moore and M.N. Dastoor [eds.] *The interactions of global biogeochemical cycles*. NASA-JPL Publ. 84-21.
- Froelich, P.N., 1988. Kinetic control on dissolved phosphate in natural rivers and estuaries: a primer on phosphate buffer mechanisms. *Limnol. Oceanogr.* **33**: 649-668.
- Froelich, P.N., M.L. Bender, and G.R. Heath 1977. Phosphorus accumulation rates in metalliferous sediments on the East Pacific Rise. *Earth Planet. Sci. Lett.* **34**: 351-359.
- Froelich, P.N., M.L. Bender, N.A. Luedtke, G.R. Heath, and T. Devries 1982. The marine phosphorus cycle. *Am. J. Sci.* **282**: 474-511.
- Froelich, P.N., K.H. Kim, R. Jahnke, W.C. Burnett, A. Soutar, and M. Deakin 1983. Pore water fluoride in Peru continental margin sediments: Uptake from seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **47**: 1605-1612.

- Froelich, P.N., M.A. Arthur, W.C. Burnett, M. Deakin, V. Hensley, R. Jahnke, L. Kaul, K.H. Kim, A. Soutar, and C. Vathakanon 1988. Early diagenesis of organic matter in Peru continental margin sediments: phosphorite precipitation. *Mar. Geol.* **80**:309-346.
- Gibbs, M.T., P.M. Rees, J.E. Kutzbach, A.M. Ziegler, P.J. Behling, and D.B. Rowley, 2002. Simulations of Permian climate and comparisons of climate-sensitive sediments. *J. Geol.* **110**: 33-55.
- Goldhaber M.B. and I. R. Kaplan 1980. Mechanisms of sulfur incorporation and isotope fractionation during early diagenesis in sediments of the Gulf of California. *Mar Chem* **9**: 95-143.
- Grice, K., C. Cao, G.D. Love, M.E. Böttcher, R.J. Twitchett, E. Grosjean, R.E. Summons, S.C. Turgeon, W. Dunning, and Y. Jin, 2005. Photoc zone euxinia during the Permian
- Handon, I.C. and T.M. Lenton 2003. Periodic mid-Cretaceous oceanic anoxic events linked by oscillations of the phosphorus and oxygen biogeochemical cycles. *Global Biogeochem. Cycles* **17**: 3-1 to 11.
- Hay, W. W., A. Migdisov, A. N. Balukhovskiy, C. N. Wold, S. Fogel, and E. Soding, 2006, Evaporites and the salinity of the ocean during the Phanerozoic: Implications for climate, ocean circulation and life. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **240**: 3-46.
- Hansen, M.H., K. Ingvorsen, and B.B. Jørgensen 1978. Mechanism of hydrogen sulfide release from coastal marine sediments to the atmosphere. *Limnol. Oceanogr.* **23**: 68-76.
- Hedges, J.I., W.A. Clark, and G.L. Cowie 1988. Fluxes and reactivities of organic matter in a coastal marine bay. *Limnol. Oceanogr.* **33**: 1137-1152.
- Henneke E., G.W. Luther, III, G.J. de Lange and, J. Hoefs 1997. Sulphur speciation in anoxic hypersaline sediments from the eastern Mediterranean Sea. *Geochim Cosmochim Acta* **61**: 307-321.
- Holland, H.D. 1973. Systematic of the isotope composition of sulfur in the ocean during the Phanerozoic and its implications for atmospheric oxygen. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **37**: 2605-2616.
- Holland, H.D., 1984. The chemical evolution of the atmosphere and oceans. Princeton University Press, pp. 582.
- Huerta-Diaz, M.A. 1989. Geochemistry of trace metals associated with sedimentary pyrite from anoxic marine environments. Dissertation, Texas Agriculture and Mining University.
- Huerta-Diaz, M.A. and J. W. Morse. A quantitative method for determination of trace metal concentrations in sedimentary pyrite. *Mar. Chem.* **29**: 119-144.
- Huerta-Diaz, M.A., A. Tovar-Sanchez, G. Filippelli, J. Latimer, and S.A. Sañudo-Wilhelmy 2005. A combined CDB-MAGIC method for the determination of phosphorus associated with sedimentary iron oxides. *Appl. Geochem.* **20**: 2108-2115.

