

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES OCEANOLÓGICAS

**DISTRIBUCIÓN DE ELEMENTOS TRAZA SELECTOS EN
TAPETES MICROBIANOS Y ESTROMATOLITOS DE
DIFERENTES AMBIENTES Y EDADES.**

Tesis que para obtener el título de Maestría en Ciencias en Oceanografía
Costera

presenta

Jacob Alberto Valdivieso Ojeda

Ensenada, B. C.

Julio del 2009

**DISTRIBUCIÓN DE ELEMENTOS TRAZA SELECTOS EN
TAPETES MICROBIANOS Y ESTROMATOLITOS DE
DIFERENTES AMBIENTES Y EDADES**

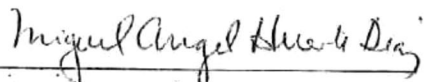
TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS EN
OCEANOGRAFÍA COSTERA

PRESENTA:

JACOB ALBERTO VALDIVIESO OJEDA

APROBADO POR:



Dr. Miguel Ángel Huerta Díaz
Presidente del jurado



Dr. Francisco Delgadillo Hinojosa
Sinodal



M. C. Albino Muñoz Barbosa
Sinodal

RESUMEN

En este trabajo se planteó el análisis de la distribución de los metales traza Fe, Zn, Mo, Cd y V en TM's de tapetes microbianos de diferentes ambientes sedimentarios, incluyendo muestras de un estromatolito fósil. Para lograr el objetivo anterior, se analizó la concentración total de los metales anteriormente mencionados, normalizada con Al, y el grado de enriquecimiento de los mismos en las diferentes muestras de tapetes microbianos, sedimentos y estromatolitos. Los resultados obtenidos permitieron establecer que los elementos Fe, Zn y V, en general, no presentan enriquecimientos substanciales, con valores que caen dentro el rango $0.2 \leq \Psi_{Me} \leq 5$. Sin embargo, los metales Cd y Mo, se encontraron enriquecidos con respecto a la corteza terrestre actual, con valores de $\Psi_{Me} > 5$. Los enriquecimientos de Mo y Cd que se presentan en los tapetes microbianos de todos los ambientes considerados (incluidos los hipersalinos e hidrotermales), indican que el Mo y el Cd son bioacumulados por los tapetes microbianos y que existe una transferencia de metales traza de los tapetes a los sedimentos subyacentes. La diferencia en el enriquecimiento (y bioacumulación) de elementos en sedimentos (y tapetes microbianos) nos aproxima a la posibilidad de utilizar al Ψ_{Mo} y al Ψ_{Cd} (en conjunto con los Ψ_{Fe} y Ψ_{Zn}) como proxies de la presencia de tapetes microbianos en estructuras sedimentarias modernas y antiguas. Por otra parte, los enriquecimientos calculados en base a la razón $(Me/Al)_{referencia}$ de sedimentos cercanos a las zonas estudio (Laguna Ojo de Liebre, Pacífico Mexicano), o con los valores Me/Al del Precámbrico (para el caso de los estromatolitos fósiles), no cambió significativamente los resultados para Mo, que continuaron mostrando enriquecimientos elevados. Sin embargo, los resultados para Cd fueron completamente diferentes, ya que los enriquecimientos desaparecieron o fueron reducidos de manera importante. Estos últimos resultados nos indican que el enriquecimiento con Cd se encuentra ampliamente distribuido, especialmente en los sedimentos del área de Guerrero Negro y Laguna Ojo de Liebre. Aunado a lo anterior, se detectó que existe una correlación significativa ($r^2 = 0.873$, $p < 0.001$, $n = 32$) entre el $\log(\Psi_{Me})$ de los sedimentos de la Salina de Guerrero Negro y la correspondiente salinidad del agua sobreyacente. Estos resultados implican la posibilidad de utilizar esta relación para calcular valores de paleosalinidad en sedimentos antiguos. El enriquecimiento de Mo no pudo ser explicado en base al aporte eólico de partículas de origen terrígeno. Sin embargo, este aporte podría ser importante para el caso del Cd (rango de 3.1 a 14.4%), ya que cálculos realizados para establecer la cantidad de Cd autigénico en suelos y sedimentos indicaron que este elemento podría contribuir hasta con el 1117% del enriquecimiento observado para las muestras de la Salina de Guerrero Negro.

PREFACIO

“The urge to trace the history of the universe back to its beginnings is irresistible.”

Steven Weinberg (1977)

DEDICATORIA

A todos aquellos que a través del tiempo y el espacio hemos sentido la necesidad de indagar en el pasado... utilizando el presente.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Miguel Ángel Huerta Díaz, por el gran empeño y dedicación en la dirección de esta tesis, por aportar todos sus conocimientos, por las múltiples revisiones y por soportarme durante los tres años que duró este trabajo de tesis.

Al Dr. Francisco Delgadillo Hinojosa y al M.C. Albino Muñoz Barbosa, por los consejos, sugerencias y aportaciones que enriquecieron y llevaron a buen término este trabajo.

Al Ocean. Arturo Sequeiros Valencia, por enseñarme las técnicas de muestreo, análisis, y utilización de equipo analítico.

A la Dra. Linda Jahnke del Exobiology Branch, NASA-Ames Research Center, California, por facilitarme muestras de tapetes microbianos de una localidad de Yellowstone.

Al Dr. Pieter T. Visscher de la Universidad de Connecticut, del Department of Marine Sciences, Groton, por facilitarme muestras de tapetes microbianos y de estromatolitos de Puerto Rico y Bahamas.

Al Dr. Vinicio Macias Zamora del Instituto de Investigaciones Oceanológicas (IIO) de la Universidad Autónoma de Baja California (UABC), por facilitarme muestras discretas de sedimentos de Laguna Ojo de Liebre.

A la M.C. Janet Reimer y al M.C. Carlos Alberto Romero Bañuelos, por el apoyo técnico durante los muestreos.

Al los técnicos asociados Víctor Pérez Arroyos, Gabriel Rendón Márquez y Luis Gradilla de los laboratorios de Separación de Minerales y de Microscopía de Barrido Electrónico del Departamento de Geología de la División de Ciencias de la Tierra del Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (CICESE) por facilitarme las instalaciones y enseñarme las técnicas de utilización del equipo analítico para cortar y pulir minerales, y también por enseñarme a utilizar el microscopio electrónico de barrido.

Al Dr. Xosé Luis Otero Pérez de la Universidad de Santiago de Compostela (España) quien se encargó de analizar parte de las muestras por ICP-MS.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por haberme otorgado la beca correspondiente a la maestría con No. de registro 201392.

TABLA DE CONTENIDO	página
Resumen	IV
Prefacio	V
Dedicatoria	VI
Agradecimientos	VII
Índice de tablas	X
Índice de figuras	XIV
Introducción	1
Hipótesis de trabajo	19
Justificación	20
Objetivo	21
Descripción de las áreas de estudio	22
Salinas de Guerrero Negro (B.C.S., México)	22
Laguna Ojo de Liebre (B.C., México)	26
Laguna Figueroa o Mormona (Baja California, México)	28
Caborca (Sonora, México)	30
Parque Nacional Yellowstone (Wayoming, E.U.A.)	35
Punta Los Morrillos, Cabo Rojo (Puerto Rico)	36
Highborne Cay, Bahamas	37
Metodología	39
Obtención de muestras	39
Guerrero Negro y Laguna Ojo de Liebre	39
Laguna Figueroa	42
Yellowstone, Puerto Rico y Bahamas	42
Caborca, Sonora	42
Preparación del material	45
Digestión total de sedimentos	48
Determinación de la concentración de metales traza	48
Compensación por dilución provocada por la presencia de carbonatos	52

	página
Resultados	52
Características de los tapetes microbianos (TM's) y sedimentos	52
Análisis preliminar de estromatolitos fósiles con microscopio electrónico de barrido	54
Fe en tapetes microbianos y sedimentos (Fe_{total} y Fe/Al)	58
Zn en tapetes microbianos y sedimentos (Fe_{total} y Fe/Al)	67
Cd en tapetes microbianos y sedimentos (Fe_{total} y Fe/Al)	75
Mo en tapetes microbianos y sedimentos (Fe_{total} y Fe/Al)	82
V en tapetes microbianos y sedimentos (Fe_{total} y Fe/Al)	90
Discusión	97
Ambientes	97
Degradación de materia orgánica (MO)	102
Acumulación y/o liberación de metales	104
Enriquecimientos de Fe, Zn, Cd, Mo y V	106
Utilizando el valor promedio de la corteza terrestre actual	107
Utilizando sedimentos de Laguna Ojo de Liebre	113
Utilizando sedimentos del Océano Pacífico Mexicano	116
Utilizando el valor promedio de Mo y Al de la corteza terrestre reportado para el Precámbrico	118
Análisis de los diferentes enfoques	119
Paleosalinidad	137
Conclusiones	143
Referencias	146

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla		página
I	Valores promedio de la razón molar Ψ_{Mo} calculados para este trabajo y en base a valores de Mo/Al reportados para diferentes ambientes sedimentarios marinos. Tomado de Valdivieso-Ojeda (2006).	18
II	Descripción de las muestras recolectadas en las diferentes áreas de estudio. Para facilitar su identificación, se le asignó un código a cada muestra basado en su localización y características. La primera parte del código se refiere al lugar en donde se tomó la muestra. La segunda parte del código identifica si la muestra es sedimento (S) o tapete microbiano (TM). Para el caso exclusivo de las fosas de evaporación hay una tercera parte en el código que se refiere al número de fosa en donde se tomó la muestra (e.g. F1 se refiere a la Fosa 1).	40
III	Límite de detección para cada uno de los elementos medidos en este estudio. Todas las concentraciones están expresadas sobre la base de peso seco.	49
IV	Porcentaje de recuperación para cada uno de los elementos medidos en este estudio, basados en el estándar certificado de referencia MESS-3. Todas las concentraciones están expresadas sobre la base de peso seco.	50
Va	Valores promedio (\pm una desviación estándar), desviación estándar relativa (DER en porcentaje), máximos y mínimos de la fracción total (Fe_{Total}), de la fracción Fe_{Total} normalizada con Al_{Total} (Fe/Al) y del factor de enriquecimiento de Fe (Ψ_{Fe}) de las muestras de sedimento LOL-S, GN-S-F1, GN-S-F2, GN-S-F3, GN-S-F4, GN-S-F6, GN-S-F7 y GN-S-F8 de la zona de Guerrero Negro. Los sitios de estudio que muestran un solo valor ($n = 1$) indican que se tuvo acceso a una sola muestra discreta y, por lo tanto, el valor que se muestra representa una sola medición. Los enriquecimientos están normalizados con los valores promedio de Fe y Al para la corteza terrestre reportados por Li y Schoonmaker (2003).	61
Vb	Valores promedio (\pm una desviación estándar), desviación estándar relativa (DER en porcentaje), máximos y mínimos de la fracción total (Fe_{Total}) normalizada con Al_{Total} (Fe/Al) y del factor de enriquecimiento de Fe (Ψ_{Fe}) de las muestras de tapetes microbianos de las zonas de estudio GN-TM-F5, SA-TM, LYN-TM, LF-TM, YELL-TM, PR-TM, BAH-TM y del estromatolito fósil (ESTR). Los sitios de estudio que muestran un solo valor ($n = 1$) indican que se tuvo acceso a una sola muestra discreta y, por lo tanto, el valor que se muestra representa una sola medición. Los enriquecimientos están normalizados con los valores promedio de Fe y Al para la corteza terrestre reportados por Li y Schoonmaker (2003).	62

Tabla

página

VIa	Valores promedio (\pm una desviación estándar), máximos y mínimos de la fracción total (Zn_{Total}), de la fracción Zn_{Total} normalizada con aluminio (Zn/Al) y del factor de enriquecimiento de Zn (Ψ_{Zn}), de muestras de sedimento LOL-S, GN-S-F1, GN-S-F2, GN-S-F3, GN-S-F4, GN-S-F6, GN-S-F7 y GN-S-F8, de la zona de Guerrero Negro. Los sitios de estudio que muestran un solo valor ($n = 1$) indican que se tuvo acceso a una sola muestra discreta y, por lo tanto, el valor que se muestra representa una sola medición. Los enriquecimientos están normalizados con los valores reportados por Li y Schoonmaker (2003).	70
VIb	Valores promedio (\pm una desviación estándar), máximos y mínimos de la fracción total (Zn_{Total}), de la fracción Zn_{Total} normalizada con aluminio (Zn/Al) y del factor de enriquecimiento de Zn (Ψ_{Zn}), de muestras de tapetes microbianos de las zonas de estudio GN-TM-F5, SA-TM, LYN-TM, LF-TM, YELL-TM, PR-TM, BAH-TM y del estromatolito fósil (ESTR). Los sitios de estudio que muestran un solo valor ($n = 1$) indican que se tuvo acceso a una sola muestra discreta y, por lo tanto, el valor que se muestra representa una sola medición. Los enriquecimientos están normalizados con los valores reportados por Li y Schoonmaker (2003).	71
VIIa	Valores promedio (\pm una desviación estándar), máximos y mínimos de la fracción total (Cd_{Total}), de la fracción Cd_{Total} normalizada con aluminio (Cd/Al) y del factor de enriquecimiento de Cd (Ψ_{Cd}), de muestras de sedimento LOL-S, GN-S-F1, GN-S-F2, GN-S-F3, GN-S-F4, GN-S-F6, GN-S-F7 y GN-S-F8, de la zona de Guerrero Negro. Los sitios de estudio que muestran un solo valor ($n = 1$) indican que se tuvo acceso a una sola muestra discreta y, por lo tanto, el valor que se muestra representa una sola medición. Los enriquecimientos están normalizados con los valores reportados por Li y Schoonmaker (2003).	78
VIIb	Valores promedio (\pm una desviación estándar), máximos y mínimos de la fracción total (Cd_{Total}), de la fracción Cd_{Total} normalizada con aluminio (Cd/Al) y del factor de enriquecimiento de Cd (Ψ_{Cd}), de muestras de tapetes microbianos de las zonas de estudio GN-TM-F5, SA-TM, LYN-TM, LF-TM, YELL-TM, PR-TM, BAH-TM y del estromatolito fósil (ESTR). Los sitios de estudio que muestran un solo valor ($n = 1$) indican que se tuvo acceso a una sola muestra discreta y, por lo tanto, el valor que se muestra representa una sola medición. Los enriquecimientos están normalizados con los valores reportados por Li y Schoonmaker (2003).	79

Tabla

página

VIIIa	Valores promedio (\pm una desviación estándar), máximos y mínimos de la fracción total (Mo_{Total}), de la fracción Mo_{Total} normalizada con aluminio (Mo/Al) y del factor de enriquecimiento de Mo (Ψ_{Mo}), de muestras de sedimento LOL-S, GN-S-F1, GN-S-F2, GN-S-F3, GN-S-F4, GN-S-F6, GN-S-F7 y GN-S-F8, de la zona de Guerrero Negro. Los sitios de estudio que muestran un solo valor ($n = 1$) indican que se tuvo acceso a una sola muestra discreta y, por lo tanto, el valor que se muestra representa una sola medición. Los enriquecimientos están normalizados con los valores reportados por Li y Schoonmaker (2003).	85
VIIIb	Valores promedio (\pm una desviación estándar), máximos y mínimos de la fracción total (Mo_{Total}), de la fracción Mo_{Total} normalizada con aluminio (Mo/Al) y del factor de enriquecimiento de Mo (Ψ_{Mo}), de muestras de tapetes microbianos de las zonas de estudio GN-TM-F5, SA-TM, LYN-TM, LF-TM, YELL-TM, PR-TM, BAH-TM y del estromatolito fósil (ESTR). Los sitios de estudio que muestran un solo valor ($n = 1$) indican que se tuvo acceso a una sola muestra discreta y, por lo tanto, el valor que se muestra representa una sola medición. Los enriquecimientos están normalizados con los valores reportados por Li y Schoonmaker (2003).	86
IXa	Valores promedio (\pm una desviación estándar), máximos y mínimos de la fracción total (V_{Total}), de la fracción V_{Total} normalizada con aluminio (V/Al) y del factor de enriquecimiento de V (Ψ_V), de muestras de sedimento LOL-S, GN-S-F1, GN-S-F2, GN-S-F3, GN-S-F4, GN-S-F6, GN-S-F7 y GN-S-F8, de la zona de Guerrero Negro. Los sitios de estudio que muestran un solo valor ($n = 1$) indican que se tuvo acceso a una sola muestra discreta y, por lo tanto, el valor que se muestra representa una sola medición. Los enriquecimientos están normalizados con los valores reportados por Li y Schoonmaker (2003).	93
IXb	Valores promedio (\pm una desviación estándar), máximos y mínimos de la fracción total (V_{Total}), de la fracción V_{Total} normalizada con aluminio (V/Al) y del factor de enriquecimiento de V (Ψ_V), de muestras de tapetes microbianos de las zonas de estudio GN-TM-F5, SA-TM, LYN-TM, LF-TM, YELL-TM, PR-TM, BAH-TM y del estromatolito fósil (ESTR). Los sitios de estudio que muestran un solo valor ($n = 1$) indican que se tuvo acceso a una sola muestra discreta y, por lo tanto, el valor que se muestra representa una sola medición. Los enriquecimientos están normalizados con los valores reportados por Li y Schoonmaker (2003).	94

Tabla

página

X	Valores promedio (\pm una desviación estándar), máximos y mínimos de los factores de enriquecimiento ($^{LOL}\psi_{Me}$) de Fe, Zn, Cd, Mo y V de muestras de sedimento (sedim) y tapetes microbianos de la zona de Guerrero Negro calculados con los valores Me/Al de sedimentos de la Laguna Ojo de Liebre (los cuales se encuentran cercanos a la zona de estudio), a diferencia de los factores de enriquecimiento (ψ_{Me}) calculados con los valores promedio Me/Al de arcillas de la corteza terrestre de Li y Schoonmaker (2003).	115
XI	Valores promedio (\pm una desviación estándar), máximos y mínimos de los factores de enriquecimiento ($^{Pac}\psi_{Me}$) de Fe, Zn y Cd para los tapetes microbianos de Laguna Figueroa calculados con los valores Me/Al de sedimentos del Océano Pacífico reportados por Nava-López (2002). Se incluye también el factor de enriquecimiento de Mo para los estromatolitos fósiles del Precámbrico ($^{Pre}\psi_{Mo}$) calculado con el valor Mo/Al de arcillas de la corteza terrestre del Precámbrico reportado por Yamaguchi (2002) y Anbar <i>et al.</i> (2007). Para propósitos comparativos se incluyen los factores de enriquecimiento (Ψ_{Me}) calculados en base a los valores reportados por Li y Schoonmaker (2003).	117
XII	Factores de enriquecimiento promedio (de los metales Fe, Zn Cd, Mo y V), de los suelos ($^{SUE}\psi_{Me}$) colectados de dunas de la salina de Guerrero Negro. La localización exacta del lugar de recolección de estas muestras se puede observar en la Figura 3.	131
XIII	Porcentaje de Cd autigénico (Cd_{aut}) aportado por los suelos a los sedimentos y tapetes microbianos de la Salina de Guerrero Negro y Laguna Ojo de Libre. El Cd_{aut} y el porcentaje de Cd aportado por los suelos se calculó por medio de las ecuaciones (4) y (5), respectivamente.	133
XIV	Comparación entre la salinidad calculada (S_c) y la salinidad reportada (S_r) en sedimentos, tapetes microbianos (TM) y estromatolitos de diferentes edades. La diferencia entre salinidades fue calculada como Diferencia (en %) = $(S_r - S_c) \times 100 / S_r$. A menos que se especifique la fuente, los valores de S_r fueron medidos directamente en las aguas sobreyacentes de la muestra referida.	140

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		página
1	Distribución con la profundidad de (a) las tasas de producción de O ₂ (barras blancas) medidas a mediodía a 30°C y la concentración de O ₂ disuelto (O); (b) tasas de reducción de sulfato [medidas a mediodía (O) y a medianoche (●)]. Figura tomada y modificada de Canfield y Des Marais (1991).	8
2	Valores de Ψ_{Me} para los diferentes metales traza analizados. La línea discontinua representa el valor unitario de Ψ_{Me} , por lo que cualquier valor por arriba de este límite representa enriquecimiento relativo a rocas sedimentarias arcillosas de la corteza terrestre reportado por Turekian y Wedepohl (1961) y Li y Schoonmaker (2003). Para propósitos comparativos, se muestran los valores recalculados a partir de los reportados por Yévenes-Burgos (2004) para otros metales analizados en tapetes microbianos de la misma zona. Nótese el cambio de escala en el eje de las abscisas. Tomado de Valdivieso-Ojeda (2006).	15
3	Localización de la zona de estudio y de las estaciones localizadas en las diferentes fosas de evaporación de Guerrero Negro. Los salitres se encuentran señalados como S1-A, S1-B y S2. Este último es de donde se tomó la muestra denominada SA-TM.	23
4	Fotografías de diferentes tipos de tapetes microbianos de Guerrero Negro. (A) Tapete microbiano dentro de los espacios intersticiales de yeso. (B y C) Canales de marea en las marismas adyacentes a las fosas de evaporación de la salina de Guerrero Negro en marea baja y en marea alta, respectivamente. (D) tapete microbiano dominado por <i>Lyngbya sp.</i> , el cual vive en los canales de marea (tomado de Gerdes, 2007). (E) Vista superior del tapete microbiano presente en el salitral S2 en Guerrero Negro (Figura 3); se observa a la izquierda el nucleador de acrílico que se utilizó para tomar la muestra. (F) Sitio de recolección de uno de los núcleos de Laguna Figueroa, ubicado en la parte inferior derecha.	25
5	Localización de las muestras superficiales de sedimento de la Laguna Ojo de Liebre (círculos negros).	27
6	Localización de la zona de estudio en la Laguna Figueroa. La figura insertada muestra la Planicie Salada, lugar en donde se extrajeron los núcleos de tapete microbiano. La localización de la estación meteorológica "El Socorro" está representada con el símbolo negro (●).	29
7	Mapa de los principales afloramientos precámbricos en el área de Caborca, Sonora. Tomado y modificado de Steward <i>et al.</i> , (1984); Cevallos-Ferriz <i>et al.</i> , (1988). El Cerro de La Milla (parte superior) corresponde al lugar en donde se recolectaron las muestras de estromatolitos fósiles.	33

Figura		página
8	Fotografías de los estromatolitos fósiles del Precámbrico localizados en el Cerro de La Milla en Caborca, Sonora, México. (A) Estromatolito fósil con escala. (B) Nódulos esferoidales de los estromatolitos fósiles, posibles vestigios de la parte fotosintética de los estromatolitos (cianobacterias). (C) Arrecife de estromatolitos vistos desde arriba.	34
9	Secuencia del seccionado de las muestras de rocas estromatolíticas del Precámbrico de Sonora. (A) se aprecia la maquina cortadora con el disco de filo de diamante. (B) y (C) primer corte longitudinal de la roca; las líneas y los números fueron marcados previamente con un plumón. (D) y (E) separación de la columna central de la roca estromatolítica. (F) serie de submuestras de aproximadamente 1 cm ³ de volumen.	44
10	Proceso de preparación y análisis de muestras de estromatolito fósil para microscopía electrónica de barrido. La secuencia de imágenes está descrita en el texto.	47
11	Tapete microbiano de Guerrero Negro, en el cual se observan los diferentes estratos que conforman a los diversos grupos de microorganismos que integran este consorcio. Los grupos y colores asociados a algunas de las capas se explican en el texto.	53
12	Espectrograma de la composición elemental determinada por microscopía electrónica de barrido de una de las muestras de estromatolito fósil del Precámbrico recolectado en Caborca, Sonora. Los picos en la gráfica representan la emisión de rayos X generados por los elementos de la muestra de estromatolito.	57
13	Perfiles de hierro total (Fe _{Total}) y razón molar Fe/Al de sedimento de fosas de evaporación (GN-S-F4, GN-S-F6), tapetes microbianos (GN-TM-F5, SA-TM y LF-TM) y estromatolito fósil (ESTR). Las líneas discontinuas representan la interfase tapete microbiano-sedimento. Cada perfil representa el promedio de tres núcleos, excepto para ESTR, que representa el promedio de dos núcleos únicamente.	60
14	Orden de abundancia de Fe en sedimentos y tapetes microbianos. Se presentan los valores promedio (\pm una desviación estándar) de la (a) fracción total, (b) la razón molar Fe/Al y (c) el factor de enriquecimiento de Fe (Ψ_{Fe}) de las muestras de sedimentos, tapetes microbianos y fósiles analizados. La línea discontinua representa el límite arbitrario por debajo del cual se considera al valor como empobrecido. Los sitios de estudio con símbolos negros representan el resultado de una sola medición. Los enriquecimientos están normalizados con los valores promedio de Fe y Al para la corteza terrestre reportados por Li y Schoonmaker (2003).	65

Figura		página
15	Perfiles de zinc total (Zn_{Total}) y razón molar Zn/Al de sedimento de las fosas de evaporación GN-S-F4 y GN-S-F6, de tapetes microbianos (GN-TM-F5, SA-TM y LF-TM) y del estromatolito fósil (ESTR). Las líneas discontinuas representan la interfase tapete microbiano-sedimento. Cada perfil representa el promedio de tres núcleos, excepto para ESTR, que representa el promedio de dos núcleos únicamente.	69
16	Orden de abundancia de Zn en sedimentos y tapetes microbianos. Se presentan los valores promedio (\pm una desviación estándar) de la (a) fracción total, (b) la razón molar Zn/Al y (c) el factor de enriquecimiento de Zn (Ψ_{Zn}) de las muestras de sedimentos, tapetes microbianos y fósiles analizados. La línea discontinua inferior representa el límite arbitrario por debajo del cual se considera al valor como empobrecido. La línea discontinua superior representa el límite arbitrario por arriba del cual se considera al valor como enriquecido. Los sitios de estudio con símbolos negros representan el resultado de una sola medición. Los enriquecimientos están normalizados con los valores promedio de Zn y Al para la corteza terrestre reportados por Li y Schoonmaker (2003).	74
17	Perfiles de cadmio total (Cd_{Total}) y razón molar Cd/Al de sedimento de las fosas de evaporación GN-S-F4 y GN-S-F6, de tapetes microbianos (GN-TM-F5, SA-TM y LF-TM) y del estromatolito fósil (ESTR). En los perfiles (b), (d) y (e) las líneas discontinuas representan la interfase tapete microbiano-sedimento. Cada perfil representa el promedio de tres núcleos, excepto para ESTR, que representa el promedio de dos núcleos únicamente.	77
18	Orden de abundancia de Cd en sedimentos y tapetes microbianos. Se presentan los valores promedio (\pm una desviación estándar) de la (a) fracción total, (b) la razón molar Cd/Al y (c) el factor de enriquecimiento de Cd (Ψ_{Cd}) de las muestras de sedimentos, tapetes microbianos y fósiles analizados. La línea discontinua representa el límite arbitrario por arriba del cual se considera al valor como enriquecido. Los sitios de estudio con símbolos negros representan el resultado de una sola medición. Los enriquecimientos están normalizados con los valores promedio de Cd y Al para la corteza terrestre reportados por Li y Schoonmaker (2003).	81
19	Perfiles de molibdeno total (Mo_{Total}) y razón molar Mo/Al de sedimento de las fosas de evaporación GN-S-F4 y GN-S-F6, de tapetes microbianos (GN-TM-F5, SA-TM y LF-TM) y del estromatolito fósil (ESTR). En los perfiles (b), (d) y (e) las líneas discontinuas representan la interfase tapete microbiano-sedimento. Cada perfil representa el promedio de tres núcleos, excepto para ESTR, que representa el promedio de dos núcleos únicamente.	84

Figura		página
20	Orden de abundancia de Mo en sedimentos y tapetes microbianos. Se presentan los valores promedio (\pm una desviación estándar) de la (a) fracción total, (b) la razón molar Mo/Al y (c) el factor de enriquecimiento de Mo (Ψ_{Cd}) de las muestras de sedimentos, tapetes microbianos y fósiles analizados. La línea discontinua inferior representa el límite arbitrario por debajo del cual se considera al valor como empobrecido. La línea discontinua superior representa el límite arbitrario por arriba del cual se considera al valor como enriquecido. Los sitios de estudio con símbolos negros representan el resultado de una sola medición. Los enriquecimientos están normalizados con los valores promedio de Mo y Al para la corteza terrestre reportados por Li y Schoonmaker (2003).	89
21	Perfiles de vanadio total (V_{Total}) y razón molar V/Al de sedimento de las fosas de evaporación GN-S-F4 y GN-S-F6, de TM's (GN-TM-F5, SA-TM y LF-TM) y del estromatolito fósil (ESTR). En los perfiles (b), (d) y (e) las líneas discontinuas representa la interfase tapete microbiano-sedimento. Cada perfil representa el promedio de tres núcleos, excepto para ESTR, que representa el promedio de dos núcleos únicamente.	92
22	Orden de abundancia de V en sedimentos y tapetes microbianos. Se presentan (a) los valores promedio (\pm una desviación estándar) de la fracción total, (b) la razón molar V/Al y (c) el factor de enriquecimiento de V (Ψ_V) de las muestras de sedimentos, tapetes microbianos y fósiles analizados. La línea discontinua inferior representa el límite arbitrario por debajo del cual se considera al valor como empobrecido. La línea discontinua superior representa el límite arbitrario por arriba del cual se considera al valor como enriquecido. Los sitios de estudio con símbolos negros representan el resultado de una sola medición. Los números en paréntesis en la leyenda de las abscisas indican el número de muestras consideradas en el cálculo de los promedios. Los enriquecimientos están normalizados con los valores promedio de V y Al para la corteza terrestre reportados por Li y Schoonmaker (2003).	96
23	Posible evolución de los tapetes microbianos. El proceso se describe arriba en el texto. Tomado y modificado de Nisbet y Fowler (1999).	101
24	Modelo del océano Precámbrico y la interacción de los microorganismos con el incipiente ambiente óxico, propiciado como desecho de la fotosíntesis de las cianobacterias. Aquí se muestra como pudo ser el comienzo de la utilización de nutrientes disueltos y la cercanía a los procesos geológicos como las chimeneas hidrotermales. Tomado y modificado de Nisbet y Fowler (1999).	102
25	Perfiles de Ψ_{Me} de los metales Fe, Zn, Cd, Mo y V de sedimentos de las fosas de evaporación GN-S-F4 y GN-S-F6, de tapetes microbianos (GN-TM-F5, SA-TM y LF-TM) y del estromatolito fósil (ESTR). En los perfiles (b), (d) y (e) las líneas discontinuas representan la interfase tapete microbiano-sedimento. Cada uno de los perfiles representa el promedio de 3 núcleos. Para el caso de ESTR, el perfil es el promedio de dos secciones. El valor promedio de la corteza terrestre está basado en Li y Schoonmaker (2003).	112

Figura		página
26	Diagrama del estado de oxidación del Mo, Cr, Fe y Mn. Los potenciales están dados por estándares disueltos en solución ácida en el electrodo de hidrógeno. El Mo contrasta con la mayoría de los metales debido a sus múltiples estados de oxidación, los cuales son accesibles en un pequeño rango de potenciales. Nótese que el Mo es oxidado a Mo (IV) a un potencial redox relativamente bajo, similar al del Fe (III). Tomado y modificado de Anbar (2004).	126
27	Precipitación pluvial anual (mm) de 1956 al 2003, de la estación meteorológica "El Socorro". Datos proporcionados por la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA). La localización exacta de la estación meteorológica se muestra en la Figura 6.	136
28	Logaritmo del factor de enriquecimiento de Mo (Ψ_{Mo}) en sedimentos de Guerrero Negro (Fosas 1 a 5) vs. la salinidad observada en el agua sobreyacente. Las líneas discontinuas representan el 95% de nivel de confianza.	141

INTRODUCCIÓN

Los tapetes microbianos (TM's) pueden ser definidos como acumulaciones de microorganismos que alcanzan dimensiones macroscópicas y que están constituidos por comunidades de organismos heterótrofos y autótrofos, los cuales se encuentran ubicados en capas laminadas interdependientes verticalmente. Es posible encontrar a estos consorcios bacterianos en la interfase agua-sedimento de diferentes ambientes acuáticos (Des Marais, 1995; Pinckney y Paerl, 1997). Los TM's modernos son considerados como excelentes representantes de los sistemas más antiguos de la Tierra (Knoll y Barghoorn, 1977; Walsh y Lowe, 1985; Byerly *et al.*, 1986; Walsh, 1992), la que han habitado desde hace aproximadamente 3,500 millones de años (Walter, 1976; Tice y Lowe, 2004). Además jugaron un papel clave en la evolución de la Tierra (Des Marais, 1990), especialmente durante el Precámbrico (Arqueano y Proterozoico) cuando los TM's y los estromatolitos fueron predominantes en ambientes costeros (Kröner *et al.*, 2006). La evidencia geoquímica de la existencia de TM's fotosintéticos y sus contrapartes mineralizados, los estromatolitos, ha sido encontrada en rocas de tres mil millones de años de antigüedad (Beukes y Lowe, 1989). Estos estromatolitos se considera que son un almacén de información genética, fisiológica, isotópica y biogeoquímica, la cual han acumulado en co-evolución con el planeta y la biosfera, razón por la cual los TM's se consideran objetos invaluables de estudio (Bebout *et al.*, 2002).

Al principio, las comunidades de TM's eran muy abundantes y diversas y se encontraban prácticamente en todos los ambientes, pero su abundancia fue disminuyendo debido a la alta competencia por luz, nutrientes y por la evolución de sus depredadores (Urmeneta y Navarrete, 2000). La elevada diversidad de TM's fue mantenida durante el Proterozoico Temprano y Medio, pero hace unos 680 millones de años, durante la llamada "explosión del Cámbrico" este dominio quedó roto y se produjo una proliferación enorme de nuevas formas vivas. Como consecuencia de este cambio, la diversidad y abundancia de los TM's comenzó a disminuir enormemente, probablemente ocasionada por la evolución y pastoreo de los metazoarios, quienes inhibieron su formación. Aparentemente los metazoarios destruían la tela característica que promueve a los TM's cuando construían sus madrigueras. Debido a las razones anteriores, se piensa que la meiofauna pudo haber desempeñado un papel importante en la disminución de las poblaciones de estos consorcios (Briggs y Crowther, 1990). Como consecuencia de los factores anteriores, la distribución actual de los TM's ha estado restringida a ambientes extremos en temperatura, salinidad o intensidad de la luz, razón por la cual los tapetes se pueden encontrar en sedimentos del fondo de manantiales, esteros y vertientes termales (Jørgensen y Nelson, 1988) como Yellowstone (cuenca volcánica antigua en Wyoming, E.U.A). Sin embargo, se les encuentra principalmente en ambientes hipersalinos (Van Gemerden *et al.*, 1989), como es el caso de la Laguna Figueroa (también conocida como Laguna Mormona) y, especialmente, de las fosas de evaporación de la salina de Guerrero Negro, ambas localizadas en la

Península de Baja California, México. Se sabe que la biogeoquímica de las lagunas salinas e hipersalinas es producto de un complejo sistema que involucra procesos de precipitación, intemperismo, agua subterránea, evaporación, reacciones de precipitación-disolución y actividad biótica (Jones y Deocampo, 2005).

Se considera que los TM's son un modelo de sistema ideal para estudiar las interacciones microbianas (Van Gemerden, 1993), los ciclos de los elementos (Visscher y Van Gemerden, 1993; Paerl *et al.*, 2001) y las interacciones entre microorganismos y minerales (Visscher *et al.*, 1998; Fouke *et al.*, 2000; Reid *et al.*, 2000; Renaut y Jones, 2000; Krumbein *et al.*, 2003; De los Rios *et al.*, 2004; Dupraz *et al.*, 2004). Debido a estas características, se ha reportado que las comunidades de TM's producen bioseñales (Riding, 2000; Arp *et al.*, 2001) que pueden contribuir potencialmente al registro fósil en las rocas, las cuales pueden ocurrir a macro escala física (ondulitas, penachos, pináculos, grietas poligonales; Noffke, 1998; Gerdes *et al.*, 2000) o a nivel de minerales de carbonato (micro escala; Chafetz y Buczynski, 1992; Reid *et al.*, 2000).

Se ha estudiado por más de una década a los sedimentos laminados de grano fino asociados a comunidades microbianas, los cuales han sido comparados con las Formaciones Bandeadas de Hierro (*Banded Ironstone Formations* o *BIF's*, por sus siglas en inglés) del Eón Arqueano (Horodyski,

1977; Horodyski *et al.*, 1997; Margulis *et al.*, 1980, 1983; Stolz, 1983, 1984; Stolz y Margulis, 1984). Además, se han encontrado microfósiles que tienen parecido morfológico a cianobacterias, asociados con sedimentos laminados y estromatolitos presentes en rocas que datan de 3.4×10^9 años (Knoll y Golubic, 1979). La morfología distintiva y el elevado potencial de preservación de las comunidades microbianas hacen que su interpretación en el registro fósil sea posible (Golubic, 1973; Francis *et al.*, 1978a, b; Margulis *et al.*, 1983).

Las características anteriores ofrecen una oportunidad única de entender mejor el papel de los TM's (incluidos los estromatolitos) en la evolución de la vida y de los cambios que pudieron haber causado durante el desarrollo de la Tierra primitiva (Casillas-Martinez *et al.*, 2005). La idea fundamental detrás del estudio de los TM's, es que un marcador biológico del planeta Tierra quizá pueda ser utilizado para interpretar mejor las características de otros planetas. Tal es el caso del meteorito Alan Hillis 84001 (ALH84001), para el cual fue necesaria la búsqueda y utilización de biomarcadores para poder definir la presencia o ausencia de microorganismos extraterrestres antes de impactarse en el planeta Tierra. Descubrimientos recientes de las misiones "Rover" de la National Aeronautics and Space Administration (NASA) sugieren que ciertas características hidrológicas y mineralógicas, como por ejemplo la presencia de jarosita (Madden *et al.*, 2004; Rieder *et al.*, 2004) y hematita (Gellert *et al.*, 2004; Klingelhöfer *et al.*, 2004) en la superficie de Marte, podrían indicar la

existencia de ambientes hipersalinos en el pasado antiguo de este planeta (Litchfield, 1998; Rieder *et al.*, 2004; Tosca y McLennan, 2006).

Por otro lado, sabemos que en la actualidad el registro antiguo de nuestra biosfera existe en dos formas. Una es el registro de vida preservada dentro de la estructura y función de sus biopolímeros y rutas metabólicas. Por ejemplo, las secuencias de monómeros conservados en biopolímeros que refleja su descendencia de ancestros moleculares (Woese y Fox, 1977; Woese, 1998). El segundo registro son los restos en rocas con células fosilizadas, ecosistemas, y composición química e isotópica que reflejan la actividad biológica (Des Marais y Walter, 1999). Tales compuestos químicos, que son parte de la bioquímica de los TM's y los estromatolitos, nos representan a los marcadores biológicos moleculares (biomarcadores). Estos biomarcadores son productos naturales a los que se les puede asignar un origen particularmente biosintético. Para estudios ambientales y geológicos, los biomarcadores más utilizados son compuestos orgánicos con alta especificidad taxonómica y potencial de preservación. En otras palabras, los biomarcadores más efectivos tienen un número limitado de fuentes recalcitrantes (difícil de degradar bajo condiciones naturales y generalmente no sensibles al tratamiento) bien definidas contra cambios geoquímicos y fácilmente analizables en muestras. Por consiguiente, los biomarcadores pueden ser "*proxies*" en ambientes modernos de la misma forma que en los fósiles químicos, lo que proporciona un registro geológico de las actividades de un organismo (Sageman y Lyons,

2005). Estos biomarcadores representan información codificada de la biodiversidad, asociaciones tróficas y condiciones ambientales antiguas. Son las grabadoras de los ciclos de los elementos, de la geoquímica del agua y los sedimentos, y de las condiciones redox y temperatura. Por lo tanto, los biomarcadores podrían ofrecer un poderoso medio para el estudio de la vida y de sus interacciones con el ambiente registradas en rocas cuya antigüedad podría remontarse al Precámbrico (Arqueano y Proterozoico) (Valdivieso-Ojeda, 2006). Algunas investigaciones (e.g., Eglinton *et al.*, 1964; Eglinton y Calvin, 1967) han seguido utilizando el concepto de que con los biomarcadores se puede obtener información relacionada con la naturaleza de la vida antigua, en ausencia de fósiles reconocibles en la forma de remanentes biológicos (Whitehead, 1973). La información estructural e isotópica en los biomarcadores permite distinguir los compuestos orgánicos biogénicos de los compuestos orgánicos abiogénicos, estos últimos extensamente distribuidos en el cosmos (Cronin y Chang, 1993). Lo anterior podría implicar que los biomarcadores pueden tener un papel importante como herramientas en la búsqueda de vida extraterrestre (Valdivieso-Ojeda, 2006).

Las principales desventajas de los hidrocarburos (considerados hasta ahora como los mejores biomarcadores) con respecto a los elementos traza son: (a) el conocimiento fragmentado de la distribución del biomarcador a través de la gran variedad de organismos existentes; (b) la presencia de compuestos que son obviamente biogénicos, pero de los cuales no se puede saber el

organismo de procedencia, y (c) la incertidumbre asociada con la extrapolación de la relación entre el biomarcador y los organismos existentes hace cientos de millones de años (Volkman *et al.*, 1993). Una de las razones para utilizar elementos traza en vez de hidrocarburos es que, a diferencia de estos últimos, el método de medición es mucho más sencillo, más barato, los resultados son menos ambivalentes y las concentraciones se pueden comparar con el valor promedio de la corteza terrestre. Esta última ventaja podría servir para establecer la distinción entre los elementos traza que son y/o fueron utilizados por los TM's de los que se encuentran de manera normal en la corteza terrestre actual. Estos últimos valores son conocidos y pueden ser consultados en Turekian y Wedepohl (1961) y en Li y Schoonmaker (2003). Si las condiciones son adecuadas, los elementos traza podrían funcionar como un biomarcador inorgánico, lo cual es una ventaja, sobre todo si se considera que la parte orgánica de los TM's se destruye en un periodo corto de tiempo, posiblemente en unos cuantos cientos de años (Schieber, 1998). De esta manera, los elementos traza podrían servir como un indicador importante de la presencia de TM's en medios ambientes modernos y antiguos, siempre y cuando las concentraciones de estos elementos sean normalizados con los valores promedios de la corteza terrestre (Valdivieso-Ojeda, 2006).

Desde el punto de vista biogeoquímico, los TM's se caracterizan por la co-ocurrencia de procesos de reducción de sulfatos (los cuales están

restringidos a zonas anóxicas reductoras) y de fotosíntesis en la zona óxica del sustrato cercano a la interfase agua-tapete microbiano (Figura 1).

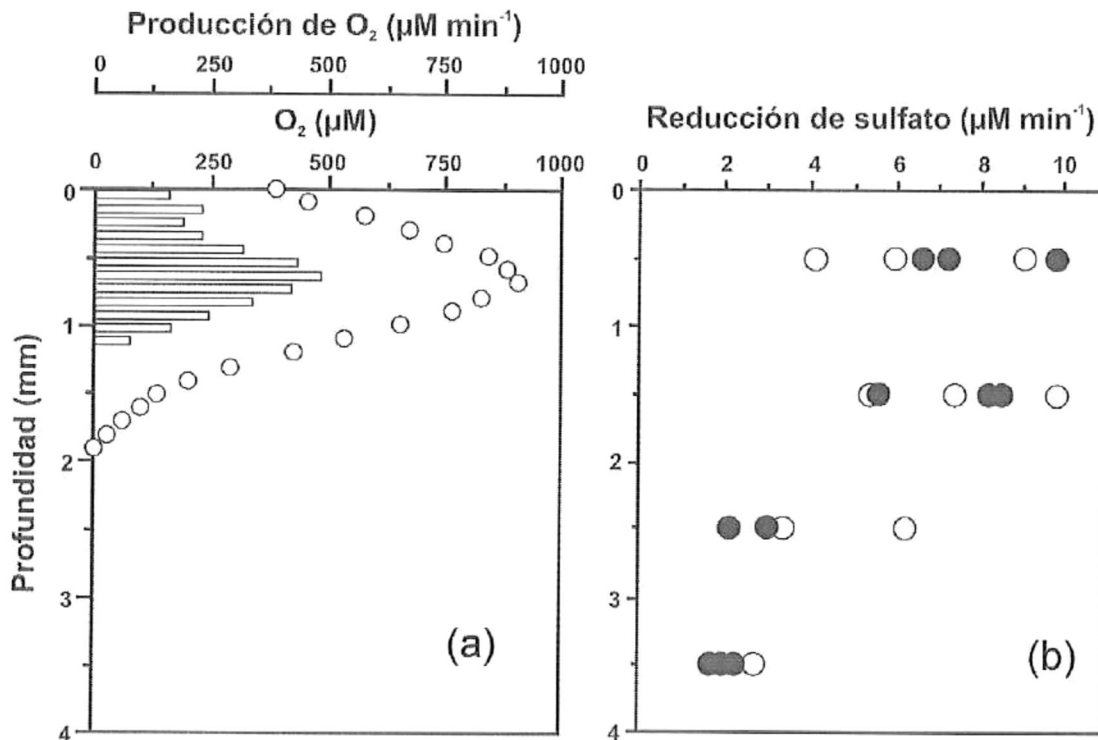


Figura 1. Distribución con la profundidad de (a) las tasas de producción de O_2 (barras blancas) medidas a mediodía a $30^\circ C$ y la concentración de O_2 disuelto (O); (b) tasas de reducción de sulfato [medidas a mediodía (O) y a medianoche (●)]. Figura tomada y modificada de Canfield y Des Marais (1991).

Es importante mencionar que esta característica desafía la idea convencional de que estos dos procesos (reducción de sulfato y producción de oxígeno por fotosíntesis) son termodinámicamente excluyentes. Asimismo, las tasas de reducción de sulfato medidas cerca de la interfase agua-sedimento (hasta $10 \mu M \text{ min}^{-1}$ a $30^\circ C$) han sido reportadas como de las más elevadas para sedimentos marinos (Canfield y Des Marais, 1991; Minz *et al.*, 1999). De

esta forma, la existencia de procesos de reducción de sulfato dentro de los TM's (Canfield y Des Marais, 1991; Des Marais, 1995) debería implicar la formación de cantidades substanciales de minerales autigénicos como serían los carbonatos y la pirita (incluyendo a los metales traza asociados a estas fases mineralógicas), además de otros sulfuros de Fe (*e.g.*, FeS amorfo, mackinawita).

Schieber (1986, 1990, 1995) ha destacado la importancia de los TM's en la formación de estructuras carbonáceas en el Proterozoico y de arcillas piríticas en el Proterozoico Medio, lo que sugiere que los tapetes microbianos posiblemente sean capaces de aportar señales que pueden ser utilizadas para estudios paleoceanográficos y paleoambientales. Particularmente importante es la formación de pirita dentro de los tapetes, debido a que este mineral, junto con otros indicadores estructurales (como la silicificación diagenética temprana), puede ser utilizado para identificar la presencia de TM's en depósitos sedimentarios antiguos (Schieber, 1998, 1999). Aunque la asociación de metales traza con las diferentes fases minerales varía de acuerdo con el tipo de ambiente sedimentario (Nissenbaum y Swaine, 1976), existe evidencia substancial que el comportamiento químico de muchos metales traza se encuentra fuertemente influenciado por la interacción con minerales autigénicos de sulfuros de hierro en ambientes anóxicos marinos (Huerta-Díaz y Morse, 1990).

El contenido orgánico de los TM's varia enormemente, algunos pueden ser del tipo gelatinoso y casi puramente orgánicos, como por ejemplo los tapetes hipersalinos de Guerrero Negro (Des Marais, 1995), los tapetes hidrotermales de Yellowstone (Castenholz, 1994), u otros con substratos prácticamente inorgánicos (*e.g.*, estromatolitos marinos modernos; Reid *et al.*, 2000). Todos los tapetes que contienen cianobacterias sufren durante el transcurso del día fluctuaciones extremas en los gradientes geoquímicos debido a la elevada tasa de fotosíntesis que presentan (> 5 g de carbono m^{-2} día $^{-1}$), la cual es similar a la de un bosque tropical (Jørgensen, 2001). Concentraciones supersaturadas de O₂ prevalecen de día (Revsbech *et al.*, 1983), durante el cual grandes cantidades de carbono orgánico son producidas (Casillas-Martinez *et al.*, 2005). Las tasas de respiración aeróbica que consumen este carbono orgánico convierten al tapete en anóxico rápidamente después de que anochece (Casillas-Martinez *et al.*, 2005). Durante la oscuridad, la reducción de sulfato consume el carbono orgánico (Canfield y Des Marais, 1991; Visscher *et al.*, 1992) y es cuando se lleva a cabo la acumulación de ácido sulfhídrico, el cual alcanza su máxima concentración antes del amanecer (Visscher *et al.*, 2002; Canfield *et al.*, 2004). Pueden existir fluctuaciones similares a corto plazo, dependiendo de la localización geográfica del TM, de la temperatura, pH, salinidad, condiciones hidrodinámicas y diferentes concentraciones de metabolitos (Casillas-Martinez *et al.*, 2005). Además de estas fuertes fluctuaciones a corto plazo, cambios estacionales (*e.g.*, condiciones de luz, salinidad, temperatura, precipitación, viabilidad de nutrientes y velocidad del

viento) también pueden impactar a las comunidades de TM's (Casillas-Martinez *et al.*, 2005).

En general, los TM's marinos e hipersalinos, comprenden los siguientes grupos de microorganismos: (a) cianobacterias, las cuales son responsables de la fotosíntesis oxigénica en la capa (verde) superior del tapete, (b) bacterias aeróbicas organoheterótrofas, las cuales también se encuentran en esta capa verde, (c) bacterias fototróficas anoxigénicas (púrpuras y verdes), (d) bacterias quimiolitotróficas (incoloras), ambas localizadas típicamente en la capa que se encuentra directamente debajo de la capa superficial, y (e) bacterias disimilatorias reductoras de sulfato y azufre (anaeróbicas organoheterotróficas), las cuales usualmente dominan la parte más profunda y anóxica de los estratos y contiene FeS y piritita (Van Gemerden, 1993; Visscher y Stolz, 2005).

La geoquímica del agua intersticial y las características del sedimento debajo del tapete determina los procesos microbianos que toman lugar (*i.e.*, algunos tipos de bacterias son activos en una ubicación y tiempo dados). En cambio, los procesos microbianos alteran los rasgos geoquímicos del tapete (Jørgensen *et al.*, 1983; Revsbesch *et al.*, 1983; Visscher *et al.*, 2002). Debido a este mecanismo biótico-abiótico de retroalimentación, los grupos de la comunidad microbiana juegan un papel importante en la precipitación, disolución, fijación o alteración de minerales (Visscher *et al.*, 1998; Castanier *et al.*, 2000; Visscher y Stolz, 2005) y, finalmente, determinan la mineralogía del

sedimento (Riding, 2000; Van Lith *et al.*, 2003). Desde que se descubrió que la actividad microbiana típica se encuentra en la parte superior del tapete (entre los primeros 5 a 10 mm), se dedujo que la comunidad de microorganismos superficiales son los que controlan en gran medida las características geoquímicas de los sedimentos subyacentes (Casillas-Martinez *et al.*, 2005). En la superficie del tapete se observan las más pronunciadas fluctuaciones en ciertos parámetros fisicoquímicos (Revsbech *et al.*, 1983; Visscher *et al.*, 2002). Por ejemplo, el pH y la composición geoquímica del agua intersticial puede ser alterada a través del metabolismo microbiano, ya sea precipitando o disolviendo minerales (*e.g.*, altas tasas de fotosíntesis asociadas a la población de cianobacterias; Jørgensen, 2001; resultando en un incremento en el pH; Visscher y Van Gemerden, 1991). Esta condición facilita la precipitación de carbonato de calcio (Walter *et al.*, 1993; Visscher *et al.*, 1998) y la disolución de los silicatos (White y Brantley, 1995). Por otro lado, la reducción de sulfato produce alcalinidad (Walter *et al.*, 1993; Visscher *et al.*, 2000), resultando en el mismo efecto. La fermentación y la respiración aeróbica producen ácidos y proveen el escenario opuesto (*e.g.*, disolución del CaCO_3).

Aunado a lo anterior, las sustancias exopoliméricas (SEP's) producidas por las cianobacterias y los TM's bajo ciertas condiciones (Decho, 1990, 2000; Costerton *et al.*, 1995) juegan un papel importante en la precipitación de minerales, a través de la captación de cationes (*e.g.* Ca^{2+}) por los grupos carboxílicos en la matriz de las SEP's (Arp *et al.*, 1999; Dupraz *et al.*, 2004). La

capacidad de las comunidades microbianas para atrapar y fijar partículas es otro aspecto importante por el impacto que producen en la composición del sedimento. De esta manera, los minerales que son aportados por la atmósfera a la columna de agua pueden ser incorporados dentro del TM. Sin embargo, el mecanismo de captura y fijación no está muy bien comprendido aún (Reid *et al.*, 2000), aunque se sabe que la adherencia de las SEP's juega un papel muy importante (Dade *et al.*, 1990; Decho, 2000; Reid *et al.*, 2000). Ya sea que las SEP's atrapen o no minerales del medio, se sabe que la red de cianobacterias filamentosas (*e.g. Microcoleus, Lyngbya, Oscillatoria, Pormidium, Schizotrix sp.*) claramente facilitan la retención de minerales en el tapete e incrementan la fuerza contra la erosión de los sedimentos (Grant y Gust, 1987; Yallop *et al.*, 1994, 2000). En resumen, el balance de todas las actividades metabólicas y fisiológicas que toman lugar en el espacio y tiempo determinan la geoquímica del agua intersticial y la mineralogía de los tapetes. Estos pueden persistir a través del tiempo y, eventualmente, formar parte del registro fósil (Sumner, 2000), además de proveer un enlace potencial con los TM's modernos, en los cuales podemos investigar la rica diversidad de estos consorcios (Des Marais, 1990).

Una última característica de los TM's es que algunos de los microorganismos que los constituyen poseen un gran potencial para biodegradar petróleo y sus derivados, presentando evidencia de que las comunidades microbianas dominadas por cianobacterias fototróficas pueden

estar involucradas activamente en la degradación de estos compuestos (Abed *et al.*, 2002). Estudios recientes (Yévenes-Burgos, 2004; Valdivieso-Ojeda, 2006) sugieren que los TM's acumulan Mo, Cd y Pb de manera substancial. Para calcular el enriquecimiento de estos metales en muestras de tapetes microbianos, Valdivieso-Ojeda (2006) utilizó el factor de enriquecimiento del metal (Ψ_{Me}), el cual se discute posteriormente en la sección *Determinación de la concentración de metales traza*. El valor de Ψ_{Me} nos permite distinguir entre la cantidad del elemento medido que es producto de la biogeoquímica del TM y la cantidad de elemento que se encuentra de manera natural en arcillas de la corteza terrestre (Valdivieso-Ojeda, 2006). Para el caso de los tapetes de Guerrero Negro, Valdivieso-Ojeda (2006) reportó valores de $\Psi_{Mo} = 295$, $\Psi_{Cd} = 110$ y $\Psi_{Pb} = 40$ (Figura 2), estos dos últimos valores recalculados a partir de los datos de Yévenes-Burgos (2004).

Una de las observaciones importantes a las que se llegó en base a valores reportados en la literatura (recalculados como Ψ_{Mo} por Valdivieso-Ojeda, 2006) fue que los valores de Ψ_{Mo} son más elevados en los sedimentos más antiguos (*i.e.*, >70 millones de años de antigüedad) que en los sedimentos anóxicos modernos (Tabla I).

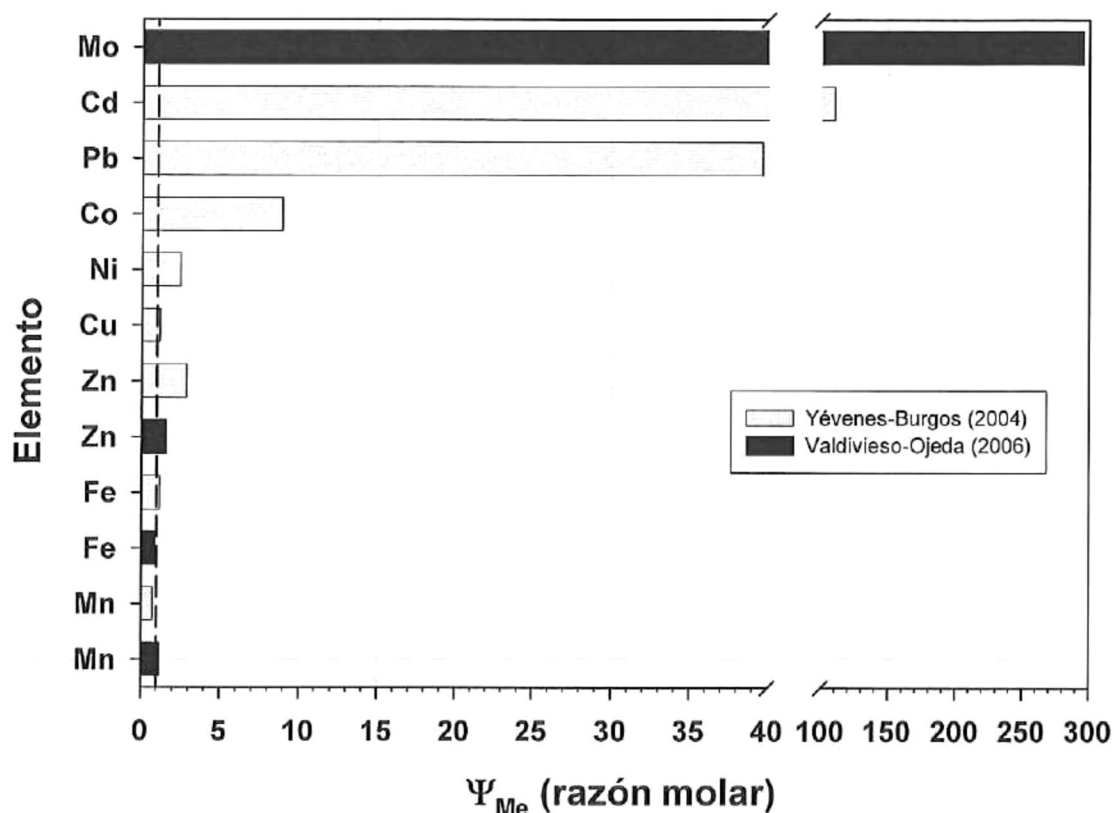


Figura 2. Valores de Ψ_{Me} para los diferentes metales traza analizados. La línea discontinua representa el valor unitario de Ψ_{Me} , por lo que cualquier valor por arriba de este límite representa enriquecimiento relativo a rocas sedimentarias arcillosas de la corteza terrestre reportado por Turekian y Wedepohl (1961) y Li y Schoonmaker (2003). Para propósitos comparativos, se muestran los valores recalculados a partir de los reportados por Yébenes-Burgos (2004) para otros metales analizados en tapetes microbianos de la misma zona. Nótese el cambio de escala en el eje de las abscisas. Tomado de Valdivieso-Ojeda (2006).

La principal razón que se ha utilizado para justificar estas elevadas concentraciones es que el Mo se encuentra comparativamente más enriquecido en sedimentos reducidos localizados debajo de zonas antiguas de alta productividad. Estas zonas tienen la capacidad de secuestrar cantidades importantes de Mo a través de su incorporación en sulfuros de Fe, especialmente por medio de la coprecipitación con pirita (e.g., Huerta-Díaz y Morse, 1992). Sin embargo, los resultados obtenidos con los TM's, como los

mostrados en la Tabla I, podrían sugerir la necesidad de replantear algunos de los conceptos relacionados con la interpretación paleoceanográfica del Mo para sedimentos antiguos. Por ejemplo, se ha reportado que la Formación *Calcaires en Plaquettes* de *Orbagnoux* (Francia) contiene depósitos lagunares de TM's (Kuyper *et al.*, 2004). Por otro lado, la Formación *La Luna* posiblemente tuvo elevadas tasas de evaporación causadas por decrementos en la actividad pluvial y formación tectónica de barreras paleobatimétricas (Erlich *et al.*, 1999), condiciones que podrían haber propiciado la formación de TM's. Es interesante mencionar que en la Formación *La Luna* también se han detectado concentraciones elevadas de V (Premović *et al.*, 1986). Es más, el origen del V en arcillas carbonatadas marinas (Premović, 1984; Premović *et al.*, 1986) es un problema geoquímico que aparentemente todavía no ha sido resuelto satisfactoriamente.

El problema fundamental con los resultados de Valdivieso-Ojeda (2006), es que analizó únicamente TM's de una sola fosa de evaporación de la salina de Guerrero Negro (Fosa 5), por lo que faltaría determinar si enriquecimientos similares se encuentran presentes en TM's de otras fosas de evaporación de Guerrero Negro y de tapetes microbianos de otros ambientes y regiones geográficas (*e.g.*, Yellowstone). En este estudio se plantea ampliar el espectro de muestras a analizar, incorporando tapetes microbianos y estromatolitos de otros ambientes sedimentarios, incluyendo un estromatolito fósil (para un análisis más detallado de las zonas de estudio, ver *Descripción de las áreas de*

estudio, más abajo), así como analizar al V como un elemento que pudiera tener un comportamiento análogo al del Mo. Este comportamiento se presentaría a nivel bioquímico y geoquímico. Por ejemplo, tanto el V como el Mo intervienen como metales cofactores en las nitrogenasas encargadas de la fijación enzimática del N₂ atmosférico en forma de NH₃ (Crans *et al.*, 2004), ambos elementos se encuentran generalmente enriquecidos en sedimentos anóxicos (Koide *et al.*, 1986; Emerson y Huested, 1991), y ambos elementos responden a cambios redox. De acuerdo a lo anterior, es posible que el V pudiera estar enriquecido en los TM's de manera similar al Mo, debido a su utilización y posible acumulación a través de los procesos biogeoquímicos que ocurren en las cianobacterias presentes en los TM's. Además de analizar Mo y V, también se llevará a cabo la medición de los elementos traza Fe, Zn y Cd. Este último elemento se eligió debido a sus enriquecimientos reportados con anterioridad (Yévenes-Burgos, 2004; Valdivieso-Ojeda, 2006) en TM's de fosas de evaporación de la salina de Guerrero Negro, mientras que el Zn y Fe se eligieron como elementos "testigo", ya que generalmente no presentan enriquecimientos notables, al menos en los tapetes microbianos de Guerrero Negro.

En base a lo anterior, en este trabajo se plantea el análisis de la distribución de los metales traza Fe, Zn, Mo, Cd y V en TM's de diferentes ambientes sedimentarios, incluyendo muestras de estromatolito fósil.

Tabla I. Valores promedio de la razón molar Ψ_{Mo} calculados para este trabajo y en base a valores de Mo/Al reportados para diferentes ambientes sedimentarios marinos. Tomado de Valdivieso-Ojeda (2006).