Huerta-Diaz, M.A., F. Delgadillo-Hinojosa, M. Hernandez-Ayon, J.A. Segovia-Zavala, Z. Garcia-Esquivel, H. Lopez-Zarate, A. Siqueiros-Valencia, S. Galindo-Bect 2008. Diagnosis of trace metal contamination in sediments: The example of Ensenada and El Saulza two harbor in Baja California, Mexico. *Mar. Environ. Res.* **66**: 345-358.

Huerta-Diaz, M.A., F. Delgadillo-Hinojosa, X.L. Otero, J.M. Hernandez-Ayon, J.A. Segovia-Zavala, M.S. Galindo-Bect, and E. Amaro-Franco (2010; in revision). Iron and trace metals in microbial mats and underlying sediments: results from Guerrero Negro Saltern, Baja California Sur, Mexico. *Aquat. Geochem.*

Ingall E.D., R.M. Bustin, and P. Van Cappellen 1993. Influence of water column anoxia on the burial and preservation of carbon and phosphorus in marine shales. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **57**: 303-316.

Ingall, E.D. and R.A. Jahnke 1994. Evidence for enhanced phosphorus regeneration from marine sediments overlain by oxygen depleted waters. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **58**: 2571-2575.

Ingall, E.D. and R.A. Jahnke 1997. Influence of water-column anoxia on the elemental fractionation of carbon and phosphorus during sediment diagenesis. *Mar. Geol.* **139**: 219-229.

Javor, B.J. 1983. Planktonic standing crop and nutrients in a saltern ecosystem. *Limnol. Oceanogr.* **28**: 153-159.

Jensen, H. S. and B. Thamdrup 1993. Iron-bound phosphorus in marine sediments as measured by bicarbonate-dithionite extraction. *Hydrobiol.* **253**: 47-59.

Kaplan I.R., K.O. Emery and, S.G. Rittenberg 1963. The distribution and isotopic abundance of sulfur in recent marine sediments off southern California. *Geochim Cosmochim Acta* **27**: 297-331.

Karl, D.M., R. Letelier, L. Tupas, J. Dore, J. Christian, and D. Hebel 1997. The role of nitrogen fixation in the biogeochemical cycling in the subtropical North Pacific Ocean. *Nature* **388**: 533-538.

Kraal, P., C.P. Slomp, G.J. de Lange 2010. Sedimentary organic carbon to phosphorus ratios as redox proxy in Quaternary records from the Mediterranean. *Chem. Geol.* **277**: 167-177.

Latimer, J.C., G.M. Filippelli, I. Hendy, D.R. Newkirk 2006. Opal-associated particulate phosphorus: Implications for the marine P cycle. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **70**: 3843-3854.

Lee, C., 1992. Controls on organic carbon preservation: The use of stratified water bodies to compare intrinsic rates of decomposition in oxic and anoxic systems. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **56**: 3323-3335.

Linacre, L.P., M.R. Landry, J.R. Lara-Lara, J.M. Hernandez-Ayon, and C. Bazan-Guzman 2010. Picoplankton dynamics during contrasting seasonal oceanographic conditions at a coastal upwelling station off Northern Baja California, Mexico. *J. Plank. Res.* **32**: 539-557.

Liu, Z., J. Kutzbach, and L. Wu (2000), Modeling climate shift of El Niño variability in the Holocene, *Geophys. Res. Lett.*, 27(15), 2265–2268.