Ψ_{Mo} (razón molar)	Medio ambiente	Autor
295	Guerrero Negro, México. (28° 06' 16" N, 114° 09' 10" O). Tapetes microbianos hipersalinos.	Este trabajo (2006)
0.49	Washington, E.U. (46° N, 125° O); Área de surgencias con concentraciones de O ₂ disuelto en el rango 25 a 100 μ M y penetración de O ₂ en el sedimento entre 0.3 a 0.9 cm. Sedimentos anóxicos no sulfídicos.	Morford y Emerson (1999)
1.5	Mar de Japón. Sedimentos óxicos y anóxicos no sulfídicos recolectados a 3700 m de profundidad. Cuenca oceánica marginal bien oxigenada en el fondo.	Crusius <i>et al.</i> (1996)
0.47	Mar Arábigo frente a la costa de Paquistán. Sedimentos anóxicos no sulfídicos.	Crusius <i>et al.</i> (1996)
27	Mar Negro, sedimentos euxínicos anóxicos sulfídicos.	Crusius <i>et al.</i> (1996)
39	Saanich Inlet, Columbia Británica, Canadá. Sus aguas profundas contienen H ₂ S todo el año.	Crusius <i>et al.</i> (1996)
18	Costa Oeste de Baja California, México. (24° 54.81 N, 113° 25.01' O, a 3647 m de profundidad).	Shimmield y Price (1986)
13	Costa Oeste de Baja California, México. (24° 49.4 N, 113° 44.8' O, a 3168 m de profundidad).	Shimmield y Price (1986)
20	Costa Oeste de Baja California, México. (24° 41.7 N, 114° 4.0' O, a 3482 m de profundidad).	Shimmield y Price (1986)
6.6	Costa Oeste de Baja California, México. (24° 16.0 N, 115° 3.7' O, a 3647 m de profundidad).	Shimmield y Price (1986)
100	Venezuela. Cuenca moderna anóxico-sulfúrica (euxínica) separada de la costa.	Lyons <i>et al.</i> , (2003)
611*	Akkuyu, Turquía. Rocas marinas ricas en petróleo.	Tribovillard <i>et al.</i> (2004)
1032*	Formación La Luna, Venezuela. Cretácico (Cenomaniano-Senoniano).	Tribovillard <i>et al.</i> (2004)
1080*	Orbagnoux, Francia. Piedra caliza lagunar.	Tribovillard <i>et al.</i> (2004)
1261*	Kashpir, Rusia. Arcillas de plataforma.	Tribovillard <i>et al.</i> (2004)

* Se seleccionó el valor máximo reportado por el autor.

HIPÓTESIS DE TRABAJO

Los elementos traza Mo, V y Cd se van a acumular en los TM's debido a los procesos biogeoquímicos (*e.g.*, altas tasas de reducción de sulfato, comportamiento tipo nutriente del Cd) y bioquímicos (cofactores en las nitrogenasas encargadas de la fijación enzimática del N₂ atmosférico) que ocurren dentro de los TM's. Estos elementos se espera que se comporten de manera similar en tapetes microbianos de diferentes ambientes sedimentarios (Guerrero Negro, Yellowstone, Puerto Rico, Bahamas, Laguna Figueroa) debido a la similitud de sus procesos metabólicos y geoquímicos. Adicionalmente, se espera que al analizar el estromatolito fósil, los Ψ_{Me} del Mo, V y Cd tengan valores elevados y significativamente por arriba de los valores de Mo y Cd reportados por Valdivieso-Ojeda (2006), debido fundamentalmente a la acumulación integrada de estos elementos ocasionada por la larga permanencia que generalmente conllevan las comunidades de estromatolitos (se calcula que las cianobacterias fueron las formas predominantes de vida en la tierra a lo largo de más de dos mil millones de años). En contraste con el Mo, Cd y V, los elementos Fe y Zn se espera que posean valores similares al promedio de la corteza terrestre para los TM's de los diferentes ambientes, al igual que en el estromatolito fósil.

JUSTIFICACIÓN

En un trabajo de tesis anterior a este (Valdivieso-Ojeda, 2006), se encontró que los tapetes microbianos de una de las fosas de evaporación de la salina de Guerrero Negro presentaban un elevado enriquecimiento de Mo y Cd ($\Psi_{\text{Mo}} = 295$, $\Psi_{\text{Cd}} = 110$; datos recalculados a partir de los valores de Me/Al reportados por Yévenes-Burgos, 2004), además de que al calcular el Ψ_{Mo} para ambientes antiguos (*e.g.*, > 70 millones de años) reportados en la literatura se observó que presentaban enriquecimientos mucho mayores a los encontrados en los TM's de Guerrero Negro. Estos resultados implican la necesidad de investigar las razones del enriquecimiento de estos elementos en TM's de diferentes ambientes hipersalinos e incluso en tapetes de otros ambientes extremos, como los dominados por la actividad hidrotermal (*e.g.*, Yellowstone). Adicionalmente, es de suma importancia analizar muestras de estromatolitos fósiles de antigüedad aun mayor a 70 millones de años, ya que esto nos ayudaría a comprender mejor algunas de las razones del enriquecimiento elemental en los TM's de la actualidad y su posible utilización como marcadores de la presencia de estos consorcios de microorganismos en estructuras sedimentarias antiguas (Precámbricas).

OBJETIVO

Evaluar la distribución fina (≤ 1 cm) de los elementos Fe, Zn, Mo, Cd y V en función de la profundidad de TM's recolectados en diferentes fosas de evaporación de Guerrero Negro (B.C.S.), así como en Laguna Figueroa (Mormona), Baja California. Asimismo, se evaluarán los elementos antes mencionados en muestras discretas de sedimentos superficiales (óxicos) de la Laguna Ojo de Liebre, B.C.S. (los cuales también se utilizaron como *proxies* de sedimentos "normales" cercanos a las fosas de evaporación de Guerrero Negro). Adicionalmente, se medirán estos mismos elementos en muestras discretas de tapetes microbianos de los canales de marea de Laguna Ojo de Liebre (*Lyngbya sp.*), de las fuentes hidrotermales de Yellowstone (Wyoming, USA), de la zona hipersalina de Cabo Rojo en Puerto Rico, de estromatolitos de las Bahamas y, finalmente, de estromatolitos fósiles del Precámbrico obtenidos de Caborca (Sonora).

DESCRIPCIÓN DE LAS ÁREAS DE ESTUDIO

Debido a que el trabajo estará contemplando muestras de TM's y sedimentos de diferentes áreas de estudio, a continuación se describirán las distintas localidades en las que fueron recolectadas:

Salinas de Guerrero Negro (B.C.S., México).

La región comprendida por Guerrero Negro se encuentra localizada en la porción media occidental de la Península de Baja California, México. Forma parte del complejo lagunar Bahía Vizcaíno, el cual está integrado al norte por Laguna Manuela, al centro por Laguna Guerrero Negro y al sur por Laguna Ojo de Liebre (Figura 3). Esta región es el único ecosistema hipersalino mexicano protegido y conservado contra la actividad antropogénica (López-Cortes, 1998). El área se encuentra concesionada a la Compañía Exportadora de Sal, S.A. (ESSA), la cual obtiene la sal a partir de la evaporación del agua de mar (Carmona y Danemann, 1998). El proceso involucra el bombeo de agua de mar a una serie de fosas de evaporación (concentración) que tienen un área combinada de 30,000 ha. En las primeras fosas de este sistema se recibe el agua bombeada directamente desde la Laguna Ojo de Liebre, con una salinidad de 47 ‰, mientras que en las últimas fosas de evaporación la salinidad alcanza valores de alrededor de 125 ‰. Sin embargo, la salinidad dentro de cada fosa se mantiene relativamente constante.

La profundidad de las fosas en general no excede un metro y están separadas entre sí por una serie de diques, los cuales también se utilizan como caminos. Es en los fondos de algunas de las fosas en donde se encuentran los TM's de diferentes tamaños y texturas (López-Cortés, 1998). Estas comunidades microbianas proliferan principalmente en la Fosa 5 (la cual alcanza una salinidad de 105 ‰), y en menor proporción en las fosas 4 y 6, mientras que en las fosas de evaporación 8 a 12 es posible encontrar tapetes microbianos que viven en los espacios intersticiales del yeso (Figura 4A). Otros tapetes microbianos que se desarrollaron de manera muy similar a los de la Fosa 5 son los que se encuentran en los salitrales (Figuras 3 y 4E). Cabe aclarar que estos depósitos de agua técnicamente no son parte del sistema que se diseñó para la extracción de sal por evaporación del agua de mar, si no que más bien representan el vestigio de una posible expansión de la capacidad de la empresa ESSA para aumentar la producción de sal (<http://www.essa.com.mx/>, buscado el 13 de Enero del 2009, última actualización 6 de Diciembre de 2008). Los tapetes están presentes todo el año, con un tiempo de formación y crecimiento aproximado de tres meses (López-Cortés, 1998).

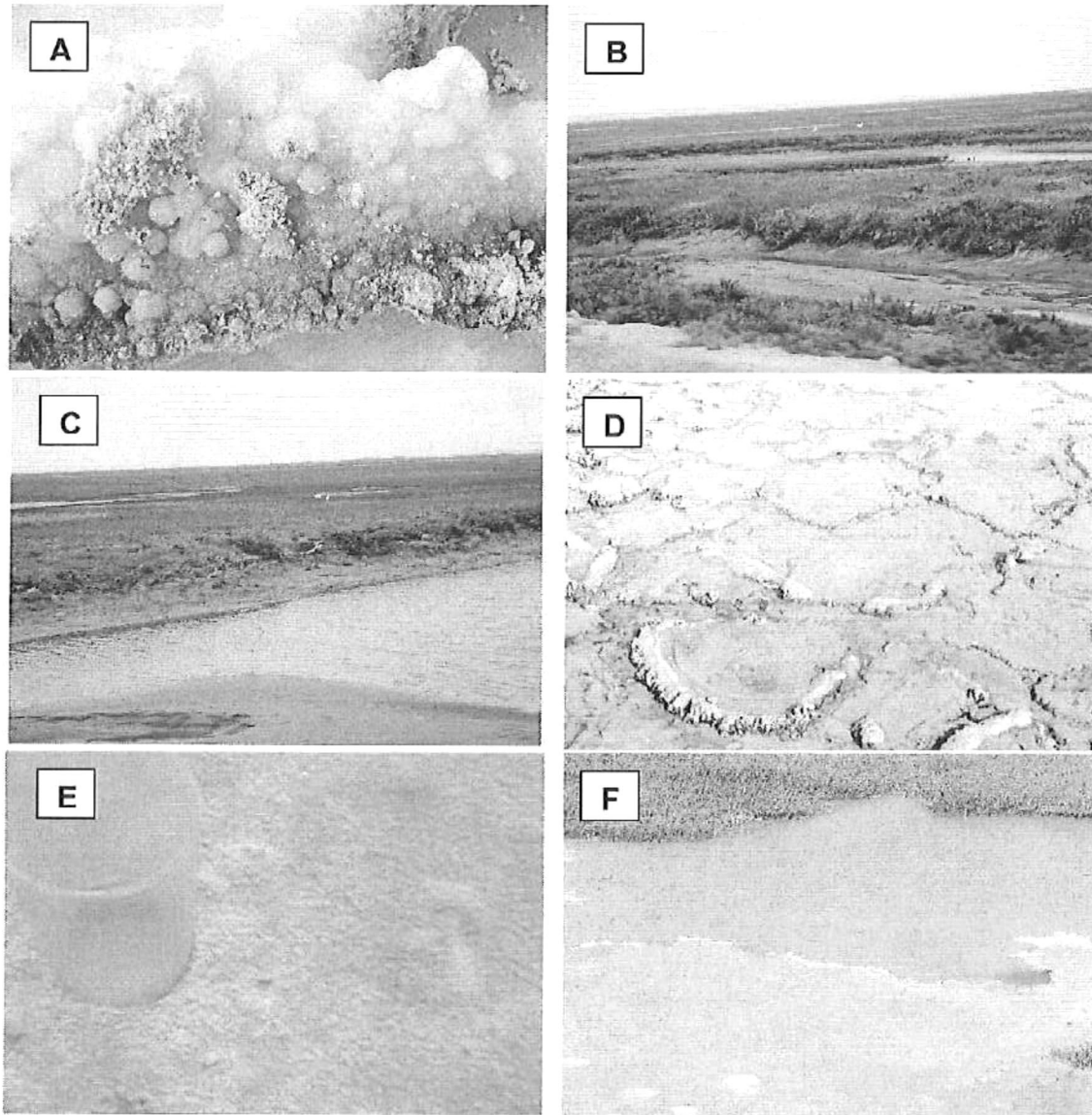


Figura 4. Fotografías de diferentes tipos de tapetes microbianos de Guerrero Negro. (A) Tapete microbiano dentro de los espacios intersticiales de yeso. (B y C) Canales de marea en las marismas adyacentes a las fosas de evaporación de la salina de Guerrero Negro en marea baja y en marea alta, respectivamente. (D) tapete microbiano dominado por *Lyngbya sp.*, el cual vive en los canales de marea (tomado de Gerdes, 2007). (E) Vista superior del tapete microbiano presente en el salitral S2 en Guerrero Negro (Figura 3); se observa a la izquierda el nucleador de acrílico que se utilizó para tomar la muestra. (F) Sitio de recolección de uno de los núcleos de Laguna Figueroa, ubicado en la parte inferior derecha.

Laguna Ojo de Liebre (B.C., México).

La Laguna Ojo de Liebre se localiza al sureste de Bahía Sebastián Vizcaíno, en la parte central de la Península de Baja California (Figura 5). La región constituye una gran cuenca rodeada por extensos piedemontes o “bajadas”, y no se ha reportado la existencia de río o arroyo que desemboque en la laguna (Ortlieb y Pierre, 1981). El complejo de la Laguna Ojo de Liebre se menciona en la literatura como una zona donde cristalizan el yeso y la halita (Phleger y Ewing, 1962; Kinsman, 1969; Phleger, 1969), así como un mineral poco común, la polihalita (Holser, 1966), por lo cual se le puede considerar como una laguna costera hipersalina.

Estudios sobre la evolución paleogeográfica de Laguna Ojo de Liebre indican que durante miles de años se ha caracterizado por una sedimentación costera suficientemente importante para provocar el avance litoral, pero sin que haya bajado el nivel del mar. Por lo tanto, es posible que los mecanismos observados de la génesis evaporítica en las zonas supralitorales hayan sido los mismos desde hace más de 2000 años (Ortlieb y Pierre, 1981). Aunado a lo anterior, los sedimentos que llegan a la laguna son depositados principalmente por el transporte sedimentario producido por la Corriente de California, que viaja en dirección sur a lo largo de la costa occidental de la península (Carranza-Edwards *et al.*, 1998).

Localización de muestras superficiales de Laguna Ojo de Liebre

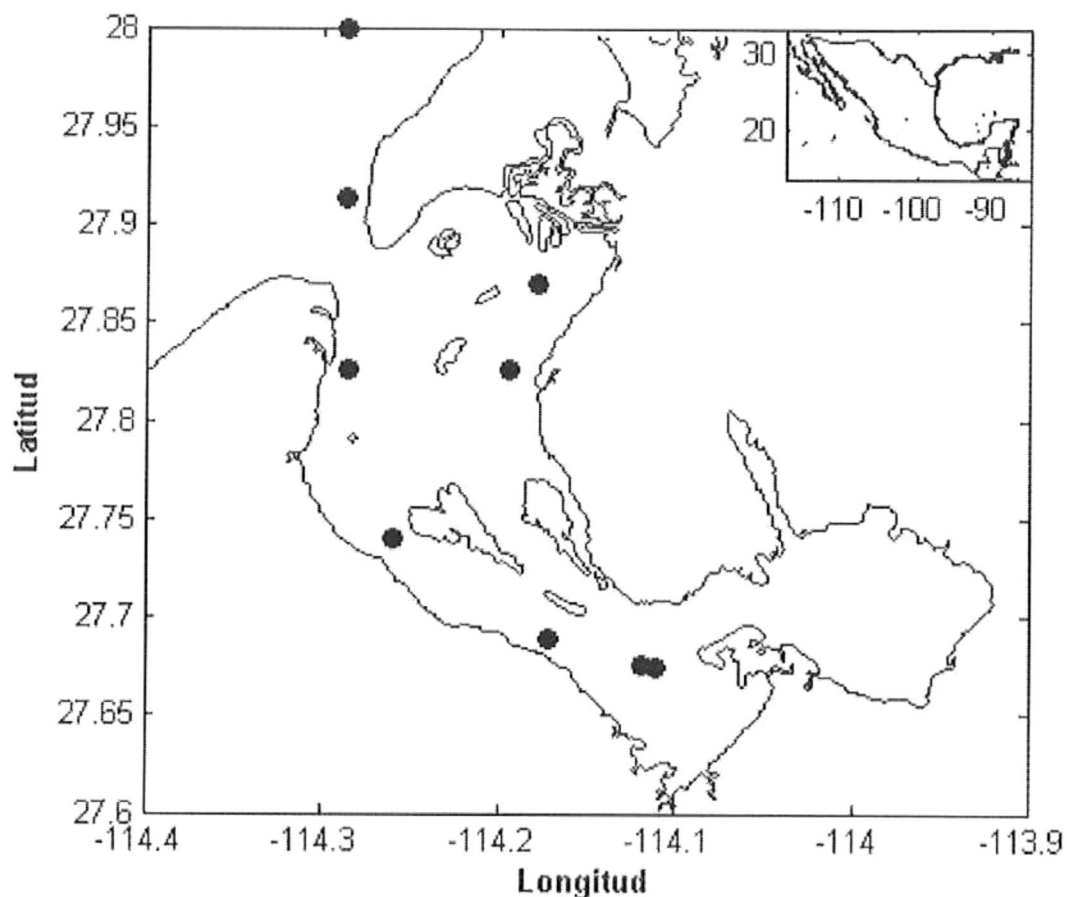


Figura 5. Localización de las muestras superficiales de sedimento de la Laguna Ojo de Liebre (círculos negros).

Análisis geoquímicos realizados en las aguas intersticiales de la sección sureste del complejo Lagunar Ojo de Liebre demuestran claramente que son el resultado de la mezcla producida entre salmueras muy concentradas y agua de origen meteórico (Ortlieb y Pierre, 1981). Los sedimentos superficiales que se acumulan en el fondo de la laguna se pueden considerar como “normales” debido a que la columna de agua que los cubre es óxica. Este tipo de ambientes hipersalinos provocan la aparición de tapetes microbianos. De

hecho, Rothschild y Mancinelli (1990) reportaron la presencia de la cianobacteria filamentosa del género *Lyngbya* en Laguna Ojo de Liebre, la cual crece en los canales de marea cercanos a las fosas de evaporación de la salina de Guerrero Negro (Figura 4D). Estos tapetes están sujetos a las mareas, por lo que a veces pueden quedar expuestos a la atmósfera (Figura 4B) o cubiertos por el agua de la laguna (Figura 4C). Las muestras de sedimento superficial de esta zona de estudio fueron recolectadas a lo largo de la Laguna Ojo de Liebre (Figura 5) por el Dr. Vinicio Macias Zamora del Instituto de Investigaciones Oceanológicas (IIO) de la Universidad Autónoma de Baja California (UABC), quien amablemente las facilitó para la realización de este estudio.

Laguna Figueroa o Mormona (Baja California, México).

Se ubica a 163 km al sur de Ensenada, entre la Bahía de San Ramón (al norte) y Cabo San Quintín (al sur; Figura 6) y por sus peculiaridades esta laguna ha sido objeto de numerosos estudios comparativos de evolución (Horodisky *et al.*, 1977; Margulis *et al.*, 1980). La laguna no fue clasificada por Lankford (1977), pero fue catalogada de acuerdo a su origen por Carranza-Edwards *et al.* (1975). Es una laguna hipersalina cerrada formada por una barrera de arena con una longitud aproximada de 20 km y un ancho de 3 km (Horodisky *et al.*, 1977; Margulis *et al.*, 1980). La laguna está casi completamente llena de partículas de sílice y yeso distribuidas en la planicie (Fracek, Jr. y Stolz, 1985). Es en la extensa marisma de evaporación en donde se encuentran los TM's, dominados

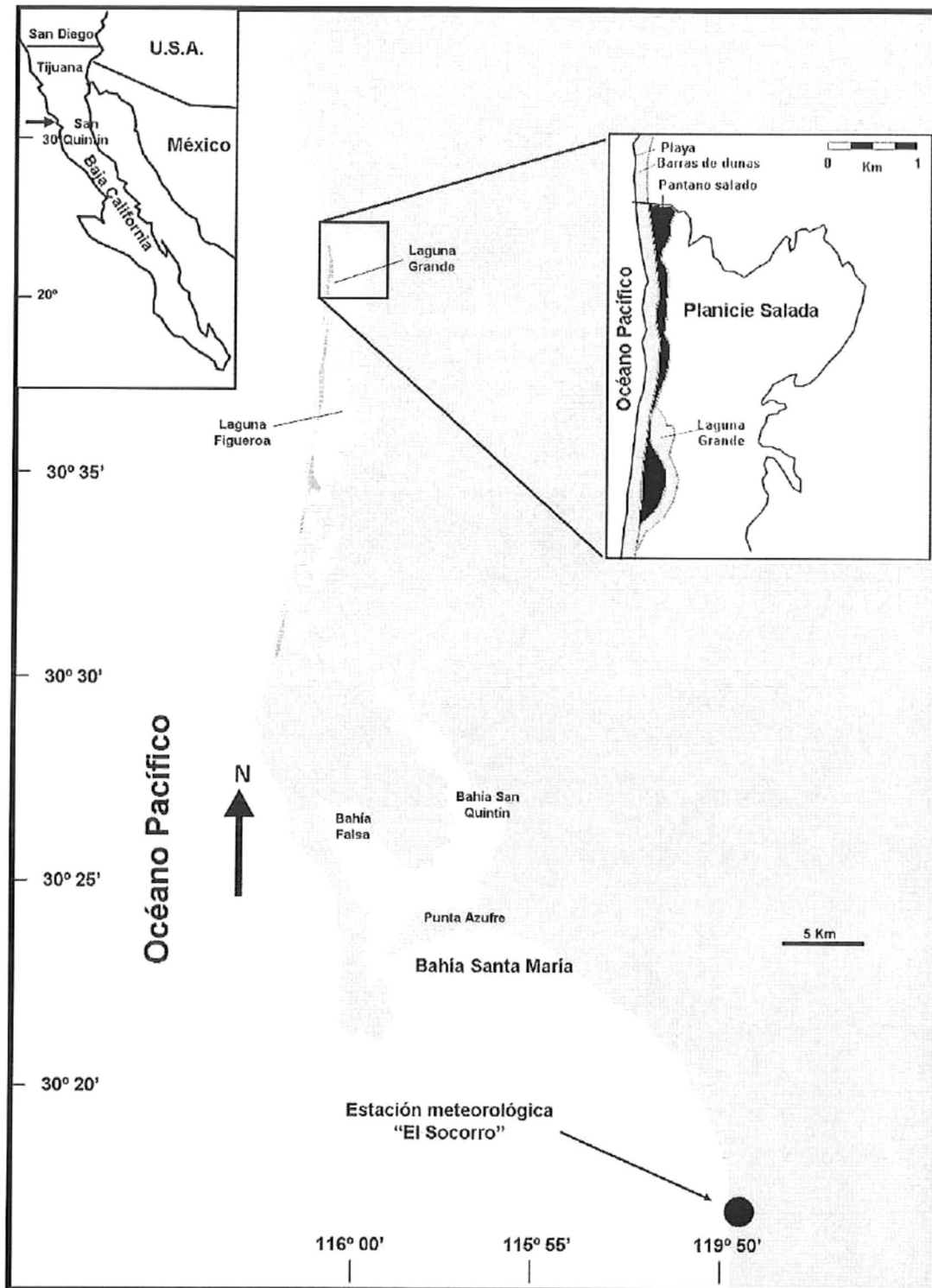


Figura 6. Localización de la zona de estudio en la Laguna Figueroa. La figura insertada muestra la Planicie Salada, lugar en donde se extrajeron los núcleos de tapete microbiano. La localización de la estación meteorológica "El Socorro" está representada con el símbolo negro (●).

principalmente por *Microcoleus chthonoplastes* (Horodyski *et al.*, 1997). La principal fuente de agua es la oceánica que se filtra a través de las dunas durante las mareas altas y llega a formar pozas de aguas permanentes o efímeras que miden desde varios metros hasta cientos de metros de diámetro. Su extensión aproximada es de 59 ha. La antigüedad de la formación de la barrera data del establecimiento del nivel del agua actual, dentro de los últimos 5 mil años (Horodyski *et al.*, 1997).

Caborca (Sonora, México).

La descripción paleobiológica de los sedimentos Precámbricos en los alrededores de Caborca, Sonora (Figura 7), se ha ido completando a través de los años a partir de los estudios de Gamper y Longoria (1979), Weber *et al.*, (1979), Cevallos-Ferriz y Weber (1982) y Weber y Cevallos-Ferriz (1982). De acuerdo a McDowell *et al.* (2001) y Roldán-Quintana (2002), los horizontes estromatolíticos (un "horizonte", en términos geológicos, es la unidad estratigráfica temporal más pequeña y se caracteriza por un fenómeno unitario, como un fósil guía o un determinado tipo de roca) se presentan a lo largo de la secuencia sedimentaria que es parte de la Formación Tarahumara (una "Formación", en términos geológicos, es una secuencia estratigráfica originada por sedimentación durante un periodo de la historia de la Tierra), que se originó en el Cretácico (Campaniano- Maastrichtiano) en el estado de Sonora, México, zona en la cual aflora.

Weber *et al.* (1979) también reportó la presencia de estructuras estromatolíticas en este estado, pero pertenecientes al Precámbrico (Cevallos-Ferriz, *et al.*, 1988). Los horizontes estromatolíticos de Sonora presentan en ocasiones intercalaciones de lentes y bandas de pedernal color negro, los cuales se hallan íntimamente asociados a las laminaciones estromatolíticas (Beraldi-Campesi y Cevallos-Ferriz, 2005). La información publicada hasta ahora sobre estas estructuras estromatolíticas no va más allá de su mención y uso para determinar la edad de las rocas portadoras, en varios artículos geológicos, o de su ilustración en algunos trabajos de divulgación (Weber *et al.*, 1979). Por otro lado, McMenamin *et al.* (1983) describieron filamentos algales en nódulos de pedernal de la Formación El Arpa, así como un pseudofósil de la Formación Clemente y una fauna esqueletizada de la Formación La Ciénega.

Se ha reportado un horizonte estromatolítico basal en el “Cerro de La Milla” (Weber y Cevallos-Ferriz, 1982), el cual se localiza justo en el centro de la ciudad de Caborca, Sonora (Figura 7). La talla de estos estromatolitos no es muy grande ya que su diámetro varía entre 15 y 30 cm, mientras que su altura no sobrepasa los 60 cm (Figura 8). Estos autores observaron que hacia arriba en las Formaciones, el tipo de laminación de los estromatolitos cambia del “cónico truncado” (típico de los *Conophyton*) al “domal” (típico de *Colonnella*). Aunado a esto, Cevallos-Ferriz *et al.* (1988) identificaron las formas estromatolíticas columnares como correspondientes al tipo de estromatolito *Colonnella*. Es importante señalar que en el Cerro de La Milla, aunque están

presentes los mismos estromatolitos, el orden de la secuencia sedimentaria no es el mismo que en otras localidades. En este caso, numerosas fallas afectan la zona y su interpretación estratigráfica es muy compleja (Cevallos-Ferriz *et al.*, 1988).

Por otro lado, la presencia de pedernal como un tercer horizonte estratigráfico sobre una secuencia de plataforma continental de aguas tan someras, parece no concordar. Sin embargo, la presencia del pedernal estratificado en el Precámbrico ha sido explicada, en diferentes ocasiones, como depósito cratónico asociado con aguas carbonatadas someras y también como depósito asociado a zonas evaporíticas o hipersalinas (James, 1954; Eugster y Chou, 1973). El hecho de que la formación del pedernal del Precámbrico se haya explicado como producto de depósito en ambiente cratónico somero y que el ambiente que se reconstruyó sea de aguas poco profundas hace coherente tal suposición (Cevallos-Ferriz *et al.*, 1988). Es de este lugar (Cerro de La Milla, Figuras 7 y 8), descrito anteriormente, de donde se obtuvieron las muestras de estromatolitos fósiles del Precámbrico probablemente del tipo *Colonnella*.

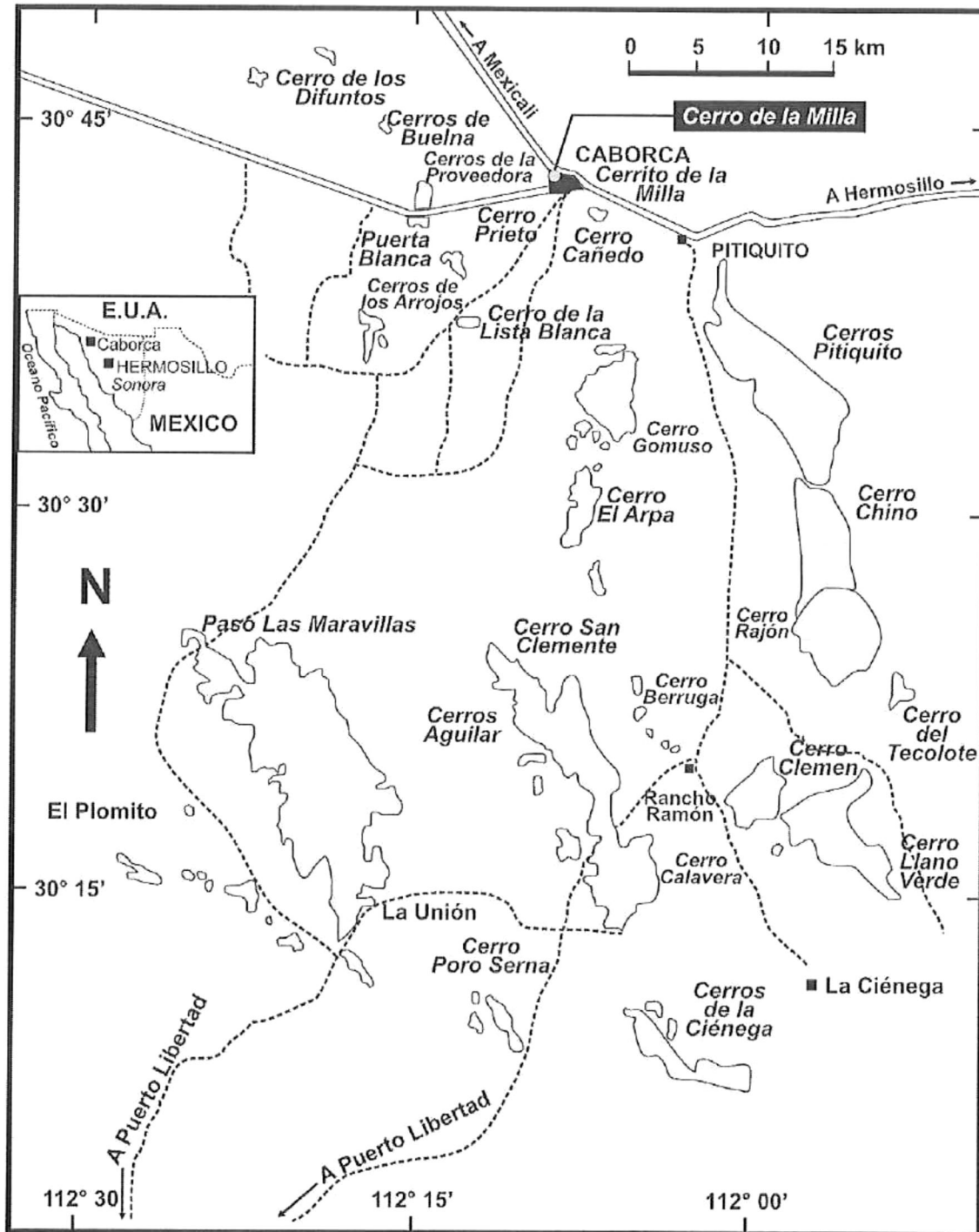


Figura 7. Mapa de los principales afloramientos precámbricos en el área de Caborca, Sonora. Tomado y modificado de Steward *et al.*, (1984); Cevallos-Ferriz *et al.*, (1988). El Cerro de La Milla (parte superior) corresponde al lugar en donde se recolectaron las muestras de estromatolitos fósiles.

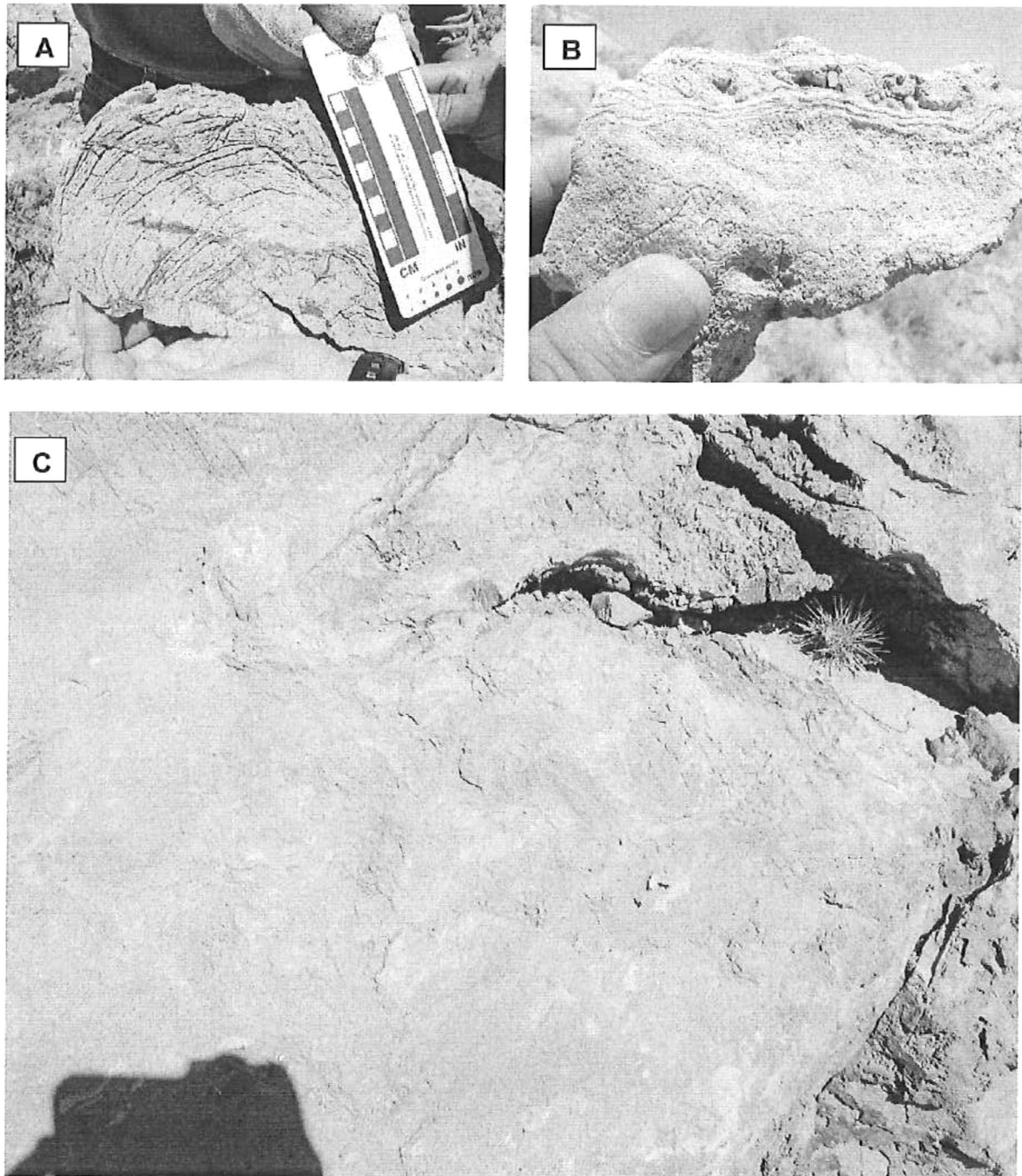


Figura 8. Fotografías de los estromatolitos fósiles del Precámbrico localizados en el Cerro de La Milla en Caborca, Sonora, México. (A) Estromatolito fósil con escala. (B) Nódulos esferoidales de los estromatolitos fósiles, posibles vestigios de la parte fotosintética de los estromatolitos (cianobacterias). (C) Arrecife de estromatolitos vistos desde arriba.

Parque Nacional Yellowstone (Wayoming, E.U.A.).

En el Parque Nacional Yellowstone se encuentran una serie de fuentes hidrotermales, las cuales están asociadas con la actividad volcánica del periodo Terciario Tardío de las Montañas Rocallosas en los E.U.A (Walter, 1972). Es en estas fuentes hidrotermales en donde se encuentra una vasta y variada microflora (Brooks, 1981), como lo son las bacterias y algas verde-azules que son particularmente comunes en estos lugares y ocurren en distintos microambientes, dependiendo del pH, temperatura y factores nutricionales (Brooks, 1981). Se han aislado microorganismos filamentosos, esferoidales y en forma de bacilos, los cuales ocurren en este lugar, en aguas con temperaturas cercanas al punto de ebullición (Brooks, 1981). Este tipo de microorganismos hipertermofílicos habitan en lugares levemente alcalinos (pH 7.8 a 8.9) en fuentes hidrotermales alrededor del mundo. Se han hecho estudios moleculares y de aislamiento de los microorganismos que se presentan en estos ecosistemas, incluyendo ambientes con altos o bajos niveles de sulfuros (Blank *et al.*, 2002). Se sabe que los sistemas hidrotermales que se encuentran en Japón, Kamchatka y el Parque Nacional Yellowstone, E.U.A., están dominados por organismos que pertenecen al orden de los *Aquificales* (Blank *et al.*, 2002).

Las muestras de tapetes microbianos de las fuentes hidrotermales que se utilizaron para este estudio fueron proporcionadas por la Dra. Linda Jahnke (Exobiology Branch, NASA-Ames Research Center, California) de una localidad

de Yellowstone Wyoming, E.U.A.), en donde se encuentran tapetes microbianos dominados por *Phormidium* y *Calothrix sinter*. Estos microorganismos, que fueron reportados por Walter *et al.*, (1972), viven en estructuras tipo conophyton, están formadas por algas verde-azules y crecen a temperaturas de alrededor de los 40 a 45° C (Domel y Brock, 1977).

Punta Los Morrillos, Cabo Rojo (Puerto Rico).

El área de donde se extrajeron las muestras de TM's de Puerto Rico está localizada al suroeste de la costa de Puerto Rico, en Punta Los Morrillos. Ésta área es conocida por la presencia de Las Salinas de Cabo Rojo (Casillas-Martinez *et al.*, 2005; Cantrell *et al.*, 2006; Chacon *et al.*, 2006; Cantrell *et al.*, 2007) y se caracteriza por una alta irradiación solar (46 moles de fotones m⁻² d⁻¹), una baja precipitación pluvial, la cual varía dependiendo de la época del año, con un periodo seco (media de 51 mm) de Abril a Noviembre y una corta estación de lluvia (media de 177 mm) de Diciembre a Marzo (Cantrell *et al.*, 2006). La salinidad varía de 150 a 265 ‰ y 40 a 150 ‰ durante los periodos seco y húmedo, respectivamente (Casillas-Martinez *et al.*, 2005; Cantrell *et al.*, 2006). Las salinas están compuestas por un estuario rodeado de mangles (Cantrell *et al.*, 2006, 2007) en donde los TM's naturales que se encuentran en este lugar son alimentados por una entrada de agua de mar a la bahía. Esta bahía también es la entrada a una serie de fosas de evaporación artificiales en donde viven otros TM's (Cantrell *et al.*, 2006, 2007). La línea de costa está

compuesta de carbonatos y granos de cuarzo, los cuales son principalmente derivados de la erosión de piedra caliza y de conchas de organismos marinos (Chacon *et al.*, 2006). Cabo Rojo está caracterizado por grandes cantidades de coral no consolidado y abundantes fragmentos biogénicos de origen intermareal (Chacon *et al.*, 2006). Muestras discretas de estos estromatolitos fueron facilitadas por el Dr. Pieter T. Visscher (University of Connecticut, Department of Marine Sciences, Groton) para la realización del presente trabajo de tesis.

Highborne Cay, Bahamas.

Los estromatolitos modernos también pueden formarse en condiciones de mar abierto con la salinidad normal del agua de mar. Fue en *Schooner Cays*, al este de *Exuma Sound*, en Bahamas, donde se localizó este tipo de estromatolitos a principios de la década de los 80's (Dravis, 1983). Desde entonces, se han encontrado en diferentes localidades a través de los *Exuma Cays*, en la margen occidental de *Exuma Sound* (Dill *et al.*, 1986; Reid y Browne, 1991; Reid *et al.*, 1995, 1999). Estos estromatolitos, típicamente tienen forma de domos, con un rango en altura que va de varios centímetros a más de 2 metros (Visscher *et al.*, 1998). Se ha reportado que estos estromatolitos presentan estructuras laminadas bien formadas, principalmente de arena de carbonato de grano fino (125 a 250 μm ; Visscher *et al.*, 1998), las cuales presentan transiciones graduales a trombolitos no laminados (Feldmann, 1995; Reid *et al.*, 1995, 1999; Golubic y Browne, 1996; Macintyre *et al.*, 1996). Estas

laminaciones en los estromatolitos de *Exuma* reflejan episodios periódicos de litificación, los cuales se pueden observar seccionándolos longitudinalmente como capas cementadas de 0.5 a 3 mm de grosor (Visscher *et al.*, 1998). Estas estructuras litificadas laminadas típicamente contienen la comunidad microbiana de cianobacterias denominada *Schizothrix sp.*, la cual se localiza en la capa litificada más superficial (0.5 a 1 mm; Visscher *et al.*, 1998, 1999, 2000, 2002, 2005). Bajo esta capa (la cual es de algunos milímetros de grosor) se encuentra otra capa de textura suave (no litificada) que contiene menor biomasa. Enseguida se encuentra otra capa litificada, la cual es de varios milímetros de grosor y está asociada con la mayor parte de la biomasa microbiana. Después de esta capa, se alternan capas suaves y duras (Visscher *et al.*, 1999).

Muestras discretas de estos estromatolitos fueron facilitadas por el Dr. Pieter T. Visscher (University of Connecticut, Department of Marine Sciences, Groton) para la realización del presente trabajo de tesis, las cuales fueron colectadas de *Higborne Cay*, Bahamas en donde los estromatolitos están expuestos a las condiciones de mar abierto de *Exuma Sound* (Visscher *et al.*, 1998). *Higborne Cay* está localizado al norte de *Exuma Cays* y está rodeado al oeste por el archipiélago de las Bahamas (*Great Bahama Bank*), en donde la profundidad del agua es menor de 10 m (Visscher *et al.*, 1998). Por el lado oeste, *Higborne Cay* está rodeado por un arrecife que se encuentra de 1 a 2 km de distancia y alcanza los 40 m de profundidad. Debido a su cercanía, varias de las características de los estromatolitos que se encuentran en esta localidad

son similares a las que se presentan en la comunidades microbianas de Puerto Rico, comentadas en anteriormente.

METODOLOGÍA

Obtención de muestras

Debido a las diferentes áreas de estudio consideradas en este trabajo, se describe a continuación la toma de muestras por sitio de estudio, número de muestras y una breve descripción del área, cada una de las cuales están marcadas con un código que se presenta en la Tabla II. De aquí en adelante se incluirá en el texto, tablas y figuras los códigos asignados en la Tabla II.

Guerrero Negro y Laguna Ojo de Liebre

Se seleccionó la fosa de evaporación número 5 de la Salina de Guerrero Negro para la toma de 3 núcleos (Figura 3), ya que es en este lugar en donde se encuentran los TM's mejor desarrollados. También, se tomaron otros 3 núcleos de los canales de marea de la Laguna Ojo de Liebre, los cuales están cubiertos por tapetes microbianos dominados por *Lyngbya* sp. En la parte sur de la Salina de Guerrero Negro, en los denominados salitrales (Figura 3), se recolectaron 2 núcleos adicionales de tapetes microbianos similares a los de la fosa de evaporación número 5, los cuales también se encuentran bien

desarrollados. Adicionalmente se recolectaron 3 núcleos de sedimento de las fosas de evaporación 1 a 4 y 6 a 8 con el fin de analizar el sedimento superficial (primer milímetro) de estas fosas.

Tabla II. Descripción de las muestras recolectadas en las diferentes áreas de estudio. Para facilitar su identificación, se le asignó un código a cada muestra basado en su localización y características. La primera parte del código se refiere al lugar en donde se tomó la muestra. La segunda parte del código identifica si la muestra es sedimento (S) o tapete microbiano (TM). Para el caso exclusivo de las fosas de evaporación hay una tercera parte en el código que se refiere al número de fosa en donde se tomó la muestra (e.g. F1 se refiere a la Fosa 1).

Nombre de la muestra	Código	Número de muestras	Descripción de la zona de estudio
Laguna Ojo de Liebre	LOL-S	9	Sedimento de una laguna costera hipersalina óxica
Fosa 1	GN-S-F1	3	Sedimento hipersalino similar al presente en Laguna Ojo de Liebre
Fosa 2	GN-S-F2	3	Sedimento hipersalino
Fosa 3	GN-S-F3	3	Sedimento hipersalino
Fosa 4	GN-S-F4	18	Sedimento hipersalino con tapete microbiano incipiente y mal formado
Fosa 6	GN-S-F6	15	Sedimento hipersalino con tapete microbiano incipiente y mal formado
Fosa 7	GN-S-F7	1	Sedimento hipersalino
Fosa 8	GN-S-F8	1	Sedimento hipersalino
Suelo	SUELO-S	4	Sedimento de dunas de arena de los diques de Guerrero Negro
Fosa 5	GN-TM-F5	15	Tapete microbiano hipersalino bien formado y laminado
Lyngbya	LYN-TM	3	Tapete microbiano hipersalino dominado por <i>Lyngbya sp.</i> presente en canales de marea de Laguna Ojo de Liebre
Salitral	SA-TM	9	Tapete microbiano hipersalino presente en el salitral en Guerrero Negro
Laguna Figueroa	LF-TM	40	Tapete microbiano hipersalino presente en Laguna Figueroa
Yellowstone	YELL-TM	5	Tapete microbiano hidrotermal de Yellowstone, Wayoming, EUA.
Puerto Rico	PR-TM	1	Tapete microbiano hipersalino de Puerto Rico
Bahamas	BAH-TM	2	Tapete microbiano hipersalino de Bahamas
Estromatolito fósil	ESTR	26	Estromatolitos fósiles del Precámbrico colectados en Caborca, Sonora.

Las muestras de TM's se recolectaron en Septiembre 2007 y se obtuvieron por medio de buceo con tubos de plástico de PVC de 7.5 cm de diámetro interior. La longitud del núcleo fue de 40 a 50 mm, con una estratificación definida de acuerdo a los diferentes tipos de microorganismos que se desarrollan en cada estrato. Los núcleos así obtenidos fueron cortados cada 0.2 a 0.5 cm con la ayuda de un cuchillo y/o una cuchara de plástico y un pistón hidráulico. Una vez cortadas, las muestras fueron colocadas en tubos de centrífuga de plástico de 50 mL de capacidad, selladas con cinta de aislar y congeladas a -20 °C hasta su análisis posterior en el laboratorio.

Las muestras de Laguna Ojo de Liebre son muestras discretas de sedimento superficial recolectadas en las estaciones mostradas en la Figura 5. Las muestras localizadas a <5 m de profundidad fueron recolectadas por un buzo, mientras que las muestras más profundas (>5 m) fueron recolectadas con una draga Van Veen. En todos los casos las muestras fueron tomadas de los primeros 2 cm del sedimento. Una vez recolectadas, las muestras fueron congeladas y transportadas hasta el laboratorio para su análisis. Una descripción más detallada de las técnicas de muestreo y preservación de las muestras puede encontrarse en Macias-Zamora *et al.* (2008).

Laguna Figueroa

Estas muestras se obtuvieron el 24 de abril del 2007 sin necesidad de buceo, debido a que los tapetes se encuentran emergidos y sólo en marea alta es cuando se encuentran sumergidos. Se recolectaron tres núcleos cortos de 5 cm de longitud con tubos de acrílico, los cuales fueron cortados en secciones de aproximadamente 0.2 cm de grosor con la ayuda de un hilo de nylon para obtener una mayor resolución. Una vez seccionadas, las muestras fueron transportadas y almacenadas como se describió anteriormente para Guerrero Negro.

Yellowstone, Puerto Rico y Bahamas

Las muestras discretas de Yellowstone, fueron recolectadas y liofilizadas por la Dra. Linda Jahnke, y las muestras de Puerto Rico y Bahamas por el Dr. Pieter T. Visscher, las cuales fueron trasladadas hasta el Laboratorio de Geoquímica de Sedimentos del Instituto de Investigaciones Oceanológicas de la U.A.B.C. en Ensenada B.C., México, para su análisis.

Caborca, Sonora

En mayo del 2008, se recolectaron las muestras de estromatolitos fósiles del Precámbrico de Sonora en el afloramiento del Cerro de La Milla (Figura 7).

Se utilizó martillo y cincel para desprender de la roca sólida las estructuras estromatolíticas (Figura 8). Una vez extraídas, las muestras de rocas se trasladaron al laboratorio de Separación de Minerales del Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (CICESE), para ser cortadas en secciones cada vez más pequeñas (Figura 9) mediante un disco con filo de diamante. Las instalaciones fueron facilitadas por los técnicos asociados Víctor Pérez Arroyos y Gabriel Rendón Márquez, del Departamento de Geología de la División de Ciencias de la Tierra del CICESE. Después de obtenidas, cada una de las submuestras ($\sim 1 \text{ cm}^3$) “frescas”, fueron trituradas utilizando un martillo (previamente limpiado y cubierto con una capa de plástico para evitar la contaminación de las muestras por metales). Una vez trituradas, las muestras fueron enviadas a la Universidad de Santiago de Compostela (España) en donde el Dr. Xosé Luis Otero Pérez se encargó de su análisis por ICP-MS. Las concentraciones obtenidas a partir de las muestras de estromatolitos serán referidas de aquí en adelante en relación a su “profundidad”, aunque en un sentido estricto debería ser “distancia”, ya que no fue posible determinar la dirección real hacia la cual crecieron los estromatolitos.

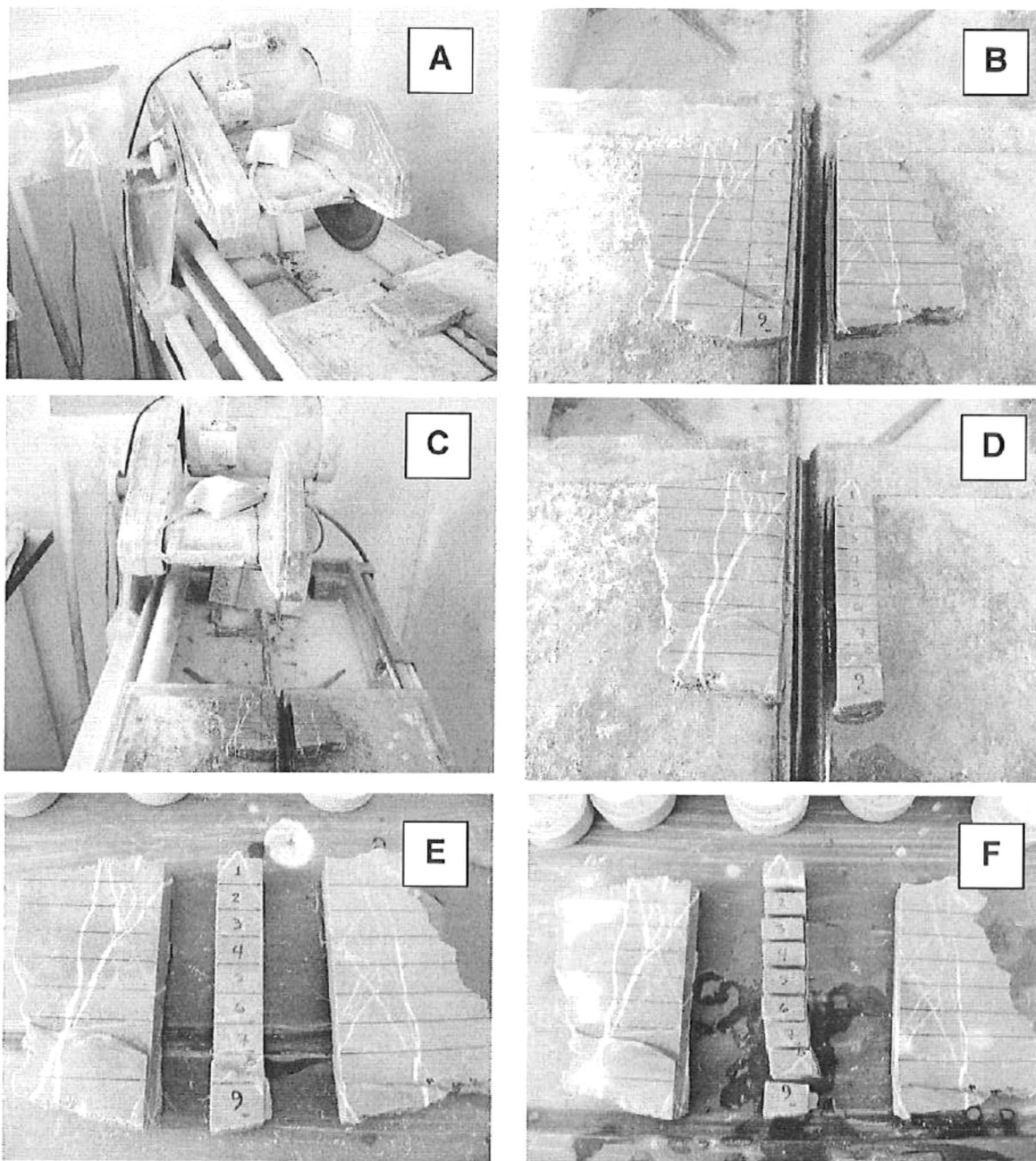


Figura 9. Secuencia del seccionado de las muestras de rocas estromatolíticas del Precámbrico de Sonora. (A) se aprecia la maquina cortadora con el disco de filo de diamante. (B) y (C) primer corte longitudinal de la roca; las líneas y los números fueron marcados previamente con un plumón. (D) y (E) separación de la columna central de la roca estromatolítica. (F) serie de submuestras de aproximadamente 1 cm^3 de volumen.

Preparación del material

Todo el material utilizado para los análisis de metales traza fue lavado con jabón libre de fosfatos, enjuagado tres veces con agua destilada y mantenido durante 72 h en una solución de HCl al 5%. Posteriormente el material se enjuagó tres veces con agua desionizada y se dejó secar a temperatura ambiente en el laboratorio. De esta forma se aseguró que el material estuviera libre de metales traza. Todos los reactivos que se utilizaron fueron grado reactivo o superior.

Previo al análisis de las muestras de estromatolitos fósiles de Caborca por ICP-MS, se llevó a cabo un análisis de estas muestras mediante la utilización de un microscopio electrónico de barrido modelo JEOL JSM-35c, el cual fue facilitado por el Tec. Luis Gradilla (Departamento de Geología de la División de Ciencias de la Tierra del CICESE), el cual se encuentra equipado con varios detectores: un detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image), y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) que permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis e imágenes de distribución de elementos en superficies pulidas. Este último detector (EDS) fue el que se utilizó para observar una porción de la

superficie de una de las muestras de estromatolitos para buscar los elementos considerados como enriquecidos (Mo y V). Para poder utilizar el microscopio electrónico de barrido, fue necesario pulir a grado “espejo” una de las muestras cortadas de la manera descrita anteriormente. Para obtener el pulido espejo fue necesario primero limar la superficie de las muestras con una máquina provista de un disco al cual se le agrega un abrasivo y agua destilada. Este proceso limó las mayores asperezas de la submuestra del estromatolito (Figura 10 A). Una vez limada la mayoría de las asperezas, se procedió a pulir de manera más fina una de las superficies de la roca con un instrumento especial llamado Petropol marca Buehler®, al cual se le adhieren unos discos con tela adhesiva Texmet® (Figura 10 B). A esta tela se le agregó un poco de pasta de diamante color anaranjado marca Amplex®, la cual hace que al girar el aparato la tela que se encuentra adherida al disco rotatorio funcione como una pulidora fina. Con este último pulimiento se logró que la muestra de roca alcanzara el grado espejo (Figura 10 C). Una vez obtenido el pulido espejo, la muestra se trasladó al Laboratorio de Microscopia de Barrido Electrónico del CICESE, en donde la superficie pulida de la muestra se bañó con una capa de carbón dentro de una cámara al vacío (Figura 10 D). Esta capa de carbón permite el flujo de electrones sobre la superficie de la muestra y facilita la observación de la misma por el microscopio electrónico. Una vez completada la preparación de la muestra, se analizaron algunas regiones de la muestra con el microscopio electrónico de barrido a manera de un análisis preliminar de los elementos que conforman la muestra (Figura 10 E).

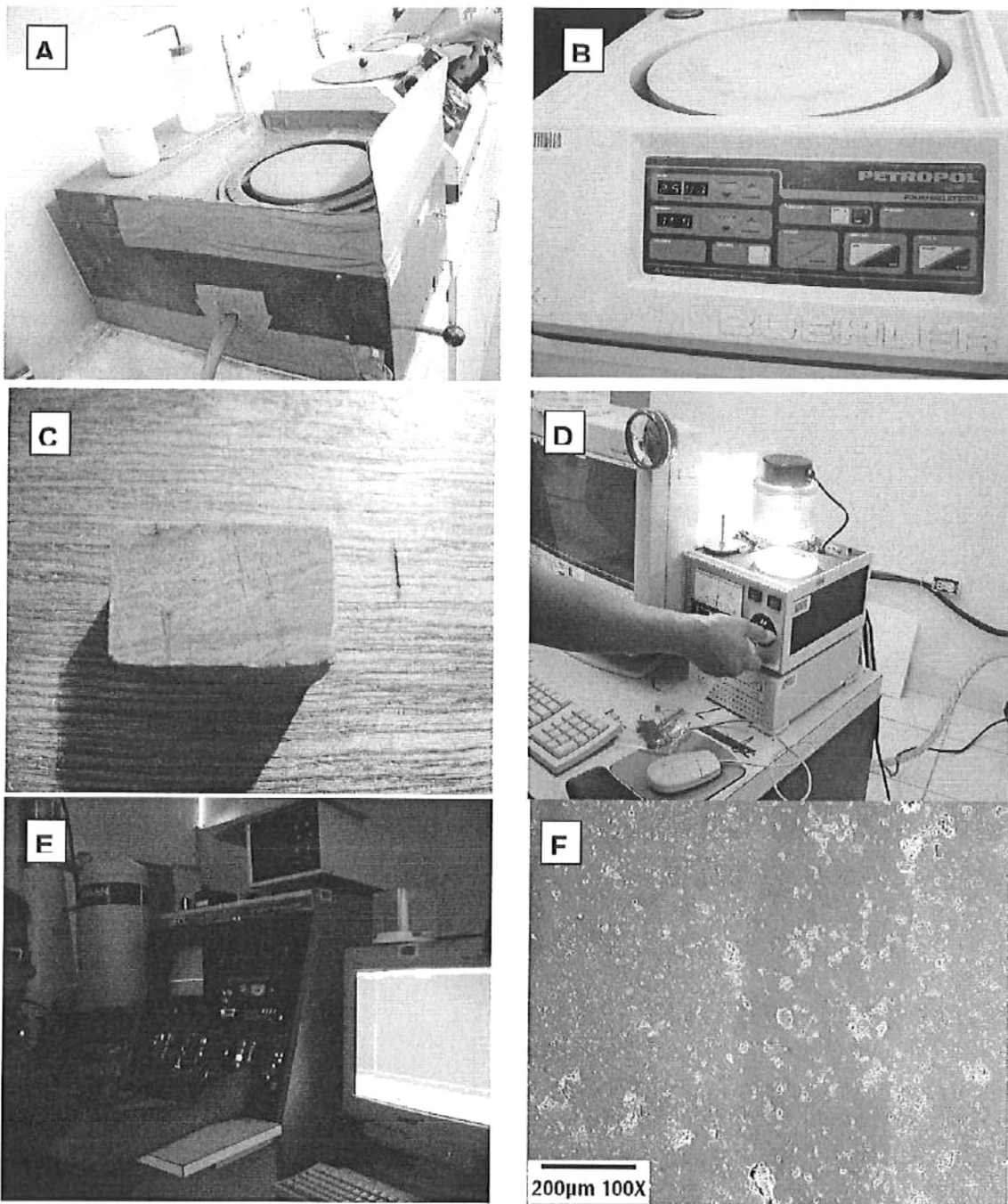


Figura 10. Proceso de preparación y análisis de muestras de estromatolito fósil para microscopía electrónica de barrido. La secuencia de imágenes está descrita en el texto.

Digestión total de sedimentos

La manera en que se procedió para la extracción total de metales traza fue de acuerdo al método reportado por Carignan y Tessier (1988), el cual consiste en la digestión ácida de aproximadamente 0.5 g peso seco de muestra en vasos de Teflón® de 150 mL, tapados con un vidrio de reloj del mismo material. Las muestras fueron puestas a reflujo durante 30 minutos en 15 mL de HNO₃ concentrado a 150 °C en una plancha de calentamiento. Posteriormente se evaporó el HNO₃ a sequedad y se dejó reposar cada muestra por aproximadamente 30 minutos hasta que adquiriera la temperatura ambiente. Al término de esto, se agregaron 4.0 mL de ácido perclórico (HClO₄) concentrado. Las muestras nuevamente se colocaron en reflujo a 150 °C en una plancha de calentamiento durante 30 minutos, después de los cuales se agregaron 10 mL de ácido fluorhídrico (HF) concentrado. Posteriormente, cada muestra se evaporó a sequedad y, una vez que los ácidos se evaporaron, se enfriaron las muestras hasta temperatura ambiente. Finalmente, la muestra se redisolvió en una solución de HCl al 5% con la que se aforó hasta un volumen final de 25 mL.

Determinación de la concentración de metales traza

Las concentraciones de Al, Fe, Cd y Zn en las muestras de sedimentos y TM's se midieron con un espectrofotómetro de absorción atómica con flama (AAF) marca Varian modelo SpectraAA 220 Fast Sequential. Las

concentraciones de Mo y V, debido a que generalmente se encuentran por debajo del límite de detección de la AAF, fueron determinadas con un espectrofotómetro de absorción atómica con horno de grafito (AAHG) marca Varian modelo SpectraAA 850 Fast Sequential. Para el caso especial de las muestras de estromatolitos fósiles del Precámbrico, las cuales presentaron una matriz compleja y difícil de analizar por AAHG, los metales (Fe, Zn, Ca, Al, Cd, Mo y V) se midieron por medio de ICP-MS. El límite de detección fue definido como tres veces la desviación estándar de 10 blancos empleados en el procedimiento (Tabla III). El porcentaje de recuperación (Tabla IV) se midió a partir del estándar certificado de referencia de metales traza (MESS-3) en sedimentos marinos del *Beaufort Sea* (*National Research Council of Canada*).

Tabla III. Límite de detección para cada uno de los elementos medidos en este estudio. Todas las concentraciones están expresadas sobre la base de peso seco.