- Lord, C.J. 1982. A selective and precise method for pyrite determination in sedimentary materials. *Jour. Sed. Petrology* **52**: 664-666.
- Loring, D.H. 1991. Normalization of heavy-metal data from estuarine and coastal sediments. *J. Mar. Sci.* **48**: 101-115.
- Lucotte, M., A. Mucci, C. Hillaire-Marcel, and S. Tran 1994. Early diagenetic processes in deep Labrador Sea sediments: reactive and nonreactive iron and phosphorus. *Can. J. of Earth Sci.* **31**: 14-27.
- Lukkari, K., M. Leivuori, and H. Hartikainen, 2008. Vertical distribution and chemical character of sediment phosphorus in two shallow estuaries in the Baltic Sea. *Biogeochem.* **90**: 171-191.
- Luther, G.W. III, T.G. Ferdelmen, J.E. Kostka, E.J. Tsamakis, and T.M. Church 1991. Temporal and spatial variability of reduced sulfur species and porewater parameters in salt marsh sediments. *Biogeochem.* **14**: 57-88.
- Lyons T.W. 1997. Sulfur isotopic trends and pathways of iron sulfide formation in upper Holocene sediments of the anoxic Black Sea. *Geochim Cosmochim Acta* **61**: 3367-3382.
- Mach, D.L., A. Ramirez, and H.D. Holland 1987. Organic phosphorus and carbon in marine sediments. *Am. J. Sci.* **278**: 429-441.
- Macías-Zamora J.V., Sánchez-Osorio J.L., Ríos-Mendoza L.M., Ramírez-Álvarez N., Huerta-Díaz M.A. and López-Sánchez D. (2008) Trace metals in sediments and *Zostera marina* of San Ignacio and Ojo de Liebre Lagoons in the Central Pacific Coast of Baja California, Mexico. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **55**: 218-228.
- Mai B, E.Y. Zeng, X. Luo, Q. Yang, G. Zhang, X. Li, G. Sheng, and J. Fu. 2005. Abundances, depositional fluxes, and homologue patterns of polychlorinated biphenyls in dated sediment cores from the Pearl River Delta, China. *Environ. Sci. Technol.*, **39**: 49 - 56.
- Meybeck, M. 1993. Natural sources of C, N, P, and S *In: Interactions of C, N, P, and S Biogeochemical Cycles and Global Change*, NATO ASI Series. Ser: I, 4: 163-193.
- Millero, F.J., 2006. *Chemical Oceanography*. Taylor and Francis, pp. 496.
- Monbet, Ph., G.J. Brunskill, I. Zagorskis, and J. Pfitzner, 2007. Phosphorus speciation in sediment and mass balance for the central region of the Great Barrier Reef continental shelf (Australia). *Geochim. Cosmochim. Acta.* **71**: 2762-2779.
- Morse, J.W. and N. Cook, 1978. The distribution and form of phosphorus in North Atlantic Ocean deep-sea and continental slope sediments. *Limnol. Oceanogr.* **23**: 825-830.
- Morse, J.W. and J.C. Cornwell, 1987. Analysis and distribution of iron sulfide minerals in recent anoxic marine sediments. *Mar. Chem.* **22**: 55-69.
- Morse, J.W. and K.C. Emeis, 1990. Controls on C/S ratios in Hemipelagic upwelling sediments. *Am. J. Sci.* **29**: 1117-1135.

Morse, J.W. and G.T. Rowe, 1999. Benthic biogeochemistry beneath the Mississippi River plume. *Estuar.* **22**: 206-214.

Morse, J. W., J.C. Cornwell, T. Arakaki, S. Lin, and M.A. Huerta-Diaz, 1992. Iron sulfide and carbonate mineral diagenesis in Baffin Bay, Texas. *J. Sediment. Petrol.* **62**: 671-680.

Nava-Lopez, C. and M.A. Huerta-Diaz 2001. Degree of trace metal pyritization in sediments from the Pacific coast of Baja California, Mexico. *Cien. Mar.* **27**: 289-309.