Elemento	Límite de detección (mg L ⁻¹)	Desviación estándar (mg L ⁻¹)
Zn	0.036	0.028
Fe	0.10	0.03
Al	1.02	0.01
Cd	0.0426	0.0011
Mo	0.433	0.004
V	2.122	0.004
Ca	0.205	0.041

Tabla IV. Porcentaje de recuperación para cada uno de los elementos medidos en este estudio, basados en el estándar certificado de referencia MESS-3. Todas las concentraciones están expresadas sobre la base de peso seco.

Elemento	Concentración medida	n	Concentración certificada	Porcentaje de recuperación (%)
Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	143 \pm 6	8	159 \pm 8	90 \pm 4
Fe (%)	4.13 \pm 0.11	8	4.34 \pm 0.11	95 \pm 4
Al (%)	8.13 \pm 0.30	8	8.59 \pm 0.23	95 \pm 5
Cd ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0.22 \pm 0.1	8	0.24 \pm 0.1	94 \pm 5
Mo ($\mu\text{g g}^{-1}$)	2.70 \pm 0.02	8	2.78 \pm 0.07	97 \pm 26
V ($\mu\text{g g}^{-1}$)	212 \pm 15	8	243 \pm 10	87 \pm 6
Ca (%)	1.32 \pm 0.16	8	1.47 \pm 0.06	90 \pm 11

El nivel de metales totales se puede encontrar sujeto a una elevada variabilidad debido a cambios en el tamaño de grano y a la composición mineralógica de los sedimentos, ocasionada por cambios en las tasas de aporte. Esta variación puede ser corregida empleando un agente normalizador (e.g., Al, Li, Sc, Cs, Rb, Y; Kersten y Smedes, 2002). Uno de los más utilizados es el Al (Morford y Emerson, 1999; Lin *et al.*, 2002; Van Der Weijden, 2002), el cual es poco reactivo en ambientes sedimentarios, por lo que sus niveles no cambiarán con las reacciones geoquímicas y, por lo tanto, presentará una escasa movilidad durante los procesos de intemperización. Al realizar la normalización con Al, se supone que el nivel de un metal varía en función de la mineralogía de la muestra, pero siempre en proporción constante con el nivel del Al. Una vez realizada la normalización con Al (Me/Al), en las muestras de

TM's y sedimentos, se puede comparar la relación obtenida con las mismas razones calculadas a partir de los valores promedio para Al y metales de rocas sedimentarias arcillosas de la corteza terrestre reportados en la literatura (e.g., Turekian y Wedepohl, 1961; Li y Schoonmaker, 2003). Una manera de establecer la posible presencia de anomalías (enriquecimiento o empobrecimiento) en las concentraciones de los metales totales, es a través del llamado factor de enriquecimiento (Ψ_{Me}). Este factor está definido como la razón de la concentración de un elemento dado y el elemento normalizador en la muestra dividido por la misma razón en el material de referencia.

$$\Psi_{Me} = \frac{(Me/Al)_{muestra}}{(Me/Al)_{referencia}} \quad (1)$$

En donde $(Me/Al)_{muestra}$ es la razón de la concentración del metal (Me) normalizada con la concentración de Al de la muestra, y $(Me/Al)_{referencia}$ es la razón de la concentración del material de referencia normalizada con la concentración de Al del material de referencia. Cabe aclarar que para $(Me/Al)_{referencia}$ generalmente se recomienda utilizar valores de sedimentos "normales" (definidos como los depositados en aguas óxicas del fondo; Raiswell y Berner, 1985) cercanos a la zona de estudio. La razón de esta recomendación es para que de esta forma se evite en buena parte la influencia en la medición del factor de transporte de sedimento (Raiswell y Berner, 1985). En este trabajo se utilizarán los valores promedio de $(Me/Al)_{referencia}$ reportados por Li y

Schoonmaker (2003) y por Turekian y Wedepohl (1961) para arcillas de la corteza terrestre y también los valores de Me/Al de sedimentos normales cercanos a las diferentes zonas de estudio.

Compensación por dilución provocada por la presencia de carbonatos

Con el objetivo de compensar las concentraciones totales de los metales traza por los posibles efectos de dilución provocados por los carbonatos, se determinó la concentración de calcio (Ca) en cada una de las extracciones totales de sedimentos y tapetes microbianos (incluido el estromatolito fósil). Se supuso que todo el Ca se encontraba en forma de CaCO_3 , lo que significó que 0.06 a 75 % del peso seco de las muestras se debió a la presencia de CaCO_3 . Sin embargo, en promedio se encontró que las muestras representaban alrededor del 20 % en peso de CaCO_3 .

RESULTADOS

Características de los tapetes microbianos (TM's) y sedimentos.

El grosor de los TM's de la fosa de evaporación no. 5 de la Salina de Guerrero Negro (GN-TM-F5) fue, en promedio, 5 cm, con estratificaciones claramente marcadas y colores que separan a los diferentes grupos de microorganismos que viven en cada estrato (Figura 11). Estos estratos

corresponden a los siguientes grupos de microorganismos: (a) cianobacterias, (b) bacterias aeróbicas organoheterótrofas, (c) bacterias fototróficas anoxigénicas (púrpuras y verdes), (d) bacterias quimiolitotróficas (incolores), y (e) bacterias disimilatorias reductoras de sulfato y azufre (anaeróbicas organoheterotróficas). Estos grupos de microorganismos metabólicamente diferentes, se presentan con coloraciones características, en donde los nichos (a) y (b) tienen coloración verde, los nichos (c) y (d) coloración rosa y el nicho (e) presenta una coloración negra (Casillas-Martínez *et al.*, 2005).

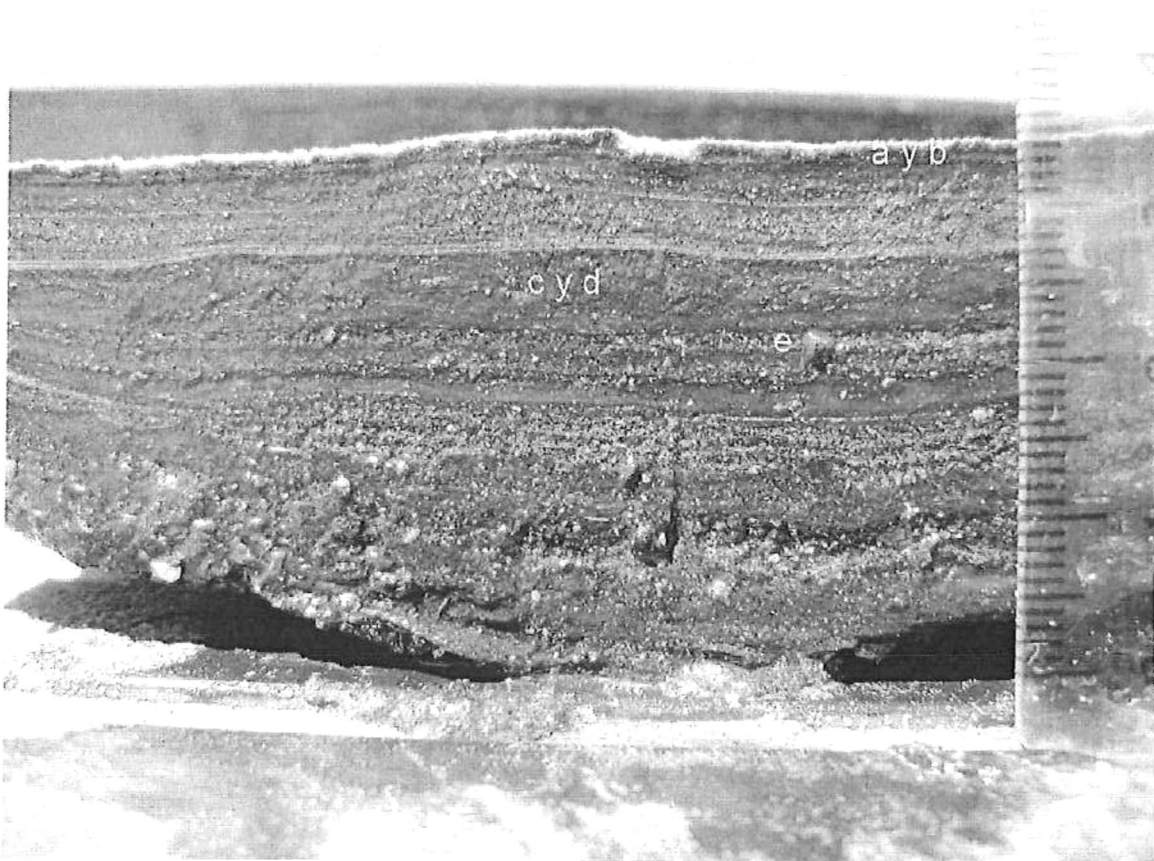


Figura 11. Tapete microbiano de Guerrero Negro, en el cual se observan los diferentes estratos que conforman a los diversos grupos de microorganismos que integran este consorcio. Los grupos y colores asociados a algunas de las capas se explican en el texto.

En cuanto a los sedimentos de las fosas de evaporación, la inspección visual de los núcleos reveló una fracción importante de material de grano fino sin presencia aparente de organismos macrobentónicos. Lo anterior sugiere la ausencia de procesos de bioturbación importantes en las fosas, a excepción de la Fosa de Evaporación 1 (Figura 3) que presenta características similares a las encontradas en la Estación Laguna Ojo de Liebre, en la cual fue posible encontrar pastos marinos y algunos peces. Para minimizar en lo posible el efecto de bioturbación y posible oxigenación de los sedimentos por las raíces, se trató de recolectar el núcleo de sedimento en una zona libre de pastos marinos.

A diferencia de los sedimentos de las fosas de evaporación, en la Laguna Figueroa se pudo observar como parte del ecosistema la presencia de plantas halófilas entre los tapetes microbianos. Al igual que en la Fosa de Evaporación 1 de Guerrero Negro, al tomar las muestras de TM's se trató de recolectar sedimento que estuviera libre (y lo más alejado posible) de plantas halófilas.

Análisis preliminar de estromatolitos fósiles con microscopio electrónico de barrido

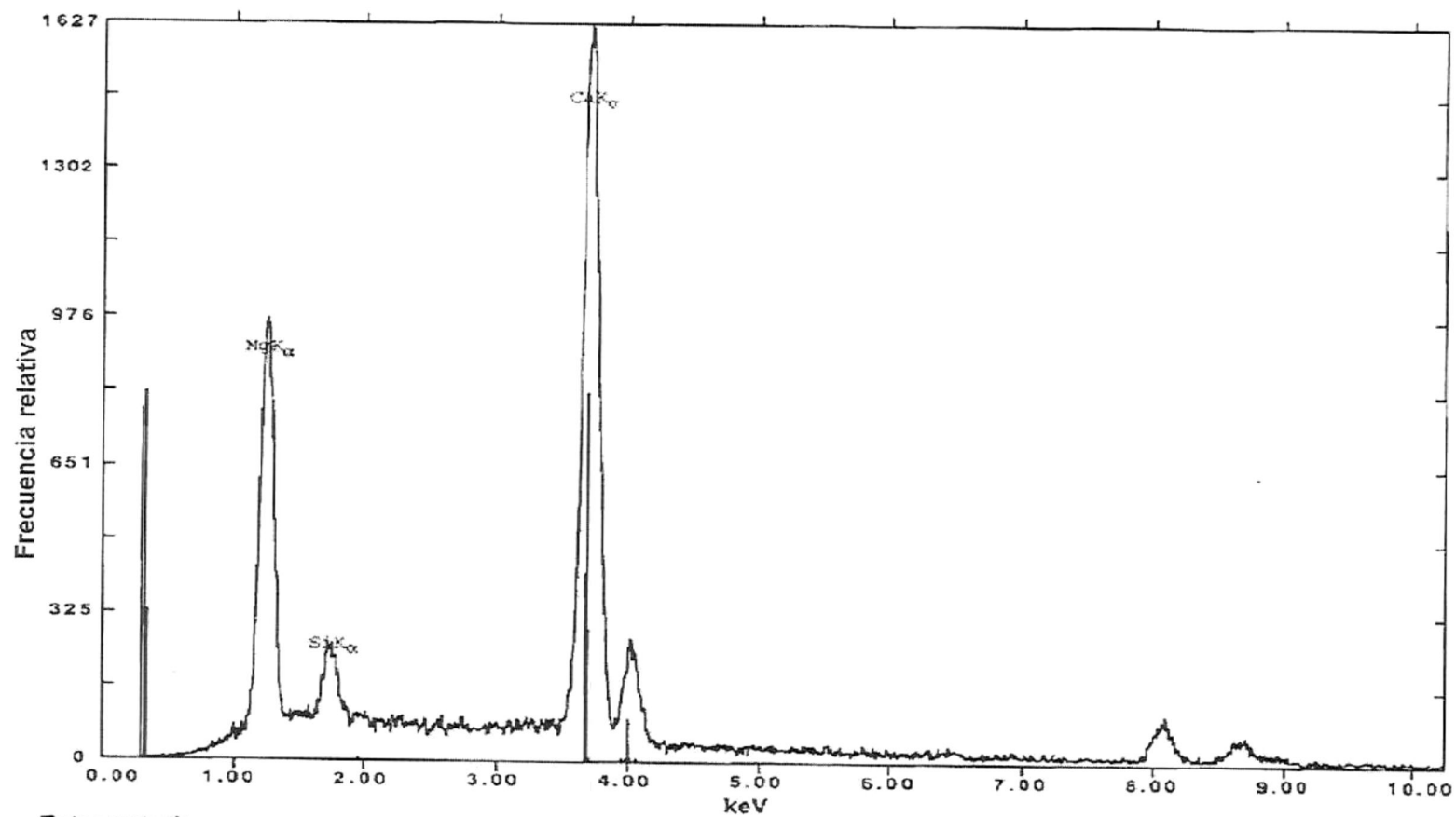
El resultado del análisis preliminar de estromatolitos fósiles por microscopía electrónica de barrido (Figura 12), mostró la presencia de tres máximos principales. El más intenso correspondió al elemento Ca (3.7 keV), el

cual es el predominante en la muestra. El segundo máximo en intensidad correspondió al elemento Mg (1.2 keV) y el tercer máximo al Si (1.75 keV). Estos resultados con el microscopio electrónico de barrido nos indican que estos tres elementos son los principales componentes del estromatolito analizado. Desafortunadamente este método de medición tiene baja resolución, la cual está dada por la cantidad del elemento predominante en la muestra (en este caso el Ca) y solo puede medir elementos que estén por arriba del 1% con respecto al elemento predominante. Debido a esta razón únicamente se pudieron detectar los elementos Ca, Mg y Si, los cuales tienen porcentajes de abundancia del 56, 33 y 11%, respectivamente. En la Figura 10F, es posible ver bandas o estratos de composición elemental diferente. A la banda más oscura que atraviesa de manera vertical aproximadamente a la mitad de la fotografía, se le atribuye el elemento Si, mientras que a las bandas menos oscuras que se encuentran paralelas a ambos lados de la banda oscura central se les asocia el elemento Ca. La presencia de este tipo de bandas es típica en estromatolitos debido a que las cianobacterias que los constituyen atrapan y sujetan partículas de sedimento que se encuentran en suspensión (SiO_2 y CaCO_3), además de precipitar carbonato de calcio (CaCO_3), lo que permite la acreción del estromatolito y dispone a estos minerales en una secuencia de láminas o bandas arregladas de manera radial.

Debido a la baja resolución del microscopio electrónico de barrido y a problemas producidos durante la medición por espectrofotometría de absorción

atómica por la compleja matriz de las muestras de estromatolitos fósiles, fue necesario enviar estas muestras a la Universidad de Santiago de Compostela en España para su análisis por ICP-MS, técnica que minimiza las interferencias ocasionadas por la matriz de la muestra.

Figura 12. Espectrograma de la composición elemental determinada por microscopía electrónica de barrido de una de las muestras de estromatolito fósil del Precámbrico recolectado en Caborca, Sonora. Los picos en la gráfica representan la emisión de rayos X generados por los elementos de la muestra de estromatolito.

**Estromatolito**

MEB Geologia CICESE

Analyst: Jacob Valdivieso keV 15.00 Current: 0.50 Live Time: 100.00 eV/Channel= 10.00

Detector Resolution: 149.00 eV Take-off angle= 27.00

Markers for Ca, 20

Fe en tapetes microbianos y sedimentos (Fe_{Total} y Fe/Al)

En esta sección se comenzará con la descripción de los resultados correspondientes a las concentraciones de Fe, debido a que este elemento puede controlar la distribución de otros metales traza presentes en menor concentración, dada la abundancia, reactividad y comportamiento redox del Fe, tanto en los tapetes como en los sedimentos. Posteriormente se presentarán los resultados correspondientes a los otros metales estudiados (*i.e.*, Zn, Cd, Mo y V). Cabe recordar que para algunas de las áreas de estudio (*e.g.*, GN-S-F7, GN-S-F8 y PR-TM) solo se contó con una muestra discreta, que representa los valores únicos comentados en el texto y/o mostrados en las tablas, mientras que las estaciones LOL-S, GN-S-F1, GN-S-F2, GN-S-F3, GN-S-F7 y GN-S-F8 representan muestras superficiales de sedimentos recolectadas del primer centímetro de profundidad.

Los perfiles de Fe_{Total} (Figura 13) para las muestras ESTR, GN-S-F4, GN-S-F6 y, hasta cierto punto, GN-TM-F5, muestran concentraciones relativamente uniformes con la profundidad, con valores promedio de 54 ± 4 , 161 ± 20 , 152 ± 31 y $88 \pm 32 \mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente (Tablas Va y Vb). Para el caso de los perfiles de SA-TM y LF-TM (Figura 13), las concentraciones de Fe_{Total} se incrementan gradualmente con la profundidad, hasta alcanzar valores máximos en las partes más profundas del sedimento. En el primer caso, los valores cambian de 27 a $280 \mu\text{mol g}^{-1}$, mientras que para LF-TM los valores se

incrementaron de 24 a 688 $\mu\text{mol g}^{-1}$. Una vez normalizados con Al (Figura 13), se observó poco cambio para los perfiles de ESTR, GN-S-F4 y GN-TM-F5, con valores promedio relativamente constantes de 0.63 ± 0.15 , 0.24 ± 0.04 y 0.35 ± 0.07 , respectivamente (Tablas Va y Vb). Sin embargo, los perfiles de GN-S-F6, SA-TM y LF-TM (Figura 13) cambiaron substancialmente su forma una vez que fueron normalizados con Al, sugiriendo que las tasas de aporte de partículas a los sedimentos y tapetes ha cambiado con el tiempo, o que el tamaño de las partículas está influyendo en la distribución del Fe. En el caso de GN-S-F6 (Figura 13c), las razones molares Fe/Al decrecieron gradualmente con la profundidad, pasando de 0.30 en la superficie a 0.039 en la parte más profunda del núcleo. Para el caso de SA-TM y LF-TM, la normalización de sus concentraciones totales de Fe con Al produjo la aparición de máximos que no existían anteriormente, con SA-TM ahora mostrando un máximo subsuperficial de 0.54 a los 2.5 cm de profundidad (Figura 13d) y LF-TM un máximo subsuperficial de 0.71 relativamente cercano a la superficie (0.35 cm; Figura 13e).

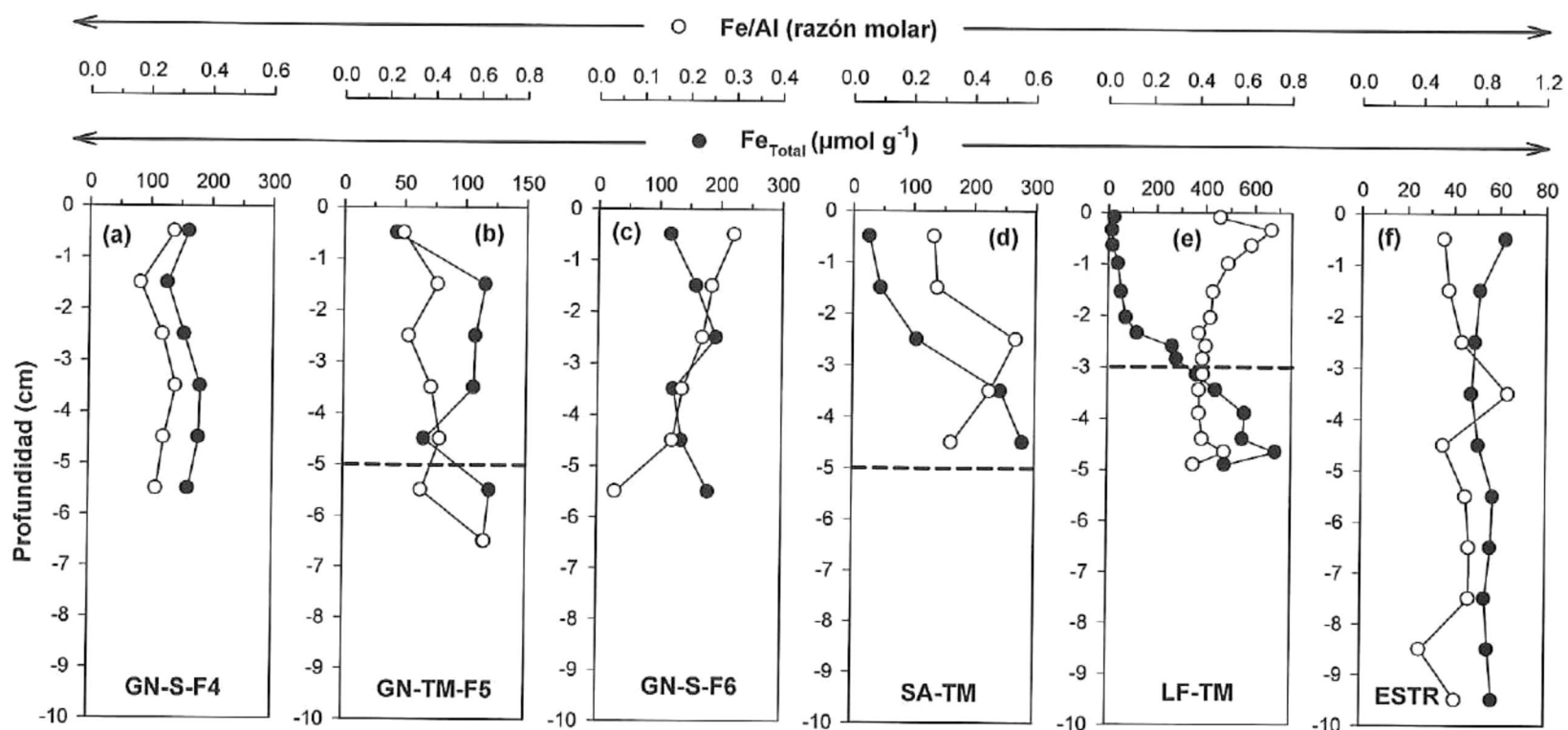


Figura 13. Perfiles de hierro total (Fe_{Total}) y razón molar Fe/Al de sedimento de fosas de evaporación (GN-S-F4, GN-S-F6), tapetes microbianos (GN-TM-F5, SA-TM y LF-TM) y estromatolito fósil (ESTR). Las líneas discontinuas representan la interfase tapete microbiano-sedimento. Cada perfil representa el promedio de tres núcleos, excepto para ESTR, que representa el promedio de dos núcleos únicamente.

Tabla Va. Valores promedio (\pm una desviación estándar), desviación estándar relativa (DER en porcentaje), máximos y mínimos de la fracción total (Fe_{Total}), de la fracción Fe_{Total} normalizada con Al_{Total} (Fe/Al) y del factor de enriquecimiento de Fe (Ψ_{Fe}) de las muestras de sedimento LOL-S, GN-S-F1, GN-S-F2, GN-S-F3, GN-S-F4, GN-S-F6, GN-S-F7 y GN-S-F8 de la zona de Guerrero Negro. Los sitios de estudio que muestran un solo valor ($n = 1$) indican que se tuvo acceso a una sola muestra discreta y, por lo tanto, el valor que se muestra representa una sola medición. Los enriquecimientos están normalizados con los valores promedio de Fe y Al para la corteza terrestre reportados por Li y Schoonmaker (2003).

	LOL-S (sedimento)	GN-S-F1 (sedimento)	GN-S-F2 (sedimento)	GN-S-F3 (sedimento)	GN-S-F4 (sedimento)	GN-S-F6 (sedimento)	GN-S-F7 (sedimento)	GN-S-F8 (sedimento)
Fe_{Total} ($\mu\text{mol g}^{-1}$)								
Promedio	135 \pm 58	164 \pm 6	90 \pm 2	87 \pm 12	161 \pm 20	152 \pm 31	91	80
DER (%)	43	3.6	2.2	14	12	20	-----	-----
Máximo	249	170	92	99	182	193	-----	-----
Mínimo	76	157	89	74	128	118	-----	-----
Fe/Al (razón molar)								
Promedio	0.086 \pm 0.047	0.093 \pm 0.002	0.17 \pm 0.01	0.193 \pm 0.003	0.24 \pm 0.04	0.19 \pm 0.09	0.09	0.07
DER (%)	55	2.2	5.9	1.5	16.7	47	-----	-----
Máximo	0.19	0.094	0.18	0.196	0.28	0.30	-----	-----
Mínimo	0.04	0.090	0.16	0.190	0.17	0.04	-----	-----
Ψ_{Fe} (razón molar)								
Promedio	0.33 \pm 0.18	0.36 \pm 0.01	0.66 \pm 0.04	0.75 \pm 0.01	0.92 \pm 0.16	0.74 \pm 0.34	0.38	0.29
DER (%)	54.5	2.7	6.1	1.3	17.4	50	-----	-----
Máximo	0.7	0.36	0.69	0.75	1.1	1.1	-----	-----
Mínimo	0.1	0.35	0.64	0.73	0.6	0.2	-----	-----
n	9	3	2	3	18	15	1	1

Tabla Vb. Valores promedio (\pm una desviación estándar), desviación estándar relativa (DER en porcentaje), máximos y mínimos de la fracción total (Fe_{Total}) normalizada con Al_{Total} (Fe/Al) y del factor de enriquecimiento de Fe (Ψ_{Fe}) de las muestras de tapetes microbianos de las zonas de estudio GN-TM-F5, SA-TM, LYN-TM, LF-TM, YELL-TM, PR-TM, BAH-TM y del estromatolito fósil (ESTR). Los sitios de estudio que muestran un solo valor ($n = 1$) indican que se tuvo acceso a una sola muestra discreta y, por lo tanto, el valor que se muestra representa una sola medición. Los enriquecimientos están normalizados con los valores promedio de Fe y Al para la corteza terrestre reportados por Li y Schoonmaker (2003).

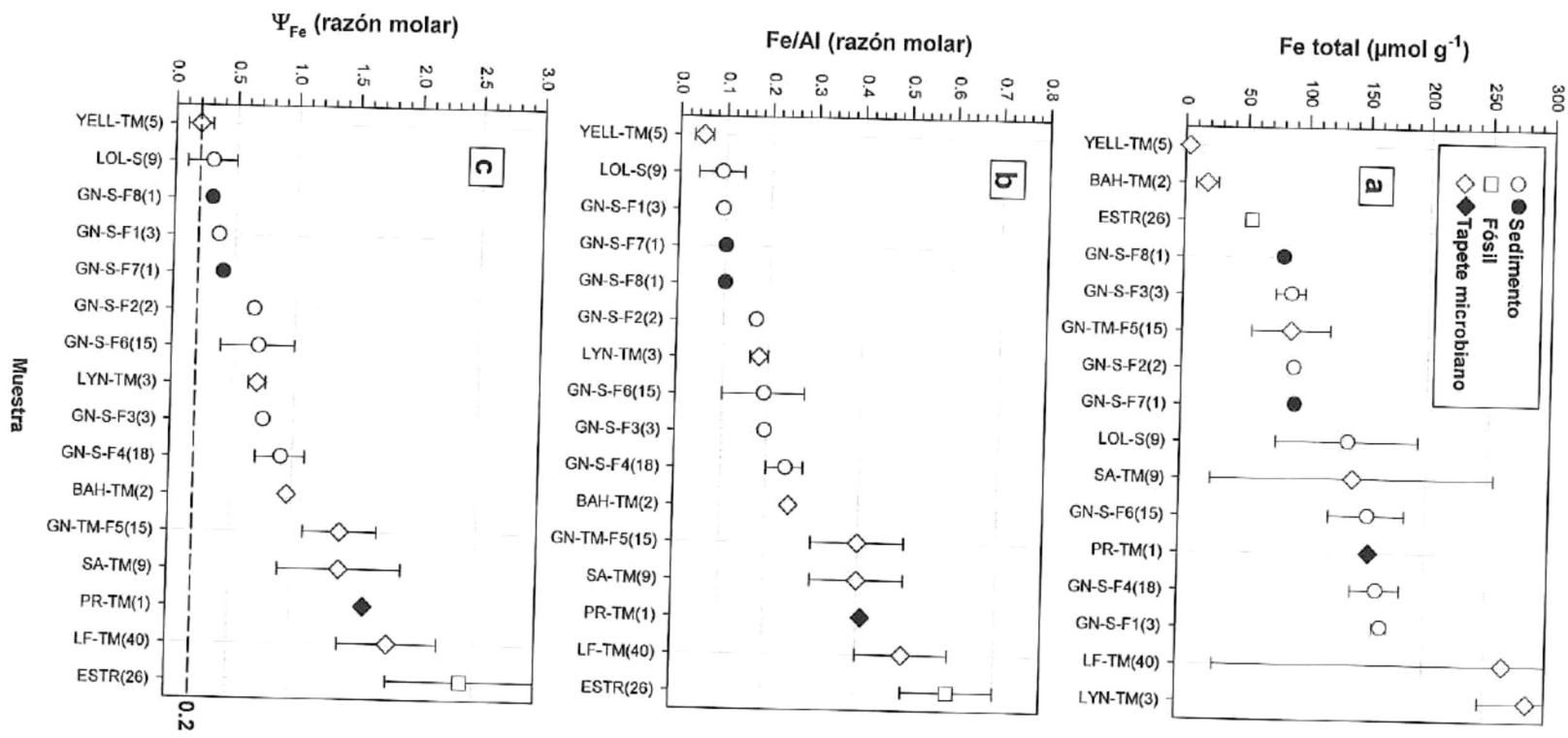
	GN-TM-F5 (tapete)	SA-TM (tapete)	LYN-TM (tapete)	LF-TM (tapete)	YELL-TM (tapete)	PR-TM (tapete)	BAH-TM (tapete)	ESTR (fósiles)
Fe_{Total} ($\mu mol g^{-1}$)								
Promedio	88 \pm 32	140 \pm 115	285 \pm 39	265 \pm 235	3.42 \pm 0.83	154	18 \pm 9	54 \pm 4
DER (%)	36	82	13.7	89	24	----	50	7.4
Máximo	116	280	322	688	4.44	----	24	62
Mínimo	44	27	244	15	2.48	----	12	48
Fe/Al (razón molar)								
Promedio	0.35 \pm 0.07	0.37 \pm 0.12	0.18 \pm 0.02	0.47 \pm 0.09	0.05 \pm 0.02	0.41	0.250 \pm 0.001	0.63 \pm 0.15
DER (%)	20	32.4	11	19	40	----	0.4	17
Máximo	0.42	0.54	0.20	0.71	0.08	----	0.250	0.95
Mínimo	0.26	0.27	0.16	0.38	0.02	----	0.249	0.39
Ψ_{Fe} (razón molar)								
Promedio	1.37 \pm 0.29	1.43 \pm 0.45	0.70 \pm 0.07	1.81 \pm 0.36	0.18 \pm 0.09	1.58	0.964 \pm 0.003	2.45 \pm 0.58
DER (%)	21	31.5	10	75	50	----	0.3	17
Máximo	1.64	2.07	0.78	2.75	0.31	----	0.966	3.68
Mínimo	1.02	1.02	0.63	1.46	0.06	----	0.962	1.50
n	15	9	3	40	5	1	2	26

Las concentraciones de Fe_{Total} presentaron una variabilidad de moderada a considerable para las muestras de sedimentos LOL-S, GN-S-F3, GN-S-F4 y GN-S-F6 (desviación estándar relativa = DER = 43, 14, 12 y 20%, respectivamente; Tabla Va). Los sedimentos de las fosas 1 (GN-S-F1) y 2 (GN-S-F2) presentaron concentraciones relativamente menos variables, con promedios de 164 ± 6 y $90 \pm 2 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Tabla Va), que representan DER's de 3.6% y 2.2%, respectivamente. Para el caso de los TM's y estromatolitos de otros ambientes (Tabla Vb), la mayor variabilidad se encuentra en Laguna Figueroa (LF-TM; promedio = $265 \pm 235 \mu\text{mol g}^{-1}$ y DER = 89%), seguido de Las Bahamas (BAH-TM; promedio = $18 \pm 9 \mu\text{mol g}^{-1}$ y DER = 50%) y Yellowstone (YELL-TM; promedio = $3.42 \pm 0.83 \mu\text{mol g}^{-1}$ y DER = 24%). Sin embargo, las muestras de estromatolitos fósiles (ESTR) no mostraron una gran variación en las concentraciones de Fe_{Total} , ya que presentan un promedio de $54 \pm 4 \mu\text{mol g}^{-1}$ (DER = 7.4%). La muestra de tapete microbiano de Puerto Rico (PR-TM) presentó una concentración de $154 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Tabla Vb).

Las diferentes muestras analizadas de tapetes, sedimentos y fósiles mostraron rangos de concentración promedio de Fe_{Total} que estuvieron en el rango 3.42 a $285 \mu\text{mol g}^{-1}$ (YELL-TM y LYN-TM, respectivamente; Tablas Va y Vb). Como se puede ver en la Figura 14a, las muestras pueden ser agrupadas en base a sus concentraciones de Fe_{Total} en cuatro grupos: (1) las muestras YELL-TM, BAH-TM y, hasta cierto punto, ESTR, que mostraron las menores concentraciones ($< 55 \mu\text{mol g}^{-1}$); (2) las muestras GN-S-F8, GN-S-F3, GN-TM-

F5, GN-S-F2 y GN-S-F7 cuyas concentraciones estuvieron alrededor de $90 \mu\text{mol g}^{-1}$; (3) las muestras LOL-S, SA-TM, GN-S-F6, PR-TM, GN-S-F4 y GN-S-F1 cuyas concentraciones fueron mayores que el grupo anterior, con valores de alrededor de $150 \mu\text{mol g}^{-1}$; y (4) las muestras de tapetes LF-TM y LYN-TM que presentaron las mayores concentraciones (alrededor de $280 \mu\text{mol g}^{-1}$).

Figura 14. Orden de abundancia de Fe en sedimentos y tapetes microbianos. Se presentan los valores promedio (\pm una desviación estándar) de la (a) fracción total, (b) la razón molar Fe/Al y (c) el factor de enriquecimiento de Fe (Ψ_{Fe}) de las muestras de sedimentos, tapetes microbianos y fósiles analizados. La línea discontinua representa el límite arbitrario por debajo del cual se considera al valor como empobrecido. Los sitios de estudio con símbolos negros representan el resultado de una sola medición. Los enriquecimientos están normalizados con los valores promedio de Fe y Al para la corteza terrestre reportados por Li y Schoonmaker (2003).



Al normalizar las concentraciones de Fe_{Total} con Al_{Total} (Fe/Al ; razón molar), la variabilidad aumentó considerablemente (cuando menos al doble) para GN-S-F2 y GN-S-F6 (de 2.2 a 5.9% y de 20 a 47%, respectivamente). Esta variabilidad permanece relativamente constante para LOL-S y GN-S-F4 (DER = 55 y 16.7%, respectivamente; Tabla Va). Contrario a lo anterior, la DER disminuye considerablemente (~9 veces) para GN-S-F3 (de 14 a 1.5%) y en menor medida (1.2 veces) para GN-S-F1 (Tabla Va). Para el caso de las muestras de tapetes microbianos SA-TM, LF-TM y BAH-TM se presenta una disminución considerable en la variabilidad (de 2.5, 4.7 y 125 veces, respectivamente; Tabla Vb). Los TM's que no se encuentran dentro del sistema de fosas de evaporación de Guerrero Negro, y que presentan menor variación son BAH-TM, con un promedio de 0.250 ± 0.001 , seguidos de ESTR (0.6 ± 0.1), LF-TM (0.5 ± 0.1), YELL-TM (0.05 ± 0.02). La muestra única PR-TM presentó un valor de 0.41 (Tabla Vb). Las disminuciones en las DER, cuando se encuentran presentes, indican que una parte importante de la variabilidad puede ser adscrita a cambios en las tasas de aporte de los aluminosilicatos.

Las diferentes muestras analizadas de tapetes, sedimentos y fósiles mostraron valores de Fe/Al que estuvieron en el rango 0.05 ± 0.02 a 0.63 ± 0.15 (YELL-TM y ESTR, respectivamente; Tablas Va y Vb). Las muestras de sedimentos y tapetes muestran un incremento gradual en sus razones Fe/Al (Figura 14b); sin embargo, es interesante observar que los valores más elevados corresponden casi invariablemente a las muestras de tapetes

microbianos (excepto para el caso de YELL-TM), mientras que los sedimentos muestran los valores más bajos.

Zn en tapetes microbianos y sedimentos (Zn_{Total} y Zn/Al)

Los perfiles de Zn_{Total} (Figura 15) para las muestras ESTR y los sitios GN-S-F4, GN-S-F6 y, hasta cierto punto GN-TM-F5, muestran concentraciones relativamente uniformes con la profundidad, con valores promedio de 3.3 ± 1.8 , 4.7 ± 0.6 , 3.9 ± 0.4 y $3.1 \pm 0.6 \times 10^{-1} \mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente (Tabla VIa y VIb). Para el caso de los perfiles de SA-TM y LF-TM (Figura 15), las concentraciones de Zn_{Total} se incrementan con la profundidad, alcanzando los valores más elevados en la parte más profunda del sedimento (5 cm). En el caso de SA-TM, los valores cambian de 0.24 a $0.59 \mu\text{mol g}^{-1}$, mientras que para LF-TM los valores se incrementan de 0.16 a $2.72 \mu\text{mol g}^{-1}$. Una vez normalizados con Al (Figura 15), hubo poco cambio con respecto a los perfiles de Zn_{Total} para ESTR y GN-S-F4, con valores promedio de $(36.8 \pm 21.6) \times 10^{-4}$ y $(7.0 \pm 1.3) \times 10^{-4}$, respectivamente (Tabla VIa y VIb). Sin embargo, los perfiles de GN-TM-F5, GN-S-F6, SA-TM y LF-TM cambiaron substancialmente una vez que fueron normalizados con Al (Figura 15), sugiriendo que las tasas de aporte de partículas a los sedimentos (y de incorporación a los tapetes) ha cambiado con el tiempo, o que el tamaño de las partículas está influyendo en la distribución del Zn. En el caso de GN-TM-F5 (Figura 15), las razones molares de Zn/Al decrecieron con la profundidad, pasando de 13.7×10^{-4} en la interfase

agua-TM, hasta un primer mínimo subsuperficial de 9.1×10^{-4} a los 2.5 cm de profundidad, a partir del cual se incrementa hasta llegar a un máximo de 19.3×10^{-4} , cercano a la interfase TM-sedimento. Después de la interfase TM-sedimento, se presenta segundo mínimo de 11.7×10^{-4} , para finalizar con el máximo de 28.8×10^{-4} a los 6.5 cm de profundidad. En los perfiles de GN-S-F6 y SA-TM (Figura 15), las razones molares Zn/Al decrecieron con la profundidad, pasando de 9.5×10^{-4} y 25.3×10^{-4} en la superficie a 0.80×10^{-4} y 6.8×10^{-4} , respectivamente, en la parte más profunda del núcleo. Posiblemente el cambio más radical, producto de la normalización con Al fue el correspondiente a Laguna Figueroa (LF-TM), en donde ahora se puede apreciar la aparición de un máximo subsuperficial (110.3×10^{-4}) claramente presente cercano a la superficie, a 0.35 cm de profundidad, coincidente con el comportamiento observado para el perfil de Fe/Al.

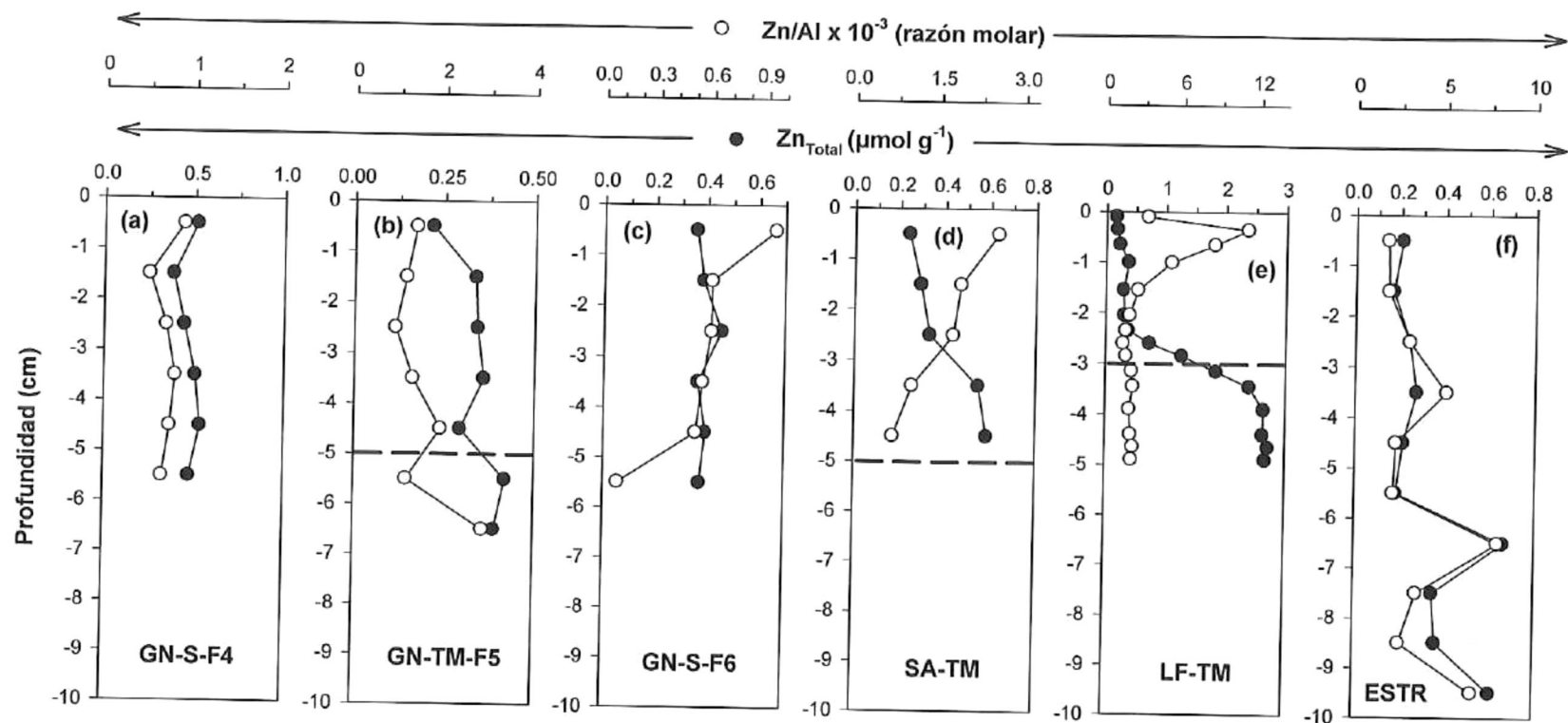


Figura 15. Perfiles de zinc total (Zn_{Total}) y razón molar Zn/Al de sedimento de las fosas de evaporación GN-S-F4 y GN-S-F6, de tapetes microbianos (GN-TM-F5, SA-TM y LF-TM) y del estromatolito fósil (ESTR). Las líneas discontinuas representan la interfase tapete sedimento. Cada perfil representa el promedio de tres núcleos, excepto para ESTR, que representa el promedio de dos núcleos únicamente.

Tabla VIa. Valores promedio (\pm una desviación estándar), máximos y mínimos de la fracción total (Zn_{Total}), de la fracción Zn_{Total} normalizada con aluminio (Zn/Al) y del factor de enriquecimiento de Zn (Ψ_{Zn}), de muestras de sedimento LOL-S, GN-S-F1, GN-S-F2, GN-S-F3, GN-S-F4, GN-S-F6, GN-S-F7 y GN-S-F8, de la zona de Guerrero Negro. Los sitios de estudio que muestran un solo valor ($n = 1$) indican que se tuvo acceso a una sola muestra discreta y, por lo tanto, el valor que se muestra representa una sola medición. Los enriquecimientos están normalizados con los valores reportados por Li y Schoonmaker (2003).

	LOL-S (sedimento)	GN-S-F1 (sedimento)	GN-S-F2 (sedimento)	GN-S-F3 (sedimento)	GN-S-F4 (sedimento)	GN-S-F6 (sedimento)	GN-S-F7 (sedimento)	GN-S-F8 (sedimento)
Zn_{Total} ($\mu\text{mol g}^{-1}$) $\times 10^{-1}$								
Promedio	3.3 \pm 0.8	5.0 \pm 0.4	3.0 \pm 0.1	2.7 \pm 0.2	4.7 \pm 0.6	3.9 \pm 0.4	2.04	2.42
DER (%)	24	8	3.3	7.4	12.8	10.2	---	---
Máximo	5.0	5.3	3.0	2.9	5.3	4.6	---	---
Mínimo	2.2	4.6	2.9	2.5	3.8	3.6	---	---
Zn/Al (razón molar) $\times 10^{-4}$								
Promedio	2.4 \pm 1.6	2.8 \pm 0.1	5.606 \pm 0.002	6.1 \pm 0.4	7.0 \pm 1.3	5.5 \pm 2.8	2.22	2.27
DER (%)	67	3.6	0.03	6.6	18.6	51	---	---
Máximo	5.7	2.9	5.608	6.4	8.8	9.5	---	---
Mínimo	0.62	2.8	5.604	5.7	5.0	0.81	---	---
Ψ_{Zn} (razón molar)								
Promedio	0.52 \pm 0.36	0.62 \pm 0.02	1.2321 \pm 0.0005	1.35 \pm 0.09	1.5 \pm 0.3	1.20 \pm 0.61	0.49	0.50
DER (%)	69	3.2	0.04	6.7	20	51	---	---
Máximo	1.25	0.64	1.2323	1.41	1.9	2.08	---	---
Mínimo	0.14	0.60	1.2317	1.25	1.1	0.18	---	---
n	9	3	2	3	18	15	1	1

Tabla Vlb. Valores promedio (\pm una desviación estándar), máximos y mínimos de la fracción total (Zn_{Total}), de la fracción Zn_{Total} normalizada con aluminio (Zn/Al) y del factor de enriquecimiento de Zn (Ψ_{Zn}), de muestras de tapetes microbianos de las zonas de estudio GN-TM-F5, SA-TM, LYN-TM, LF-TM, YELL-TM, PR-TM, BAH-TM y del estromatolito fósil (ESTR). Los sitios de estudio que muestran un solo valor ($n = 1$) indican que se tuvo acceso a una sola muestra discreta y, por lo tanto, el valor que se muestra representa una sola medición. Los enriquecimientos están normalizados con los valores reportados por Li y Schoonmaker (2003).

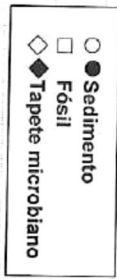
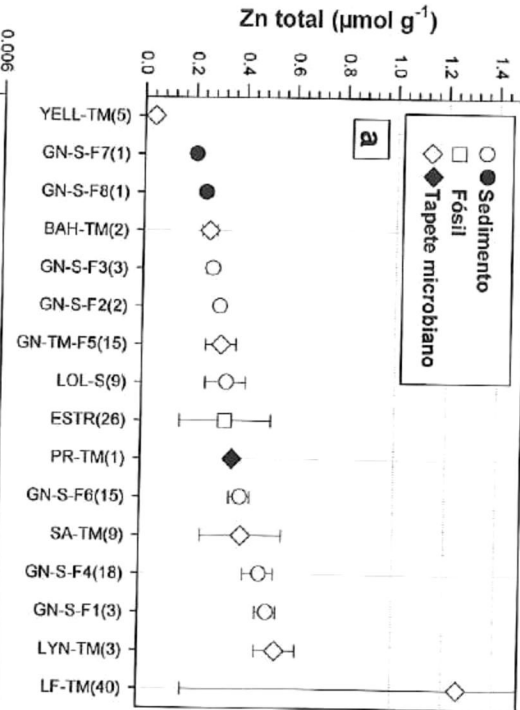
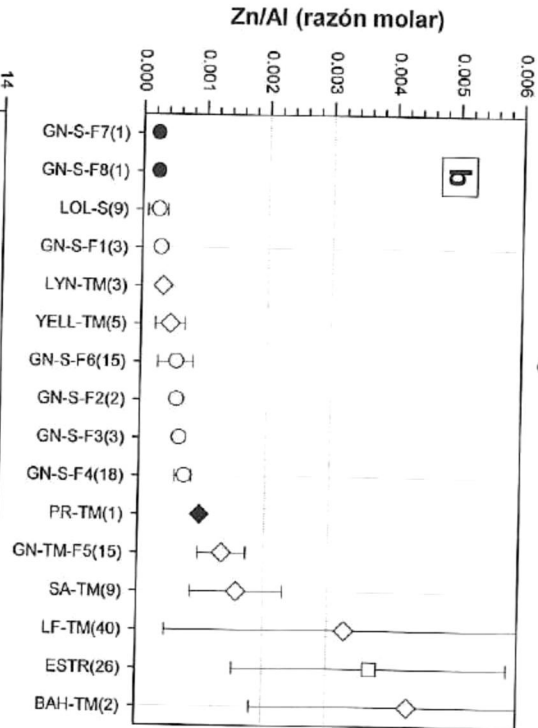
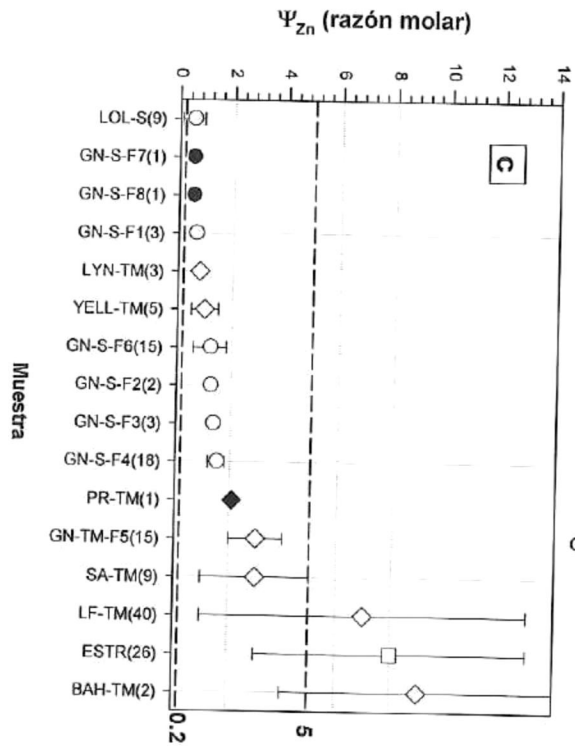
	GN-TM-F5 (tapete)	SA-TM (tapete)	LYN-TM (tapete)	LF-TM (tapete)	YELL-TM (tapete)	PR-TM (tapete)	BAH-TM (tapete)	ESTR (fósiles)
Zn_{Total} ($\mu\text{mol g}^{-1}$) $\times 10^{-1}$								
Promedio	3.1 ± 0.6	4.0 ± 1.6	5.4 ± 0.8	13 ± 11	0.37 ± 0.17	3.6	2.6 ± 0.3	3.3 ± 1.8
DER (%)	19	40	14.8	84.6	46	---	11.5	54.5
Máximo	3.6	5.9	6.2	27	0.60	---	2.8	6.6
Mínimo	2.2	2.4	4.6	1.6	0.16	---	2.4	1.7
Zn/Al (razón molar) $\times 10^{-4}$								
Promedio	13.3 ± 3.8	15.7 ± 7.3	3.4 ± 0.4	33 ± 28	4.6 ± 2.3	9.7	43 ± 25	37 ± 22
DER (%)	28.6	46.5	11.8	84.9	50	---	58	60
Máximo	19.3	25.4	3.9	110	7.2	---	60	80
Mínimo	9.1	6.8	3.2	13.6	2.0	---	25	18
Ψ_{Zn} (razón molar)								
Promedio	2.93 ± 0.83	3.45 ± 1.50	0.76 ± 0.08	7.20 ± 6.20	1.0 ± 0.5	2.1	9.4 ± 5.4	8.1 ± 4.7
DER (%)	28.3	43.5	10.5	86.1	50	---	57.4	58
Máximo	4.24	5.57	0.85	24	1.6	---	13.2	17.5
Mínimo	2.01	1.61	0.69	2.99	0.44	---	5.6	3.9
n	15	9	3	40	5	1	2	26

Las diferentes muestras analizadas de tapetes, sedimentos y fósiles mostraron rangos de concentración de Zn_{Total} que estuvieron en el rango 0.037 ± 0.017 a $1.3 \pm 1.1 \mu\text{mol g}^{-1}$ (YELL-TM y LF-TM, respectivamente; Tablas VIa y VIb). Los valores de Zn_{Total} fueron relativamente constantes, al menos para las muestras de sedimento GN-S-F1, GN-S-F2, GN-S-F3, GN-S-F4 y GN-S-F6, las que tuvieron concentraciones promedio de (DER en paréntesis) 0.50 ± 0.04 (8%), 0.30 ± 0.01 (3.3%), 0.27 ± 0.02 (7.4%), 0.47 ± 0.06 (12.8%) y 0.39 ± 0.04 (10.2%) $\mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente (Tabla VIa). De igual manera, las muestras de tapetes microbianos LYN-TM y BAH-TM tuvieron valores relativamente constantes, con concentraciones promedio de 0.54 ± 0.08 (14.8%) y 0.26 ± 0.03 (11.5%) $\mu\text{mol g}^{-1}$ (Tabla VIb). Las muestras de sedimento LOL-S presentaron mayor variabilidad en sus concentraciones de Zn_{Total} ($0.33 \pm 0.08 \mu\text{mol g}^{-1}$, DER = 24%; Tabla VIa), resultado esperado considerando la dispersión geográfica del juego de muestras analizado (Figura 5). Sin embargo, la muestra de tapete microbiano que presentó la mayor variabilidad fue la de Laguna Figueroa (LF-TM), con un promedio de $1.3 \pm 1.1 \mu\text{mol g}^{-1}$ (DER = 85%), seguido de la muestra fósil ESTR, con un promedio de 0.33 ± 0.18 (55%) $\mu\text{mol g}^{-1}$, YELL-TM ($0.037 \pm 0.017 \mu\text{mol g}^{-1}$, DER = 46), SA-TM ($0.40 \pm 0.16 \mu\text{mol g}^{-1}$, DER = 40) y GN-TM-F5 ($0.31 \pm 0.06 \mu\text{mol g}^{-1}$, DER = 19) (Tabla VIb). Como se puede ver en la Figura 16a, no es posible asignar las concentraciones más elevadas o las más bajas a un grupo particular de muestras (tapetes, sedimentos o fósil), pero si es importante observar que la concentración de Zn_{Total} para el tapete de

Laguna Figueroa fue, en promedio, considerablemente superior a la del resto de las muestras (1.3 ± 1.1 vs. $< 0.54 \pm 0.08 \mu\text{mol g}^{-1}$).

Los valores promedio de Zn/Al estuvieron en el rango 2.22×10^{-4} a $(43 \pm 25) \times 10^{-4}$ (GN-S-F7 y BAH-TM, respectivamente; Tablas VIa y VIb). La normalización con Al incrementó entre 3 y 5 veces la variabilidad para las muestras de LOL-S (67%), resultado esperado, como se comentó anteriormente, para las concentraciones de Zn totales, debido a la dispersión geográfica de las muestras (Figura 5). En general, las muestras de sedimentos GN-S-F6 fueron las que presentaron la mayor variabilidad (DER = 51%) en los sedimentos de Guerrero Negro, con un valor promedio de $(2.4 \pm 1.6) \times 10^{-4}$ (Tabla VIa). La Figura 16b muestra que las razones Zn/Al permanecen relativamente constantes, con un rango de valores que van de 2.22×10^{-4} a $(7.0 \pm 1.3) \times 10^{-4}$, pero que repentinamente se incrementan a partir de la muestra PR-TM, hasta alcanzar el valor máximo reportado de $(43 \pm 25) \times 10^{-4}$ para BAH-TM.

Figura 16. Orden de abundancia de Zn en sedimentos y tapetes microbianos. Se presentan los valores promedio (\pm una desviación estándar) de la (a) fracción total, (b) la razón molar Zn/Al y (c) el factor de enriquecimiento de Zn (Ψ_{Zn}) de las muestras de sedimentos, tapetes microbianos y fósiles analizados. La línea discontinua inferior representa el límite arbitrario por debajo del cual se considera al valor como empobrecido. La línea discontinua superior representa el límite arbitrario por arriba del cual se considera al valor como enriquecido. Los sitios de estudio con símbolos negros representan el resultado de una sola medición. Los enriquecimientos están normalizados con los valores promedio de Zn y Al para la corteza terrestre reportados por Li y Schoonmaker (2003).



Cd en tapetes microbianos y sedimentos (Cd_{Total} y Cd/Al)

Los perfiles de Cd_{Total} (Figura 17) para los sitios ESTR, GN-S-F4, SA-TM y, hasta cierto punto GN-TM-F5, muestran concentraciones relativamente uniformes con la profundidad, con valores promedio de $(0.54 \pm 0.08) \times 10^{-2}$, $(2.04 \pm 0.17) \times 10^{-2}$, $(3.5 \pm 0.6) \times 10^{-2}$ y $(2.96 \pm 0.56) \times 10^{-2} \mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente (Tablas VIIa y VIIb). Para el caso del perfil de Laguna Figueroa (LF-TM; Figura 17e), las concentraciones de Cd_{Total} se incrementan con la profundidad hasta alcanzar un máximo subsuperficial a 1 cm de profundidad. En el perfil de GN-S-F6 (Figura 17c), se puede observar que las concentraciones de Cd_{total} disminuyen con la profundidad, con valores que cambian de 41×10^{-2} a $2.3 \times 10^{-2} \mu\text{mol g}^{-1}$. Una vez normalizados con Al (símbolos blancos en la Figura 17), los perfiles no mostraron diferencias importantes para ESTR y GN-TM-F5, GN-S-F4 y GN-S-F6, con valores promedio relativamente constantes de $(6.3 \pm 1.4) \times 10^{-5}$, $(12.9 \pm 3.5) \times 10^{-5}$, $(2.93 \pm 0.27) \times 10^{-5}$ y $(4.9 \pm 3.6) \times 10^{-5}$, respectivamente (Tablas VIIa y VIIb). Sin embargo, los perfiles de SA-TM y LF-TM (Figuras 17d y 17e) cambiaron substancialmente su forma, sugiriendo que las tasas de incorporación de partículas a estos tapetes ha cambiado con el tiempo, influyendo en la distribución del Cd. En el caso de SA-TM (Figura 17d), las razones molares Cd/Al decrecieron con la profundidad, pasando de 39.8×10^{-5} en la superficie a 3.5×10^{-5} en la parte más profunda del núcleo, mientras que para LF-TM los valores Cd/Al muestran ahora un máximo subsuperficial

(153.7×10^{-5}) más cercano a la superficie (a 0.35 cm de profundidad en lugar de 1 cm para el caso de Cd_{Total}), similar a los mostrados para el caso del Fe y Zn.

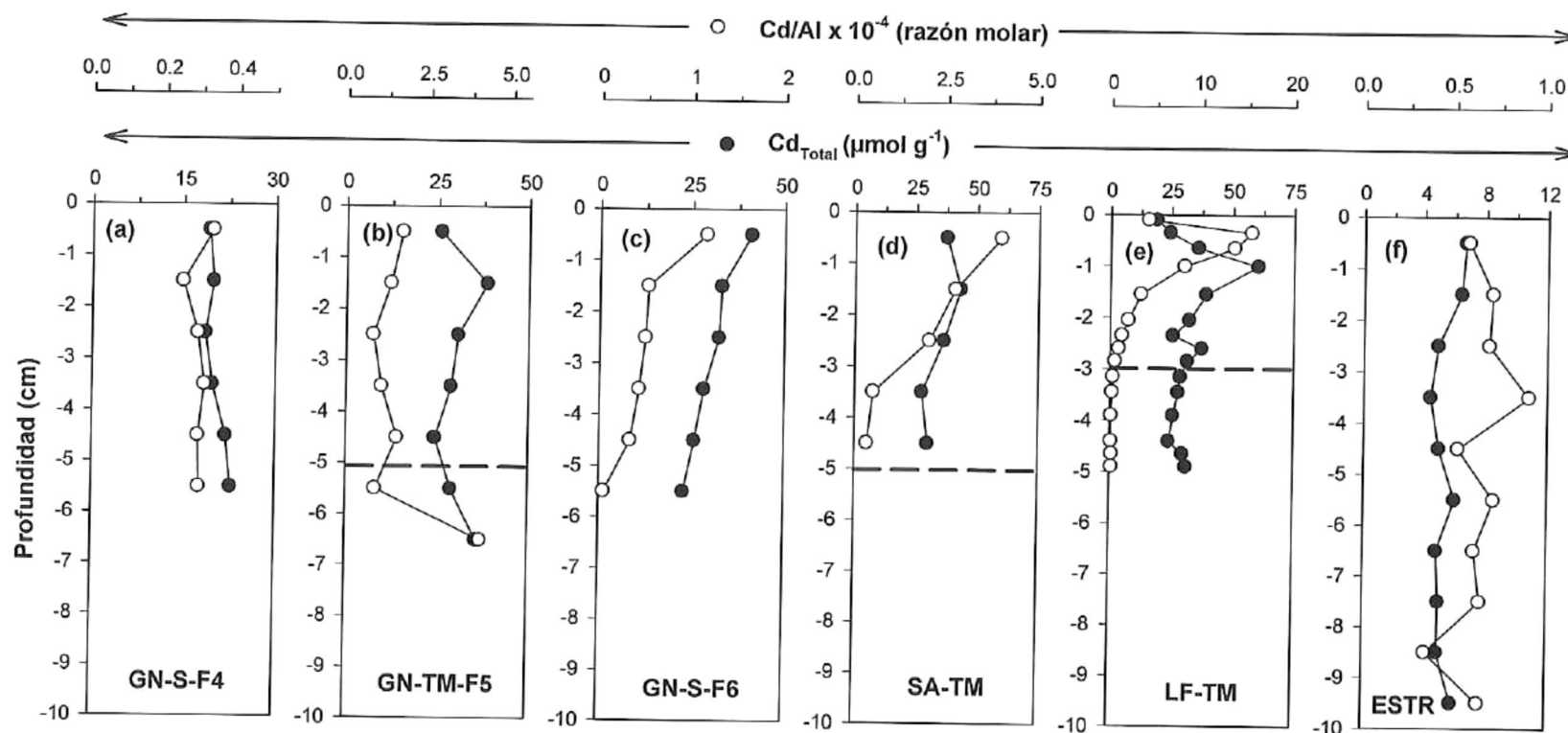


Figura 17. Perfiles de cadmio total (Cd_{Total}) y razón molar Cd/Al de sedimento de las fosas de evaporación GN-S-F4 y GN-S-F6, de tapetes microbianos (GN-TM-F5, SA-TM y LF-TM) y del estromatolito fósil (ESTR). En los perfiles (b), (d) y (e) las líneas discontinuas representan la interfase tapete microbiano-sedimento. Cada perfil representa el promedio de tres núcleos, excepto para ESTR, que representa el promedio de dos núcleos únicamente.