Nixon, S.W., J.R. Kelly, B.N. Furnas, C.A. Oviatt and S.S. Hale 1980. Phosphorus regeneration and metabolism of coastal marine bottom communities. *In*: Tenore, K.R. and Boull, B.C.

Oren, A., 2009. Saltern evaporation ponds as model systems for the study of primary production processes under hypersaline conditions. *Aquat. Micro. Ecol.* **56**: 193-204.

Otero, X.L. and F. Macias 2002. Spatial variations in pyritization of trace metals in salt-marsh soils. *Biogeochem.* **00**: 1-28.

Palmisano, A.C., S.E. Cronin, E.D. D'Amelio, E. Munoz, and D.J. Des Marais 1989. Distribution and survival of lipophilic pigments in a laminated microbial mat community near Guerrero Negro, Mexico. *In* Y. Cohen and E. Rosenberg [eds]: *Microbial mats physiological ecology of benthic microbial communities*. American Society of Microbiology.

Parsons, T.R., Y. Maita, and C.M. Lalli 1984. A manual of chemical and biological methods for seawater analysis. Pergamon Press.

Parfitt, R.L., R.J. Atkinson, and R. St.C. Smart, 1975. The mechanism of phosphate fixation by iron oxides. *Soil Sci. Amer. Proc.* **39**: 837-841.

Passier, H.F., J.J. Middleburg, B.J.H. Van Os, and G.J. De Lange 1996. Diagenetic pyritisation under eastern Mediterranean sapropels caused by downward sulphide diffusion. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**: 751-763.

Payne, J.L., D.J. Lehrmann, J. Wei, M.J. Orchard, D.P. Schrag, and A.H. Knoll, 2004. Large perturbations of the carbon cycle during recovery from the end-Permian extinction. *Science* **305**: 506-509.

Paytan, A., B.J. Cade-Menun, K. McLaughlin, and K.L. Faul, 2003. Selective phosphorus regeneration of sinking marine particles: evidence from ³¹P-NMR. *Mar. Chem.* **82**: 55-70.

Pearson, P.N. and M.R. Palmer, 2000. Atmospheric carbon dioxide concentrations over the last 60 million years. *Nature* **406**: 695-699.

Petsch, S.T. and R.A. Berner 1998. Coupling the geochemical cycles of C, P, Fe, and S: The effect on atmospheric O₂ and the isotopic records of carbon and sulfur. *Am. J. Sci.* **298**: 246-262.

Pratt, L.M. 1984. Influence of paleoenvironmental factors on preservation of organic matter in middle Cretaceous Greenhorn Formation, Pueblo Colorado. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.* **68**: 1146-1159.

- Ramirez, A.J. and A.W. Rose 1992. Analytical geochemistry of organic phosphorus and its correlation with organic carbon in marine and fluvial sediments and soils. *Am. J. of Sci.* **292**: 421-454.
- Raiswell, R. and R.A. Berner, 1985. Pyrite formation in euxinic and semi-euxinic sediments. *Am. J. Sci.* **285**: 710-724.
- Raiswell, R. and D.E. Canfield 1998. Sources of iron for pyrite formation in marine sediments. *Am. J. Sci.* **298**: 219-245.
- Redfield, A.C., B.H. Ketchum, and F.A. Richards, 1963. The influence of organisms on the composition of sea water, p. 26-77. *In* M.N. Hill [ed] *The Sea*, Volume 2. John Wiley and Sons.
- Rickard, D. 1997. Kinetics of pyrite formation by the H₂S oxidation of iron (II) monosulfide in aqueous solutions between 25 and 125°C: The rate equation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**: 115-134.
- Rickard, D. and J.W. Morse, 2005. Acid Volatile Sulfide (AVS). *Mar. Chem.* **97**: 141-197.
- Roubex, V., S. Becquevort, and C. Lancelot 2008. Influence of bacteria and salinity on diatom biogenic silica dissolution in estuarine systems. *Biogeochem.* **88**: 47-62.
- Ruttenberg, K.C. 1992. Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments. *Limnol. Oceanogr.* **37**: 1460-1482.
- Ruttenberg, K.C. 1993. Reassessment of the oceanic residence time of phosphorus. *Chem. Geol.* **107**: 405-409.
- Ruttenberg, K.C. 2003. The Global Phosphorus Cycle. p. 585-643 *In*: W.C. Schlesinger [ed.], *Treatise on Geochemistry*. Vol. 8. Elsevier.
- Ruttenberg, K.C. and R.A. Berner 1993. *Authigenic* formation and burial in sediments from non-upwelling, continental margin environments. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **57**: 991-1007.
- Ruttenberg, K.C. and M.A. Goñi, 1997a. Depth trends in phosphorus distribution and C:N:P ratios of organic matter in Amazon River fan sediments: indices of organic matter source and burial history, p. 505-516. *In* R.D. Flood, D.J.W. Piper, A. Klaus, and L.C. Peterson [eds.] *Proceedings of the Ocean Drilling Program, scientific results*, Vol. 155.
- Ruttenberg, K.C. and M.A. Goñi, 1997b. Phosphorus distribution, C:N:P ratios and $\delta^{13}\text{C}_{\text{oc}}$ in arctic, temperate, and tropical coastal systems: tools for characterizing bulk sedimentary organic matter. *Mar. Geol.* **139**: 123-145.
- Santinelli, C. A. Ribotti, R. Sorgente, G.P. Gasparini, L. Mannicini, S. Vignudelli, and A. Seritti, 2008. Coastal dynamics and dissolved organic carbon in western Sardinian shelf (Western Mediterranean). *J. Mar. Syst.* **74**: 176-188.
- Sañudo-Wilhelmy, S.A., A.B. Kustka, C.J. Gobler, D.A. Hutchins, M. Yang, K. Lwiza, J. Burns, D.G. Capone, J.A. Raven, and E.J. Carpenter 2001. Phosphorus limitation of nitrogen fixation by *Trichodesmium* in the central Atlantic Ocean. *Nature* **411**: 66-69.

- Schenau, S.J. and G.J. De Lange, 2001. Phosphorus regeneration vs. burial in sediments of the Arabian Sea. *Mar. Chem.* **75**: 201-217.
- Schiff, K. and S.B. Weisberg (1999). Iron as a reference element for determining trace metal enrichment in California coastal shelf sediments. *Mar. Envir. Res.* **48**: 161-176.
- Schrag, D.P., R.A. Berner, P.F. Hoffman, and G.P. Halverson, 2002. On the initiation of a snowball Earth. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **3(6)**, 10.1029/2001GC000219.
- Schuffert, J.D., M. Kastner, R.A. Jahnke 1998. Carbon and phosphorus burial associated with modern phosphorite formation. *Mar. Geol.* **146**: 21-31.
- Segal, R.D., A.M. Waita, and D.P. Hamilton 2009. Nutrient limitation of phytoplankton in solar salt ponds in Shark Bay, Western Australia. *Hydrobiologia* **626**: 97-109.
- Seitzinger S.P. 1988. Denitrification in freshwater and coastal marine ecosystems: Ecological and geochemical significance. *Limnol. Oceanogr.* **33**: 702-724.
- Sheldon, R.P. 1981. Ancient marine phosphorites. *An. Review of Earth Planet. Sci.* **9**: 251-284.
- Slomp, C.P., E.H.G. Epping, W. Helder, and W. Van Raaphorst 1996a. A key role for iron-bound phosphorus in authigenic apatite formation in North Atlantic continental platform sediments. *J. of Mar. Res.* **54**: 1179-1205.
- Slomp, C.P., S.J. Van der Gaast, and W. Van Raaphorst 1996b. phosphorus binding by poorly crystalline iron oxides in North Sea sediments. *Mar. Chem.* **52**: 55-73.
- Smith, J.M., S.J. Green, C.A. Kelley, L. Prufert-Bebout, and B.M. Bebout 2008 Shifts in methanogen community structure and function associated with long-term manipulation of sulfate and salinity in a hypersaline microbial mat. *Enviro. Microbiol.* **10**: 386-394.
- Smith, K.L. (1987). Food energy supply and demand: A discrepancy between particulate organic carbon flux and sediment community oxygen consumption in the deep ocean. *Limnol. Oceanogr.* **32**: 201-220.
- Smith, S.V. 1984 Phosphorus versus nitrogen limitation in the marine environment. *Limnol. Oceanogr.* **29**: 1149-1160.
- Smith, S.V. and M.J. Atkinson 1983. Mass balance of carbon and phosphorus in Shark Bay, Western Australia. *Limnol. Oceanogr.* **28**: 625-639.
- Southam, J.R. and W.H. Peterson 1985. Transient response of the marine carbon cycle, p. 89–98. *In* E.T. Sundquist and W.S. Broecker [eds.], *The carbon cycle and atmospheric CO₂: natural variations Archean to present*. American Geophysical Union.
- Stolz, J.F. and L. Margulis 1984. The stratified microbial community at Laguna Figueroa, Baja California, Mexico; a possible model for prephanerozoic laminated microbial communities preserved in cherts. *Origins of Life* **14**: 671-679.
- Strickland, J.D.H., and T.R. Parsons 1972. A practical handbook of seawater analysis. 2nd ed. *Bulletin of Fisheries Research Board of Ottawa, Canada*.