Tabla VIIa. Valores promedio (\pm una desviación estándar), máximos y mínimos de la fracción total (Cd_{Total}), de la fracción Cd_{Total} normalizada con aluminio (Cd/Al) y del factor de enriquecimiento de Cd (Ψ_{Cd}), de muestras de sedimento LOL-S, GN-S-F1, GN-S-F2, GN-S-F3, GN-S-F4, GN-S-F6, GN-S-F7 y GN-S-F8, de la zona de Guerrero Negro. Los sitios de estudio que muestran un solo valor ($n = 1$) indican que se tuvo acceso a una sola muestra discreta y, por lo tanto, el valor que se muestra representa una sola medición. Los enriquecimientos están normalizados con los valores reportados por Li y Schoonmaker (2003).

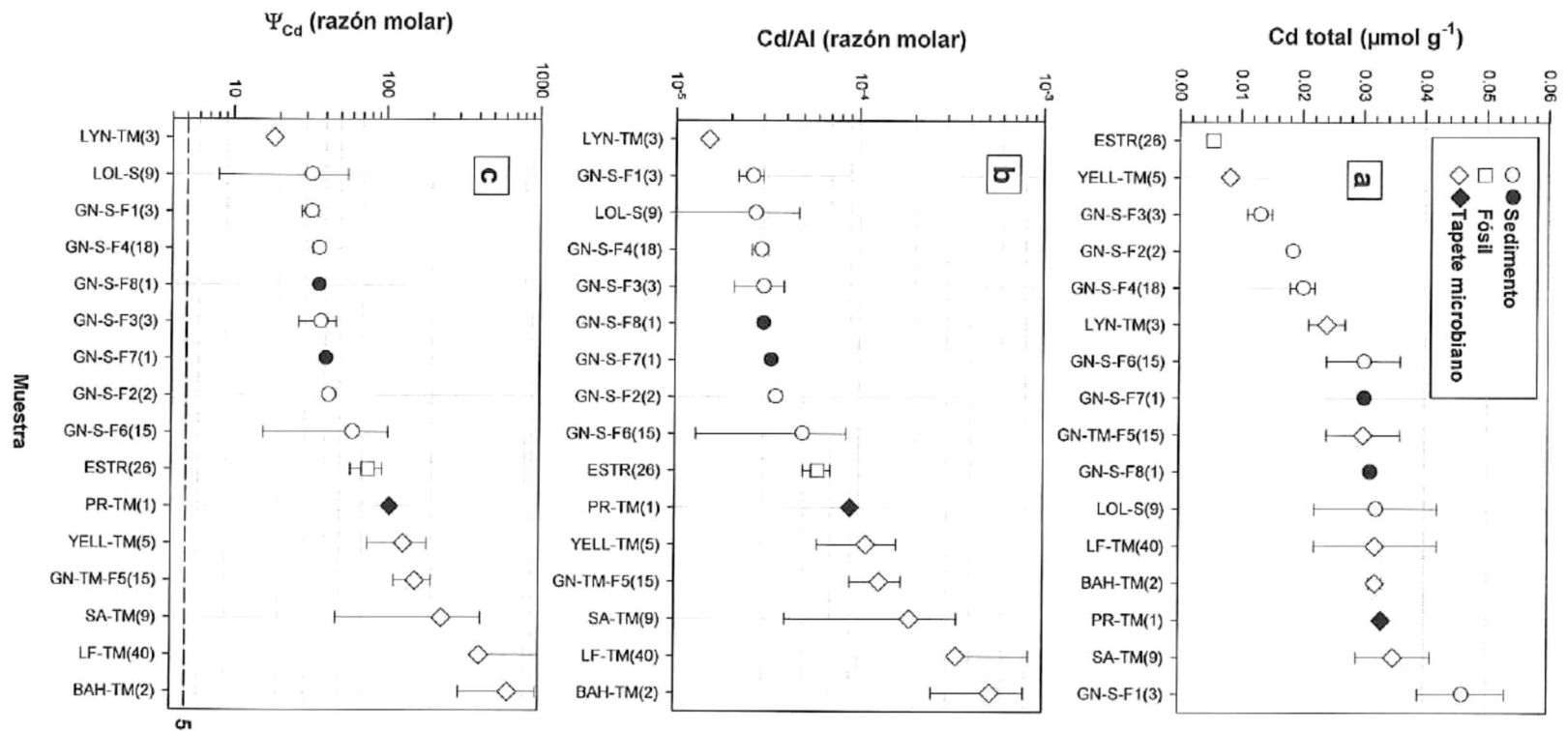
	LOL-S (sedimento)	GN-S-F1 (sedimento)	GN-S-F2 (sedimento)	GN-S-F3 (sedimento)	GN-S-F4 (sedimento)	GN-S-F6 (sedimento)	GN-S-F7 (sedimento)	GN-S-F8 (sedimento)
Cd_{Total} ($\mu\text{mol g}^{-1}$) $\times 10^{-2}$								
Promedio	3.2 \pm 1.0	4.6 \pm 0.7	1.83 \pm 0.02	1.3 \pm 0.2	2.04 \pm 0.17	3.04 \pm 0.64	3.00	3.14
DER (%)	31	15	1.1	15.4	8.33	21.1		
Máximo	4.4	5.4	1.84	1.6	2.28	4.08	---	---
Mínimo	1.9	4.1	1.81	1.2	1.85	2.27	---	---
Cd/Al (razón molar) $\times 10^{-5}$								
Promedio	2.7 \pm 2.0	2.6 \pm 0.4	3.5 \pm 0.2	3.01 \pm 0.86	2.93 \pm 0.27	4.9 \pm 3.6	3.25	2.94
DER (%)	74.1	15.4	5.7	28.6	9.22	73.8		
Máximo	5.8	3.0	3.6	4.00	3.30	11.5	---	---
Mínimo	0.35	2.3	3.4	2.40	2.48	0.5	---	---
Ψ_{Cd} (razón molar)								
Promedio	32.4 \pm 24.1	31.7 \pm 4.4	42.4 \pm 2.0	36.8 \pm 10.5	36 \pm 3.3	60.2 \pm 44.5	39.8	36.0
DER (%)	74.4	13.9	4.7	28.5	9.17	73.9		
Máximo	71.0	36.6	43.8	48.8	40.3	140.6	---	---
Mínimo	4.3	28.1	41.0	29.3	30.4	6.0	---	---
n	9	3	2	3	18	15	1	1

Tabla VIIb. Valores promedio (\pm una desviación estándar), máximos y mínimos de la fracción total (Cd_{Total}), de la fracción Cd_{Total} normalizada con aluminio (Cd/Al) y del factor de enriquecimiento de Cd (Ψ_{Cd}), de muestras de tapetes microbianos de las zonas de estudio GN-TM-F5, SA-TM, LYN-TM, LF-TM, YELL-TM, PR-TM, BAH-TM y del estromatolito fósil (ESTR). Los sitios de estudio que muestran un solo valor ($n = 1$) indican que se tuvo acceso a una sola muestra discreta y, por lo tanto, el valor que se muestra representa una sola medición. Los enriquecimientos están normalizados con los valores reportados por Li y Schoonmaker (2003).

	GN-TM-F5 (tapete)	SA-TM (tapete)	LYN-TM (tapete)	LF-TM (tapete)	YELL-TM (tapete)	PR-TM (tapete)	BAH-TM (tapete)	ESTR (fósiles)
Cd_{Total} ($\mu\text{mol g}^{-1}$) $\times 10^{-2}$								
Promedio	2.96 \pm 0.56	3.5 \pm 0.6	2.4 \pm 0.3	3.2 \pm 1.0	0.82 \pm 0.09	3.28	3.2 \pm 0.1	0.54 \pm 0.08
DER (%)	18.9	17.1	12.5	31	11	---	3.1	14.8
Máximo	3.86	4.3	2.7	6.0	0.92	---	3.3	0.67
Mínimo	2.43	2.8	2.0	1.9	0.71	---	3.1	0.44
Cd/Al (razón molar) $\times 10^{-5}$								
Promedio	12.9 \pm 3.5	19 \pm 15	1.51 \pm 0.02	34 \pm 50	11 \pm 4.5	8.8	52 \pm 27	6.3 \pm 1.4
DER (%)	27.1	79.7	1.3	147	41	---	52	22
Máximo	16.8	40	1.53	154	17	---	71	9.0
Mínimo	8.2	3.5	1.49	1.8	4.4	---	33	3.5
Ψ_{Cd} (razón molar)								
Promedio	158 \pm 42.8	235 \pm 187	18.4 \pm 0.27	414 \pm 610	132 \pm 55	107	633 \pm 329	77 \pm 18
DER (%)	27.1	79.6	1.5	147	42	---	52	23
Máximo	206	487	18.7	1879	207	---	866	110
Mínimo	100.2	43	18.2	23	53	---	401	42
n	15	9	3	40	5	1	2	26

El rango de concentración de Cd_{Total} para las diferentes muestras analizadas estuvo entre $(0.54 \pm 0.08) \times 10^{-2}$ y $(4.6 \pm 0.7) \times 10^{-2} \mu\text{mol g}^{-1}$ (ESTR-TM y GN-S-F1, respectivamente; Tablas VIIa y VIIb). De manera similar al Zn, las concentraciones de Cd_{Total} (Figura 18a) no mostraron preferencia alguna con respecto al tipo de substrato analizado (tapetes, sedimentos, fósiles). En general, las muestras ESTR, YELL-TM, GN-S-F3, GN-S-F2, GN-S-F4 y LYN-TM aumentaron gradualmente sus concentraciones (en este orden), mientras que el resto de las muestras (GN-S-F6, GN-S-F7, GN-TM-F5, GN-S-F8, LOL-S, LF-TM, BAH-TM, PR-TM, SA-TM) mostraron valores de alrededor de $0.032 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Figura 18a). Las concentraciones de Cd_{Total} mostraron poca variabilidad, con valores de DER que estuvieron en el rango 1.1 a 31% (GN-S-F2 y LF-TM, respectivamente; Tablas VIIa y VIIb).

Figura 18. Orden de abundancia de Cd en sedimentos y tapetes microbianos. Se presentan los valores promedio (\pm una desviación estándar) de la (a) fracción total, (b) la razón molar Cd/Al y (c) el factor de enriquecimiento de Cd (Ψ_{Cd}) de las muestras de sedimentos, tapetes microbianos y fósiles analizados. La línea discontinua representa el límite arbitrario por arriba del cual se considera al valor como enriquecido. Los sitios de estudio con símbolos negros representan el resultado de una sola medición. Los enriquecimientos están normalizados con los valores promedio de Cd y Al para la corteza terrestre reportados por Li y Schoonmaker (2003).



Los valores promedio de Cd/Al estuvieron en el rango $(1.51 \pm 0.02) \times 10^{-5}$ a $(52 \pm 27) \times 10^{-5}$ (LYN-TM y BAH-TM, respectivamente; Tablas VIIa y VIIb), en donde el segundo valor es 34 veces mayor que el primero. Como se puede observar en la Figura 18b, las mayores razones promedio Cd/Al $\times 10^{-5}$ ($>6.3 \pm 1.4$) correspondieron a prácticamente todos los tapetes microbianos (excepto LYN-TM, que mostró el menor valor), mientras que los sedimentos fueron los que mostraron los menores razones Cd/Al $\times 10^{-5}$ ($<4.93 \pm 3.64$). Sin embargo, la dispersión de los valores fue muy amplia (si se mide con la desviación estándar relativa), con valores de DER que abarcaron de 1.3 a 147% (LYN-TM y LF-TM, respectivamente), la cual generalmente se incrementó en relación a la observada para las concentraciones de Cd_{Total} (Tablas VIIa y VIIb).

Mo en tapetes microbianos y sedimentos (Mo_{Total} y Mo/Al)

El perfil de Mo_{Total} (Figura 19f) para ESTR es el único que muestra concentraciones relativamente uniformes con la profundidad con un valor promedio de $(184 \pm 20) \times 10^{-3} \mu\text{mol g}^{-1}$ (Tabla VIIIb). El resto de los sitios (SA-TM, GN-TM-F5, GN-S-F6 y, en menor medida GN-S-F4) presentan perfiles con máximos a profundidades intermedias (Figura 19), en donde las concentraciones de Mo_{Total} se incrementan hasta llegar a un máximo subsuperficial (65.8×10^{-3} , 450×10^{-3} , 362×10^{-3} y $109 \times 10^{-3} \mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente) a los 3.5 cm, para las tres últimas y a 1.5 cm para SA-TM. En el caso especial de LF-TM, este sitio presenta dos máximos subsuperficiales a

1.0 y 2.6 cm, con concentraciones de 160×10^{-3} y $192 \times 10^{-3} \mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente (Figura 19e). Una vez normalizados con Al (Figura 19), el único perfil que presentó cambios substanciales fue el de LF-TM, que en lugar de dos máximos subsuperficiales presentó uno solo de 3.1×10^{-3} a 0.65 cm (Figura 19e). En contraste, los perfiles de la GN-S-F4, GN-TM-F5, GN-S-F6, SA-TM y ESTR-TM (Figura 19) permanecieron prácticamente iguales, sugiriendo que los cambios a lo largo del perfil son fundamentalmente debido a procesos biogeoquímicos (cambios diagenéticos) que ocurren dentro de los sedimentos y/o tapetes microbianos. También nos sugiere que el Mo se encuentra movilizado en mayor medida que los otros elementos descritos (*e.g.* Fe, Zn y Cd).

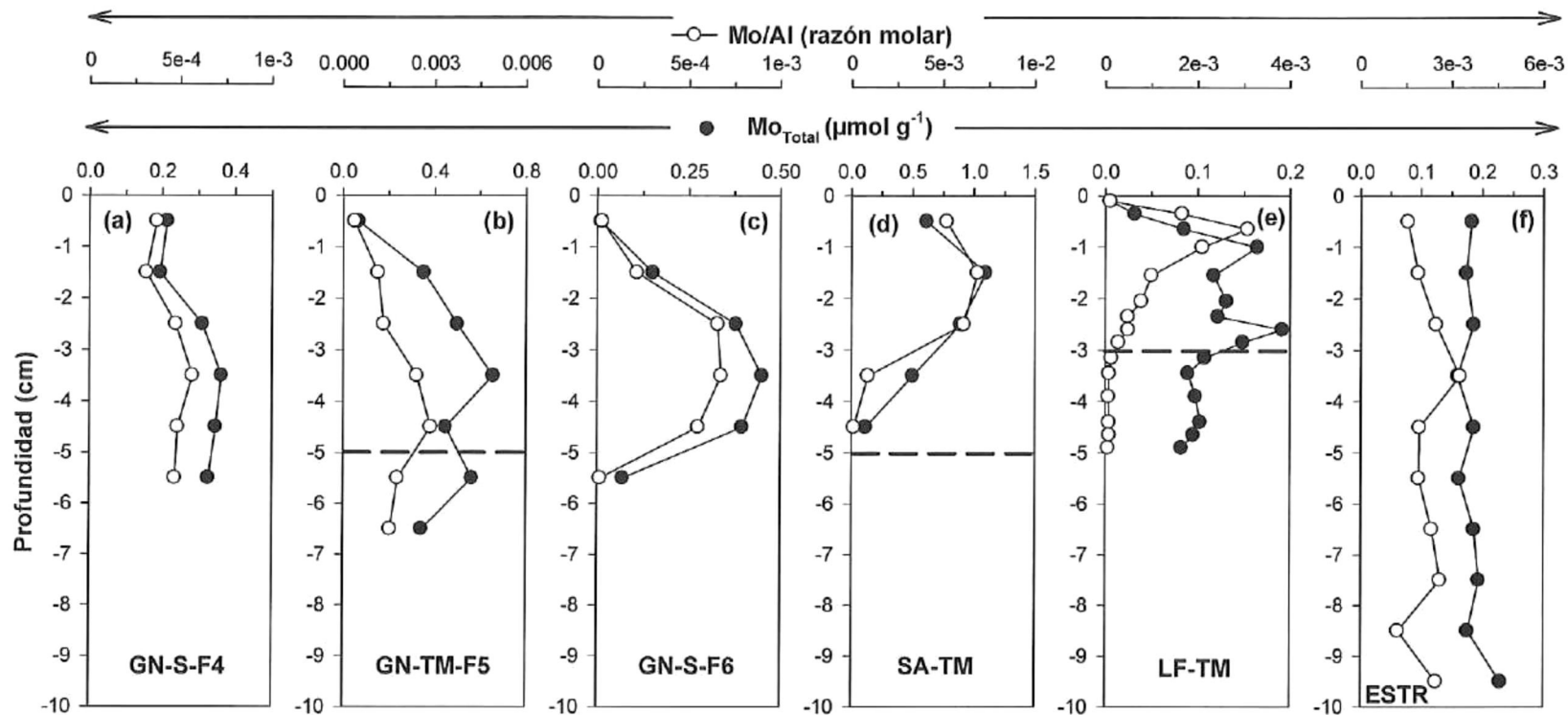


Figura 19. Perfiles de molibdeno total (Mo_{Total}) y razón molar Mo/Al de sedimento de las fosas de evaporación GN-S-F4 y GN-S-F6, de tapetes microbianos (GN-TM-F5, SA-TM y LF-TM) y del estromatolito fósil (ESTR). En los perfiles (b), (d) y (e) las líneas discontinuas representan la interfase tapete microbiano-sedimento. Cada perfil representa el promedio de tres núcleos, excepto para ESTR, que representa el promedio de dos núcleos únicamente.

Tabla VIIIa. Valores promedio (\pm una desviación estándar), máximos y mínimos de la fracción total (Mo_{Total}), de la fracción Mo_{Total} normalizada con aluminio (Mo/Al) y del factor de enriquecimiento de Mo (Ψ_{Mo}), de muestras de sedimento LOL-S, GN-S-F1, GN-S-F2, GN-S-F3, GN-S-F4, GN-S-F6, GN-S-F7 y GN-S-F8, de la zona de Guerrero Negro. Los sitios de estudio que muestran un solo valor ($n = 1$) indican que se tuvo acceso a una sola muestra discreta y, por lo tanto, el valor que se muestra representa una sola medición. Los enriquecimientos están normalizados con los valores reportados por Li y Schoonmaker (2003).

	LOL-S (sedimento)	GN-S-F1 (sedimento)	GN-S-F2 (sedimento)	GN-S-F3 (sedimento)	GN-S-F4 (sedimento)	GN-S-F6 (sedimento)	GN-S-F7 (sedimento)	GN-S-F8 (sedimento)
Mo_{Total} ($\mu mol g^{-1}$) $\times 10^{-3}$								
Promedio	5.7 \pm 3.1	6.6 \pm 2.3	53 \pm 36	57 \pm 17	292 \pm 71	242 \pm 188	4.8	9.3
DER (%)	54	35	68	30	24	78	---	---
Máximo	10.1	8.2	78	70	362	450	---	---
Mínimo	0.84	3.9	27	37	194	9.3	---	---
Mo/Al (razón molar) $\times 10^{-6}$								
Promedio	4.5 \pm 3.8	3.7 \pm 1.4	98 \pm 65	128 \pm 41	446 \pm 91	356 \pm 310	5.2	8.7
DER (%)	84	38	66	32	20	87	---	---
Máximo	11.5	4.9	144	164	566	675	---	---
Mínimo	0.50	2.1	53	83	312	15	---	---
Ψ_{Mo} (razón molar)								
Promedio	0.54 \pm 0.45	0.45 \pm 0.17	11.8 \pm 7.8	15.5 \pm 5.0	53.7 \pm 10.9	43 \pm 37.2	0.63	1.05
DER (%)	83	38	66	32	20	87	---	---
Máximo	1.38	0.59	17.4	19.7	68.1	81.3	---	---
Mínimo	0.06	0.26	6.3	10.0	37.6	1.8	---	---
n	9	3	2	3	18	15	1	1

Tabla VIIIb. Valores promedio (\pm una desviación estándar), máximos y mínimos de la fracción total (Mo_{Total}), de la fracción Mo_{Total} normalizada con aluminio (Mo/Al) y del factor de enriquecimiento de Mo (Ψ_{Mo}), de muestras de tapetes microbianos de las zonas de estudio GN-TM-F5, SA-TM, LYN-TM, LF-TM, YELL-TM, PR-TM, BAH-TM y del estromatolito fósil (ESTR). Los sitios de estudio que muestran un solo valor ($n = 1$) indican que se tuvo acceso a una sola muestra discreta y, por lo tanto, el valor que se muestra representa una sola medición. Los enriquecimientos están normalizados con los valores reportados por Li y Schoonmaker (2003).

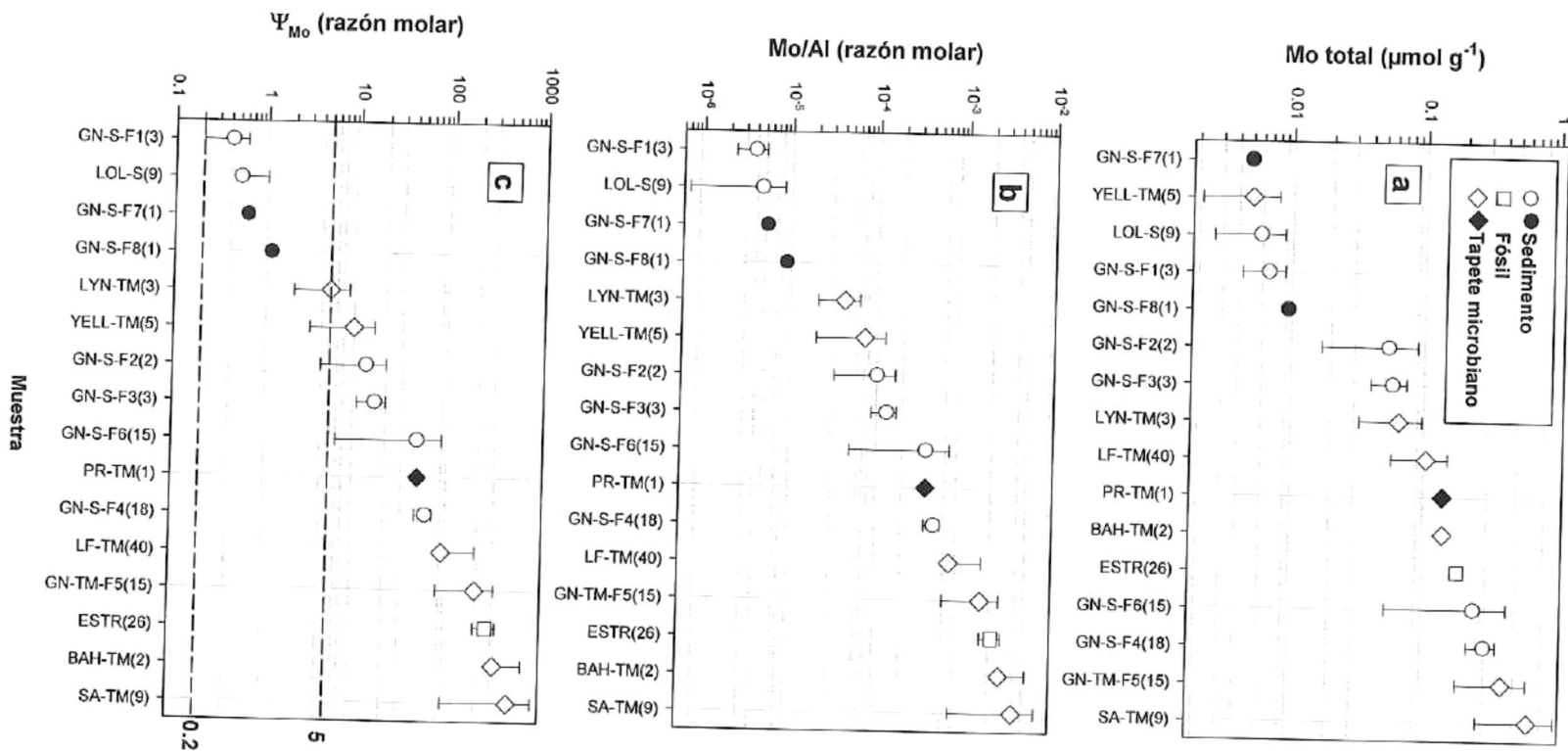
	GN-TM-F5 (tapete)	SA-TM (tapete)	LYN-TM (tapete)	LF-TM (tapete)	YELL-TM (tapete)	PR-TM (tapete)	BAH-TM (tapete)	ESTR (fósiles)
	Mo_{Total} ($\mu\text{mol g}^{-1}$) $\times 10^{-3}$							
Promedio	405 \pm 219	643 \pm 376	65 \pm 32	105 \pm 47	5.0 \pm 2.9	139	142 \pm 100	184 \pm 20
DER (%)	54	58	49	45	58	---	70	11
Máximo	658	1097	100	192	7.6	---	212	230
Mínimo	67.3	116	37	6	1.4	---	71	160
	Mo/Al (razón molar) $\times 10^{-6}$							
Promedio	1629 \pm 1006	3846 \pm 3105	42 \pm 21	702 \pm 904	72 \pm 52	372	2700 \pm 2718	2176 \pm 584
DER (%)	63	81	50	129	72	---	100	27
Máximo	2870	6865	63	3075	127	---	4590	3270
Mínimo	379	135	21	65	8.3	---	747	1234
	Ψ_{Mo} (razón molar)							
Promedio	196 \pm 121	463 \pm 374	5.0 \pm 2.5	84.4 \pm 108.8	8.7 \pm 6.3	45	321 \pm 327	262 \pm 70
DER (%)	62	81	50	129	72	---	102	27
Máximo	345	826	7.6	370	15.3	---	553	393
Mínimo	46	16	2.5	7.9	1.0	---	90	149
n	15	9	3	40	5	1	2	26

Para el caso del Mo, el rango de concentraciones totales (Mo_{Total}) promedio de este elemento estuvo entre $(4.8) \times 10^{-3}$ ($n = 1$) y $(643 \pm 376) \times 10^{-3}$ $\mu\text{mol g}^{-1}$ (GN-S-F7 y SA-TM, respectivamente; Tablas VIIIa y VIIIb), una diferencia entre ambos extremos equivalente a un poco más de dos órdenes de magnitud (*i.e.*, 134 veces). En la Figura 20a, que muestra las concentraciones de Mo_{Total} en orden ascendente, se pueden distinguir dos grupos, uno con concentraciones $< 9.3 \times 10^{-3}$ ($n = 1$; GN-S-F8) y el otro con concentraciones $> (53 \pm 36) \times 10^{-3}$ (GN-S-F2). Sin embargo, esta división parece ser más bien fortuita ya que no se observan tendencias particulares relacionadas específicamente con el tipo de substrato: tanto las muestras de sedimento como las de tapetes microbianos presentan de manera alternada concentraciones elevadas y bajas. Los valores de Mo_{Total} , tanto en los tapetes como en los sedimentos, mostraron una gran variabilidad en sus concentraciones, con valores de DER en el rango general (tapetes y sedimentos) de 11 a 78% (ESTR y GN-S-F6, respectivamente; Tablas VIIIa y VIIIb).

El rango de valores promedio para las razones molares Mo/Al fue de 3.7×10^{-6} ($n = 1$) a $(3850 \pm 3110) \times 10^{-6}$ (GN-S-F1 y SA-TM, respectivamente; Tablas VIIIa y VIIIb), lo que representa una diferencia entre estos dos extremos de un poco más de tres órdenes de magnitud (*i.e.*, 1040 veces). El orden de abundancia (Figura 20b) no mostró tendencias particulares relacionadas con el tipo de muestra, con valores elevados asociados tanto a sedimentos como a tapetes microbianos. Es importante observar que la muestra de estromatolito

fósil (ESTR) fue la que presentó una de las razones Mo/Al más elevadas, con un valor promedio de $(2180 \pm 580) \times 10^{-6}$ (Figura 19b, Tabla VIIIb). La variabilidad de las razones Mo/Al fue un poco más elevada en relación a la observada para Mo_{Total} (DER de 11 a 78%), con valores de DER en el rango 20 a 129% (GN-S-F4 y LF-TM, respectivamente; Tablas VIIIa y VIIIb), aunque la variabilidad en los tapetes fue ligeramente superior (27 a 129%) a la de los sedimentos (20 a 87%).

Figura 20. Orden de abundancia de Mo en sedimentos y tapetes microbianos. Se presentan los valores promedio (\pm una desviación estándar) de la (a) fracción total, (b) la razón molar Mo/Al y (c) el factor de enriquecimiento de Mo (Ψ_{Cd}) de las muestras de sedimentos, tapetes microbianos y fósiles analizados. La línea discontinua inferior representa el límite arbitrario por debajo del cual se considera al valor como empobrecido. La línea discontinua superior representa el límite arbitrario por arriba del cual se considera al valor como enriquecido. Los sitios de estudio con símbolos negros representan el resultado de una sola medición. Los enriquecimientos están normalizados con los valores promedio de Mo y Al para la corteza terrestre reportados por Li y Schoonmaker (2003).



V en tapetes microbianos y sedimentos (V_{Total} y V/Al)

Los perfiles de V_{Total} (Figura 21) para los sitios GN-S-F4, GN-TM-F5 y GN-S-F6 muestran ligeros incrementos en concentración con la profundidad del sedimento y valores promedio de 0.82 ± 0.16 , 0.545 ± 0.093 y $0.23 \pm 0.07 \mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente (Tablas IXa y IXb). En contraste, para los sitios SA-TM y LF-TM (promedio de concentraciones: 0.44 ± 0.18 y $1.00 \pm 0.67 \mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente; Tablas IXa y IXb) se puede observar la presencia de máximos subsuperficiales (3.5 y 4.65 cm, respectivamente), aunque para el caso específico de LF-TM no es tan evidente. Finalmente, para el estromatolito fósil (ESTR) se puede ver un ligero decremento en las concentraciones con la "profundidad" (promedio = $0.157 \pm 0.030 \mu\text{mol g}^{-1}$). Una vez normalizados con Al (Figura 21), hubo poco cambio en los perfiles de ESTR, GN-S-F4, GN-S-F6, SA-TM y GN-TM-F5, con valores promedio relativamente constantes de $(18 \pm 3) \times 10^{-4}$, $(11.8 \pm 2.4) \times 10^{-4}$, $(2.9 \pm 1.3) \times 10^{-4}$, $(24 \pm 17) \times 10^{-4}$ y $(24.4 \pm 7.7) \times 10^{-4}$, respectivamente (Tablas IXa y IXb). El nuevo el perfil de LF-TM (Figura 21e), que inicia con un valor de 33×10^{-4} en la superficie y alcanza un máximo subsuperficial de 84×10^{-4} relativamente cercano a la superficie, cambió substancialmente de forma una vez que fue normalizado con Al (al igual que en el caso del Fe, Zn, Cd y Mo). El máximo subsuperficial, que se encontraba a 4.65 cm de profundidad para el caso de V_{Total} , ahora se encuentra a únicamente 0.65 cm de la superficie. Este cambio sugiere una vez más que las tasas de

aporte de partículas hacia los tapetes de Laguna Figueroa en particular, juegan un papel muy importante en la distribución de metales traza.