- Suess, E. 1981. Phosphate regeneration from sediments of the Peru continental margin by dissolution of fish debris. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **45**: 577-588.
- Sundareshwar, P.V. and J.T. Morris 1999. Phosphorus sorption characteristics of intertidal marsh sediments along an estuarine salinity gradient. *Limnol. Oceanogr.* **44**: 1693-1701.
- Sundby, B., C.Gobiel, N. Silverberg, and A. Mucci 1992. The phosphorus cycle in coastal marine sediments. *Limnol. and Oceanogr.* **37(6)**: 1129-1145.
- Sundquist, E.T., 1985. Geological perspectives on carbon dioxide and the carbon cycle, p. 5-60. *In* E.T. Sundquist and W.S. Broecker [eds.], *The carbon cycle and atmospheric CO₂: natural variations Archean to present.* American Geophysical Union.
- Suplee M.W. and J.B. Cotner 2002. An evaluation of the importance of sulfate reduction and temperature to P fluxes from aerobic-surfaced, lacustrine sediments. *Biogeochem.* **61**: 199-228.
- Thomas, L., 2002. *Coal Geology*, Wiley, pp. 384.
- Tromp, T.K., P. Van Cappellen, and R.M. Kay, 1995. A global model for the early diagenesis of organic carbon and organic phosphorus in marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **59**: 1259-1284.
- Tsande, I., C.P. Slomp, and P. Van Cappellen 2008. Glacial-interglacial variations in marine phosphorus cycling: Implications for marine productivity. *Global Biogeochem. Cycles* **22**: doi: 10.1029/2007GB003054.
- Turekian K.K. and K.H. Wedepohl, 1961. Distribution of some elements in some major units of the Earth's crust. *Geolog. Soc. Am. Bull.* **72**: 175-192.
- Valdivieso-Ojeda, J.A., 2009. Distribución de elementos trazas selectos en tapetes microbianos y estromatolitos de diferentes ambientes y edades. Masters' Thesis Universidad Autónoma de Baja California.
- Van Cappellen, P., and E.D. Ingall 1994. Benthic phosphorus regeneration, net primary production, and ocean anoxia: A model of the coupled marine biogeochemical cycles of carbon and phosphorus. *Paleocean.* **9(5)**: 677-692.
- Van Cappellen, P., and E.D. Ingall 1996. Redox stabilization of the atmosphere and oceans by phosphorus-limited marine productivity. *Science*, **271**: 493-496.
- Vink, S., R.M. Chambers, and S.V. Smith, 1997. Distribution of phosphorus in sediments from Tomales Bay, California. *Mar. Geol.* **139**: 157-179.
- Virtasalo, J.J., T. Kokkonen, I. Vuorinen, and T. Huttula 2005. Sea bottom anoxia in the Archipelago Sea, northern Baltic Sea – Implications for phosphorus remineralization at the sediment surface. *Mar. Geol.* **224**: 103-122.
- Wallmann, K. 2001. Controls on the Cretaceous and Cenozoic evolution of sea water composition, atmospheric CO₂ and climate. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **65**: 3005-3025.

Wallmann, K. 2003. Feedback between oceanic redox states and marine productivity: A model perspective focused on benthic phosphorus cycling. *Global Biogeochem. Cycles* **17**: doi: 10.1029/2002GB001968.

Walter, M.R. 1976. *Stromatolites*, Elsevier, Amsterdam.

Wang, Y. and P. Van Cappellen 1996. A multicomponent reactive transport model of early diagenesis: Application to redox cycling in coastal marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **16**: 2993-1014.

Warren JK (2006) *Evaporites: Sediments, Resources and Hydrocarbons*. Springer, Berlin.

Warren, J. K., 2008, Salt as sediment in the Central European Basin system as seen from a deep time perspective, P. 249-276 *In* R. Littke, [ed], *Dynamics of complex intracontinental basins: The Central European Basin System*, Elsevier.

Wijsman J.W.M., J.J. Middelburg and, C.H.R. Heip 2001. Reactive iron in Black Sea Sediments: Implications for iron cycling. *Mar Geol* **172**: 167-180.

Wilkin, R.T. and H.L. Barnes 1996. Pyrite formation by reactions of iron monosulfides with dissolved inorganic and organic sulfur species. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **60**: 4167-4179.

Williams, J.D.H., J.K. Syers, S.S. Shukla, R.F. Harris, and D.E. Armstrong 1971. Levels of inorganic and total phosphorus in lake sediments as related to other sediment parameters. *Envir. Sci. Tech.* **5**: 1113-1120.

Wortmann, U.G. and B.M. Chernyavsky 2007. Effect of evaporite deposition on Early Cretaceous carbon and sulfur cycling. *Nature* **446**: 654-656.

Williams, D.H., J.K. Syers, S.S. Shukla, R.F. Harris, and D.E. Armstrong, 1971. Levels of inorganic and total phosphorus in lake sediments as related to other sediment parameters. *Environ. Sci. and Tech.* **5**: 1113-1120.

Yevenes-Burgos, M. 2004. Biogeoquímica de metales traza en tapetes microbianos y sedimentos subyacentes de la Salina de Guerrero Negro, Baja California Sur, Mexico. Masters' Thesis, Universidad Autónoma de Baja California, Ensenada, Baja California, México.

Zhang, R., M.J. Follows, J.P. Grotzinger, and J. Marshall, 2001. Could the late Permian deep ocean have been anoxic? *Paleocean.* **16**: 317-329.

Zeigler, A.M., G. Eshel, P. McAllister Rees, T.A. Rothfus, D.B. Rowley, and D. Sunderlin 2003. Tracing the tropics across land and sea: Permian to present. *Lethaia* **36**: 227-254.

Ziegler, S. and R. Benner 1999. Dissolved organic carbon cycling in a subtropical seagrass-dominated lagoon. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* **180**: 149-160.

Ziegler, S., E. Kaiser, and R. Benner 2004. Dynamics of dissolved organic carbon, nitrogen and phosphorus in a seagrass meadow of Laguna Madre, Texas. *Bull. Mar. Sci.* **75**: 391-407.