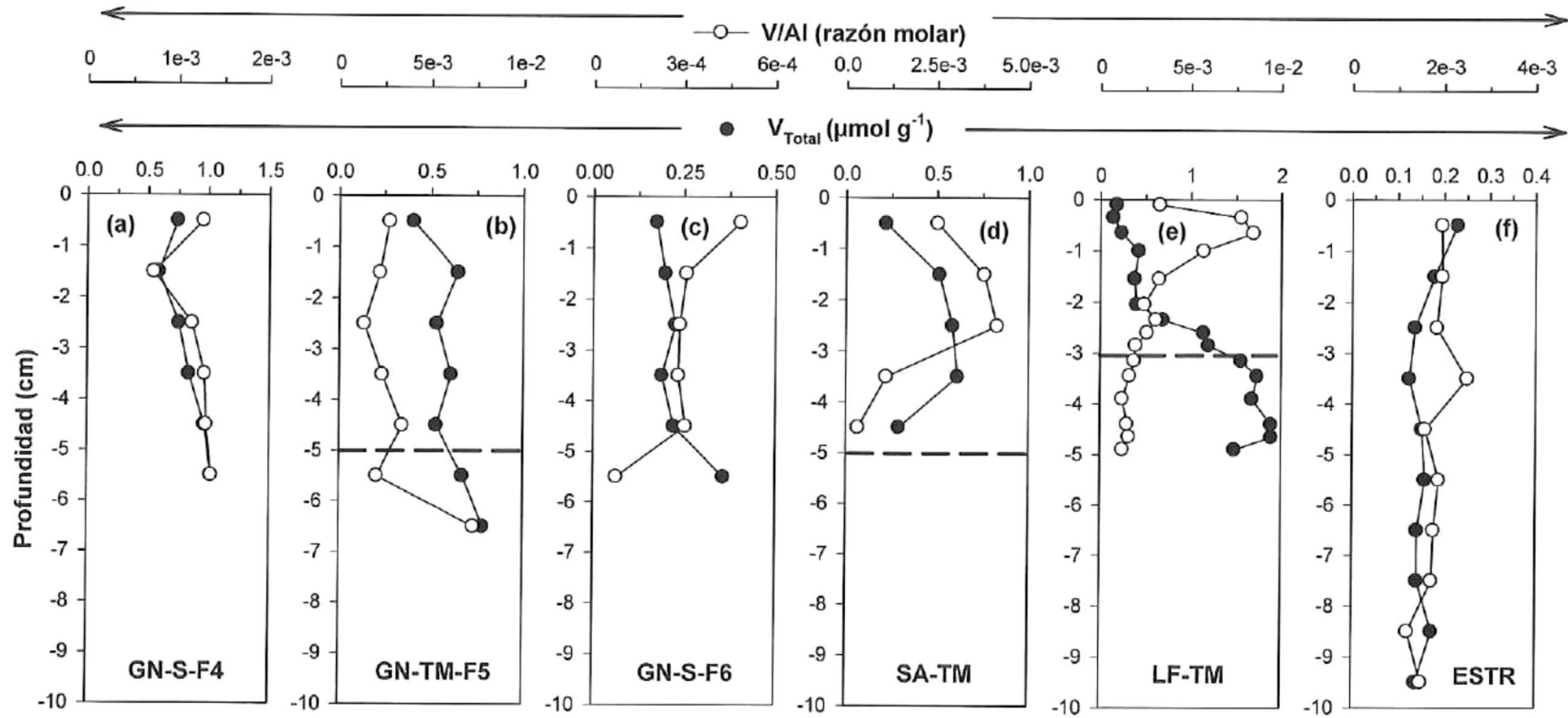


Figura 21. Perfiles de vanadio total (V_{Total}) y razón molar V/Al de sedimento de las fosas de evaporación GN-S-F4 y GN-S-F6, de TM's (GN-TM-F5, SA-TM y LF-TM) y del estromatolito fósil (ESTR). En los perfiles (b), (d) y (e) las líneas discontinuas representa la interfase tapete microbiano-sedimento. Cada perfil representa el promedio de tres núcleos, excepto para ESTR, que representa el promedio de dos núcleos únicamente.

Tabla IXa. Valores promedio (\pm una desviación estándar), máximos y mínimos de la fracción total (V_{Total}), de la fracción V_{Total} normalizada con aluminio (V/Al) y del factor de enriquecimiento de V (Ψ_V), de muestras de sedimento LOL-S, GN-S-F1, GN-S-F2, GN-S-F3, GN-S-F4, GN-S-F6, GN-S-F7 y GN-S-F8, de la zona de Guerrero Negro. Los sitios de estudio que muestran un solo valor ($n = 1$) indican que se tuvo acceso a una sola muestra discreta y, por lo tanto, el valor que se muestra representa una sola medición. Los enriquecimientos están normalizados con los valores reportados por Li y Schoonmaker (2003).

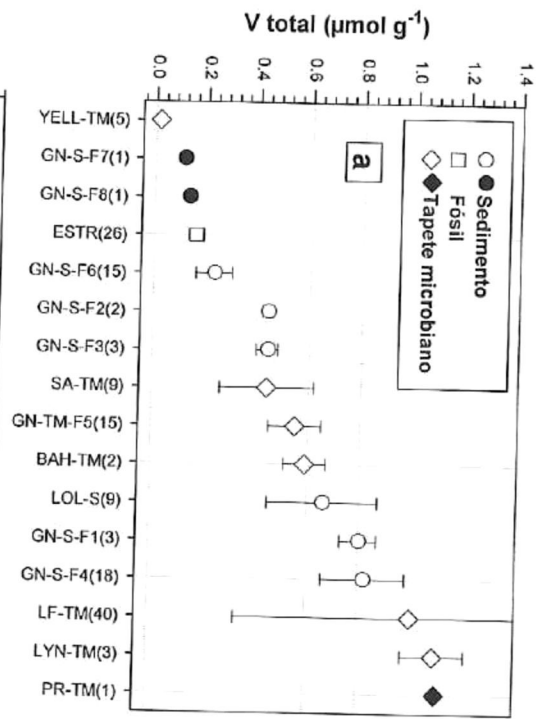
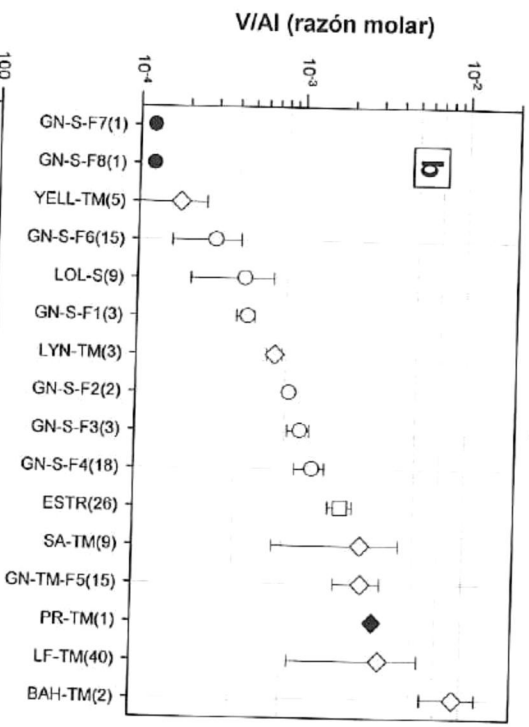
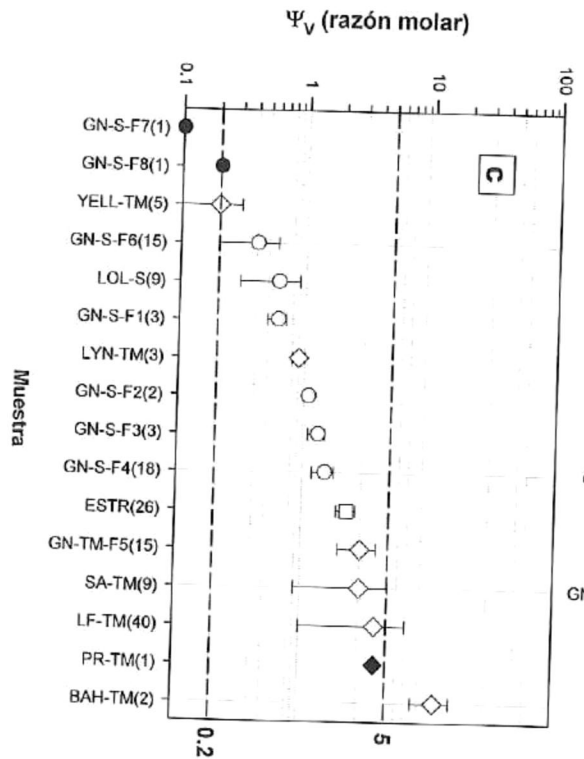
	LOL-S (sedimento)	GN-S-F1 (sedimento)	GN-S-F2 (sedimento)	GN-S-F3 (sedimento)	GN-S-F4 (sedimento)	GN-S-F6 (sedimento)	GN-S-F7 (sedimento)	GN-S-F8 (sedimento)
V_{Total} ($\mu\text{mol g}^{-1}$)								
Promedio	0.66 \pm 2.1	0.80 \pm 0.07	0.44 \pm 0.02	0.44 \pm 0.04	0.82 \pm 0.16	0.23 \pm 0.07	0.11	0.13
DER (%)	31.8	8.8	4.5	9	19.5	30	---	---
Máximo	1.0	0.87	0.46	0.48	1.0	0.36	---	---
Mínimo	0.42	0.74	0.43	0.39	0.59	0.18	---	---
V/Al (razón molar) $\times 10^{-4}$								
Promedio	4.4 \pm 2.3	4.6 \pm 0.6	8.4 \pm 0.1	9.9 \pm 1.5	11.8 \pm 2.4	2.9 \pm 1.3	1.17	1.22
DER (%)	52.3	13	1.2	15	20.3	45	---	---
Máximo	8.0	5.2	8.5	11.6	13.6	4.9	---	---
Mínimo	1.8	4.1	8.3	8.8	7.3	0.8	---	---
Ψ_V (razón molar)								
Promedio	0.6 \pm 0.3	0.58 \pm 0.08	1.08 \pm 0.02	1.3 \pm 0.2	1.5 \pm 0.3	0.37 \pm 0.17	0.15	0.16
DER (%)	50	14	1.9	15	20	46	---	---
Máximo	1.0	0.67	1.09	1.5	1.7	0.62	---	---
Mínimo	0.2	0.52	1.07	1.1	0.9	0.10	---	---
n	9	3	2	3	18	15	1	1

Tabla IXb. Valores promedio (\pm una desviación estándar), máximos y mínimos de la fracción total (V_{Total}), de la fracción V_{Total} normalizada con aluminio (V/Al) y del factor de enriquecimiento de V (Ψ_V), de muestras de tapetes microbianos de las zonas de estudio GN-TM-F5, SA-TM, LYN-TM, LF-TM, YELL-TM, PR-TM, BAH-TM y del estromatolito fósil (ESTR). Los sitios de estudio que muestran un solo valor ($n = 1$) indican que se tuvo acceso a una sola muestra discreta y, por lo tanto, el valor que se muestra representa una sola medición. Los enriquecimientos están normalizados con los valores reportados por Li y Schoonmaker (2003).

	GN-TM-F5 (tapete)	SA-TM (tapete)	LYN-TM (tapete)	LF-TM (tapete)	YELL-TM (tapete)	PR-TM (tapete)	BAH-TM (tapete)	ESTR (fósiles)
V_{Total} ($\mu\text{mol g}^{-1}$)								
Promedio	0.545 \pm 0.093	0.44 \pm 0.18	1.09 \pm 0.18	1.00 \pm 0.67	0.0145 \pm 0.0060	1.10	0.59 \pm 0.08	0.157 \pm 0.030
DER (%)	17	41	17	67	41	---	13.6	19.1
Máximo	0.785	0.61	1.24	1.89	0.0221	---	0.65	0.229
Mínimo	0.406	0.22	0.89	0.14	0.0061	---	0.53	0.124
V/Al (razón molar) $\times 10^{-4}$								
Promedio	24.4 \pm 7.7	24 \pm 17	6.9 \pm 0.7	32 \pm 23	1.78 \pm 0.80	29.3	91 \pm 33	18 \pm 3.4
DER (%)	31.6	71	10	72	45	---	36.3	18.8
Máximo	73.4	41	7.7	85	2.65	---	115	25.0
Mínimo	13.7	3	6.5	12	0.70	---	68	12.2
Ψ_V (razón molar)								
Promedio	3.1 \pm 1.0	3.0 \pm 2.1	0.9 \pm 0.1	4.1 \pm 3.0	0.23 \pm 0.10	3.7	12 \pm 4	2.3 \pm 0.4
DER (%)	32.3	70	11	73	43	---	33.3	17.4
Máximo	9.4	5.3	1.0	10.8	0.34	---	15	3.2
Mínimo	1.8	0.4	0.8	1.6	0.09	---	9	1.6
n	15	9	3	40	5	1	2	26

Las diferentes muestras analizadas de tapetes, sedimentos y fósiles mostraron rangos de concentración de V_{Total} (Tablas IXa y IXb) que estuvieron en el rango $(0.0145 \pm 0.0060) \times 10^{-3}$ a $0.110 \times 10^{-3} \mu\text{mol g}^{-1}$ (YELL-TM y PR-TM, respectivamente). Las concentraciones promedio de V_{Total} se incrementaron gradualmente, sin que los valores altos o bajos estuvieran particularmente concentrados en un substrato determinado (Figura 22a). Llama la atención que el tapete microbiano de Puerto Rico (PR-TM) haya presentado la concentración más elevada ($0.110 \mu\text{mol g}^{-1}$), mientras que el de Yellowstone presentó la más baja ($0.0145 \pm 0.0060 \mu\text{mol g}^{-1}$). La variabilidad de las muestras fue razonable (DER = 4.5 a 67% para GN-S-F2 y LF-TM, respectivamente, Tablas IXa y IXb), aunque los tapetes microbianos (13.6 a 67% para BAH-TM y LF-TM, respectivamente) mostraron una mayor variación que los sedimentos (4.5 a 31.8% para GN-S-F2 y LOL-S, respectivamente), sobre todo considerando que la mayor aportación en la variabilidad de los valores de V_{Total} para sedimentos fue aportada por las muestras de la Laguna Ojo de Liebre.

Figura 22. Orden de abundancia de V en sedimentos y tapetes microbianos. Se presentan (a) los valores promedio (\pm una desviación estándar) de la fracción total, (b) la razón molar V/Al y (c) el factor de enriquecimiento de V (Ψ_V) de las muestras de sedimentos, tapetes microbianos y fósiles analizados. La línea discontinua inferior representa el límite arbitrario por debajo del cual se considera al valor como empobrecido. La línea discontinua superior representa el límite arbitrario por arriba del cual se considera al valor como enriquecido. Los sitios de estudio con símbolos negros representan el resultado de una sola medición. Los números en paréntesis en la leyenda de las abscisas indican el número de muestras consideradas en el cálculo de los promedios. Los enriquecimientos están normalizados con los valores promedio de V y Al para la corteza terrestre reportados por Li y Schoonmaker (2003).



El rango de valores promedio para V/Al (Tablas IXa y IXb) estuvo entre 1.17×10^{-4} y $(91 \pm 33) \times 10^{-4}$ (GN-S-F7 y BAH-TM, respectivamente). Al igual que en el caso de V_{Total} , las razones promedio de V/Al se incrementaron gradualmente, sin que los valores altos o bajos estuvieran particularmente concentrados en un sustrato determinado (Figura 22a). Sin embargo, en este caso la normalización con Al promovió al tapete microbiano de las Bahamas (BAH-TM) al sitio con las razones de V/Al más elevadas. La variabilidad en los valores normalizados (DER = 1.2 a 72% para GN-S-F2 y LF-TM, respectivamente) fue similar a la obtenida para las concentraciones totales (4.5 a 67% para GN-S-F2 y LF-TM, respectivamente, Tablas IXa y IXb).

DISCUSIÓN

Ambientes

Los ambientes en los cuales proliferan los microorganismos que conforman los TM's y los estromatolitos, como se ha mencionado anteriormente, son diversos. Los podemos encontrar en vertientes hidrotermales como las que se presentan en Yellowstone, en donde la temperatura (0 a 94 °C) y el pH (1 a 9) del agua son extremos (Revsbech y Ward, 1984; Nordstrom *et al.*, 2009). Pero al parecer, estos consorcios de microorganismos se desarrollan principalmente en ambientes hipersalinos (Van Gemerden *et al.*, 1989) con salinidades que van de 32 a 120 ‰ (Dupraz y Visscher, 2005), temperaturas entre 25 (fosa 5 de GN) y 35 °C (Pinckney y

Paerl, 1997; Casillas-Martinez *et al.*, 2005; Decho *et al.*, 2005) y pH's entre 6 y 11 (Dupraz y Visscher, 2005). Para poder desarrollarse en estos ambientes extremos, los microorganismos tuvieron que desarrollar algún tipo de protección contra el agresivo ambiente en el que se vieron obligados a vivir. Estas protecciones pudieron surgir durante la llamada "explosión del Cámbrico" donde nuevas formas vivas (metazoarios) compitieron con ellos por espacio, luz y nutrientes.

Por otro lado, es más probable que los microorganismos que conforman a los TM's surgieran de ambientes extremos de manera gradual. Las adaptaciones para que las células bacterianas pudieran vivir en condiciones extremas posiblemente se deban al acoplamiento entre microorganismos en ambientes extremos y la manera en que han co-evolucionado. Lo anterior podría ser el reflejo de una relación funcional de interdependencia oportunística, de manera similar a las relaciones que ocurren entre organismos procariotas y eucariotas (*e.g.*, bacterias metanógenas que se asocian con cianobacterias, bacterias del azufre con ciliados anaeróbicos y bacterias del azufre que habitan dentro de los gusanos de las ventilas hidrotermales) (Paerl *et al.*, 2000).

En los TM's este fenómeno se puede visualizar tomando en cuenta las tasas de producción y transformación (y sus interacciones), la composición de las comunidades, su estructura y los gradientes biogeoquímicos. Los TM's tienen una gran diversidad taxonómica y fisiológica que les permite interactuar

con los gradientes biogeoquímicos, reflejando en gran medida la combinación entre la producción (P) de O_2 y el consumo por respiración (R). Estos gradientes son controlados por las concentraciones de O_2 disuelto, la salinidad del agua que cubre a los TM's y la razón P:R que ocurre dentro del TM (Paerl *et al.*, 2000).

Es entonces posible que la estructura coherente de los TM's pueda deberse a su desarrollo evolutivo. En la parte más profunda del TM se encuentran las bacterias anaeróbicas (*e.g.*, las arqueas, las encargadas de la respiración de la materia orgánica y las fermentadoras) mientras que en la parte superior se encuentran las bacterias púrpuras aeróbicas y las cianobacterias. Nisbet y Fowler (1999) presentaron un bosquejo de cómo pudo desarrollarse la evolución de las comunidades microbianas durante el Arqueano (3800 a 2500 Ma; Figura 23). Esta evolución comenzó con la aparición de biopelículas, las cuales debieron ser hipertermofílicas, posiblemente establecidas cerca de sistemas hidrotermales (Figura 23a), y capaces de utilizar el CO_2 de la atmósfera, además de H_2 , CH_4 , H_2S y algunos metales (Mo, Cd, ¿Fe?) provenientes de los fluidos hidrotermales para producir materia orgánica (MO). En una segunda etapa evolutiva, la aparición de cantidades de agua sustanciales en la superficie de la Tierra posiblemente impulsó el origen de los primeros organismos fotosintéticos, los cuales necesitaban vivir próximos a las fuentes hidrotermales (Figura 23b), al igual que los fermentadores y los metanógenos que se vieron beneficiados por la producción de MO en una

columna de agua primaria. En una tercera etapa, la acreción del océano permitió que estos nichos de vida se pudieran establecer lejos de las fuentes de material hidrotermal, ya que los nutrientes y los metales necesarios para su desarrollo se esparcían a través del océano primitivo. Es entonces que surgen las bacterias púrpuras y verdes del azufre (Figura 23c). Una vez formado el océano primitivo, aparecen las cianobacterias y el fitopláncton (Figura 23d), última etapa que puede ser representada por la Figura 24, en donde las abundantes cianobacterias forman TM's en el fondo del océano y en forma de florecimientos en el agua superficial (ambiente microaeróbico), además de que posibilitan el desarrollo de estromatolitos en la zona intermareal.

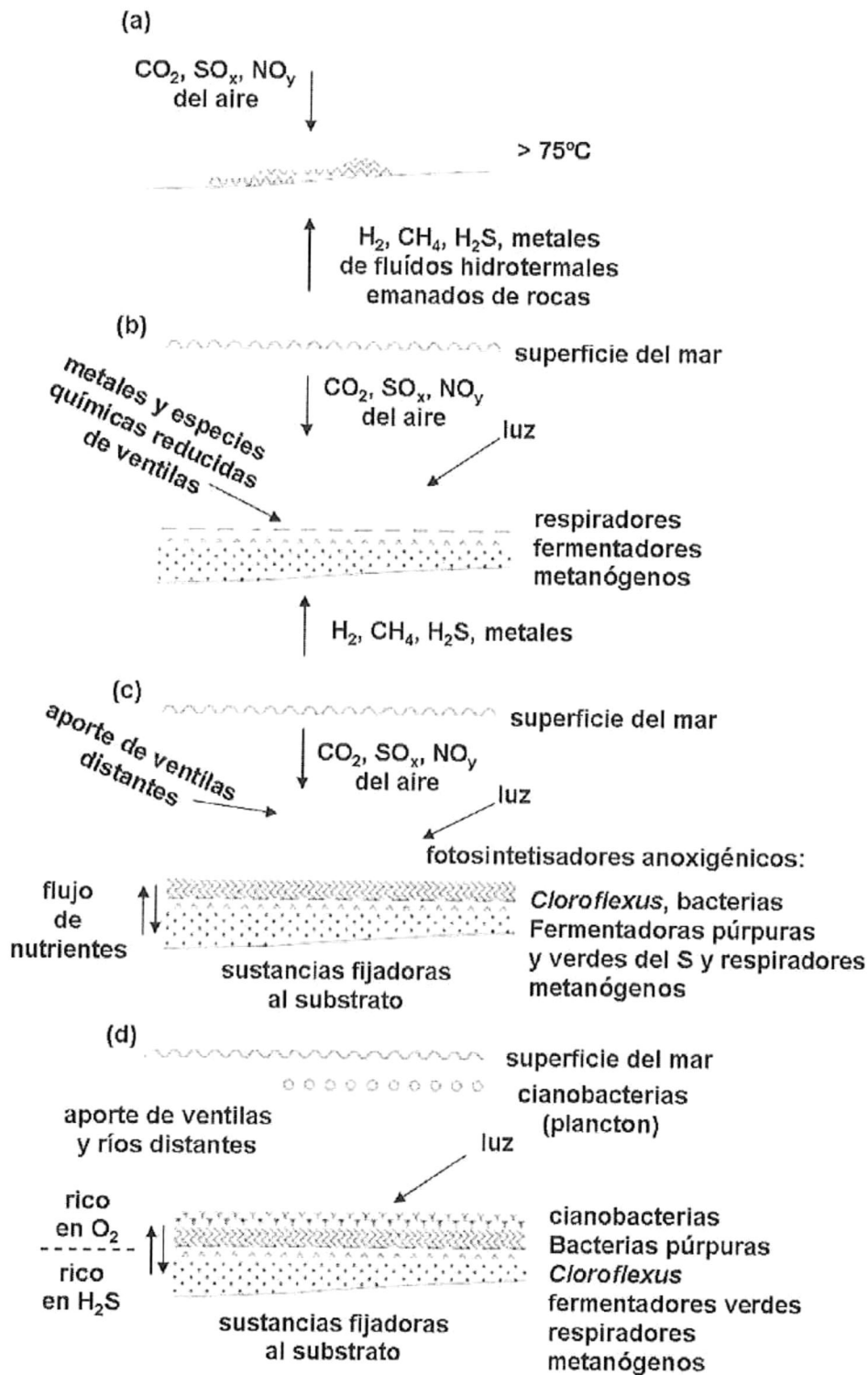


Figura 23. Posible evolución de los tapetes microbianos. El proceso se describe arriba en el texto. Tomado y modificado de Nisbet y Fowler (1999).

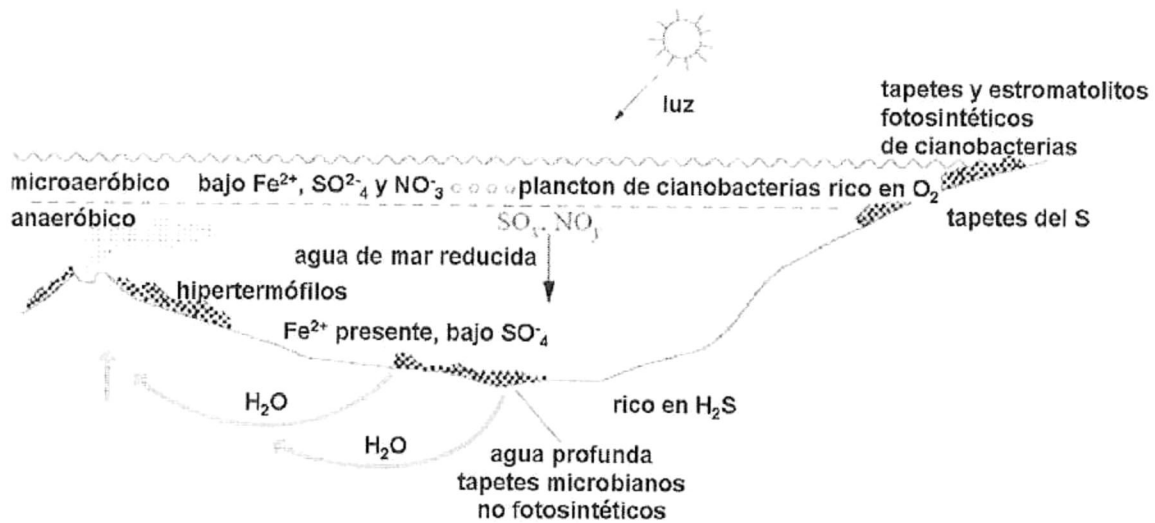


Figura 24. Modelo del océano Precámbrico y la interacción de los microorganismos con el incipiente ambiente óxico, propiciado como desecho de la fotosíntesis de las cianobacterias. Aquí se muestra como pudo ser el comienzo de la utilización de nutrientes disueltos y la cercanía a los procesos geológicos como las chimeneas hidrotermales. Tomado y modificado de Nisbet y Fowler (1999).

Degradación de materia orgánica (MO)

Es bien conocido que los metales que se encuentran acumulados en los sedimentos están sujetos a una serie de reacciones biogeoquímicas relacionadas con la degradación de la MO (Berner, 1980; Kersten y Förstner, 1989; Shaw *et al.*, 1990; Huerta-Díaz *et al.*, 1998). Estos procesos postdeposicionales pueden afectar la movilidad de los metales y, como consecuencia, pueden ser potencialmente peligrosos para los organismos marinos (Tessier *et al.*, 1979; Salomons y Förstner, 1984; Bryan y Langston, 1992). Una mejor comprensión del papel que juegan los procesos diagenéticos en la acumulación de metales en el sedimento es de suma importancia para

poder valorar el potencial de estos metales por adquisición biológica y toxicidad en sistemas acuáticos. Si bien en la actualidad estos procesos se encuentran razonablemente comprendidos, esta situación es diferente para los sedimentos de ambientes hipersalinos (Shumilin *et al.*, 2002) en donde únicamente algunos investigadores han estudiado los procesos diagenéticos de metales en sedimentos marinos hipersalinos (*e.g.*, Soto-Jimenez y Paez-Osuna, 2008).

La interfase agua-sedimento o, para el caso más específico de este estudio, la interfase agua-tapete microbiano-sedimento, sirve como receptor de materiales emitidos de la columna de agua hacia el sedimento y viceversa. Una vez depositados en esta zona, los metales traza son rápidamente incorporados en los sedimentos y repartidos en diferentes fases minerales. En el caso específico del Fe y Mn, estos elementos forman oxihidróxidos (parte óxica del sedimento; Jenne, 1968; Belzile *et al.*, 1989; Burdige, 1993; Jones y Murray, 1985; Krishnamurti y Huang, 1988) y sulfuros (parte anóxica del sedimento; Berner, 1964; 1967a; 1967b; 1970). Estos componentes tienen una profunda influencia en la geoquímica de los sedimentos marinos, sobre todo en las reacciones que gobiernan el almacenamiento (o liberación) de elementos traza (Jenne, 1977; Lion *et al.*, 1982; Huerta-Diaz y Morse, 1992; Huerta-Diaz *et al.*, 1993; 1998). Una vez depositados y enterrados, los oxihidróxidos de Fe y Mn eventualmente alcanzan la porción reducida/anóxica de los sedimentos, en donde son reducidos a Fe(II) y Mn(II), respectivamente, y solubilizados en el agua intersticial. Una vez disueltos, una porción de estos dos constituyentes se

difundirá hacia la interfase sedimento/agua, mientras que la porción restante se difundirá hacia las profundidades de los sedimentos en donde precipitarán como sulfuros (FeS amorfo, mackinawita, greigita, pirita, MnS), coprecipitando en el proceso cantidades importantes de metales traza (e.g., Jacobs *et al.*, 1987; Morse y Arakaki, 1993; Huerta-Diaz *et al.*, 1998; Cooper y Morse, 1998; Morse y Luther, 1999). El conocimiento de la distribución de los metales traza en las principales fracciones geoquímicas de los sedimentos marinos es importante ya que esta asociación determinará si los metales van a ser preservados en los sedimentos, o reciclados de nuevo a través de su incorporación a la columna de agua.

Acumulación y/o liberación de metales

Sabemos que la precipitación de minerales puede ser conducida directamente por las funciones metabólicas de un organismo, las cuales son influenciadas por los procesos que ocurren dentro y/o fuera de la célula (Farmer, 1999). Debido a este mecanismo biótico-abiótico de retroalimentación, los grupos de la comunidad microbiana juegan un papel importante en la precipitación, disolución, fijación o alteración de minerales (Visscher *et al.*, 1998; Castanier *et al.*, 2000; Visscher y Stolz, 2005). Además, la capacidad que tiene la pared celular de los microorganismos para atrapar metales y utilizar sustancias exopoliméricas (SEP's, secretadas por los microorganismos) le sirven a la célula como amortiguador contra cambios en el pH, salinidad y los

efectos de algunas toxinas (*e.g.*, metales traza), así como también como protección contra los efectos perjudiciales de la radiación solar intensa (*e.g.*, radiación UV). Por otro lado, las exoenzimas que secretan les sirven para atrapar nutrientes que son requeridos para su crecimiento (Decho, 1990), adsorbiendo y concentrando diferentes cationes metálicos a través de interacciones electrostáticas con grupos aniónicos carboxilos y fosforilos en la pared celular. Estos exopolímeros son muy reactivos y pueden atrapar metales tales como el Fe (Konhauser *et al.*, 1994, 2003), Pb, Sr, Zn, Cd, Co, Cu, Mn, Mg, Ag y Ni (Decho, 1990). Esta capacidad de las SEP's está fuertemente influenciada por el pH, y se ha reportado que a un pH neutral, las biopelículas microbianas contienen una cantidad de metales de dos a doce ordenes de magnitud mayor que los observados en condiciones ácidas (Ferris *et al.*, 1989; Ferris *et al.*, 2004).

Para poder explicar el enriquecimiento o empobrecimiento de metales en sedimentos de las fosas de evaporación y en tapetes y estromatolitos de las zonas de estudio, es necesario considerar el aporte de metales contenidos en el material litogénico y el flujo biogénico a través de la columna de agua (Nameroff *et al.*, 2002), así como el de los tapetes hacia los sedimentos (Yévenes-Burgos, 2004) y el de los tapetes hacia la columna de agua. Se ha reportado ampliamente en la literatura la presencia de enriquecimientos producidos por minerales autigénicos, principalmente de oxihidróxidos de Fe y Mn en sedimentos superficiales óxicos y de minerales sulfurados en sedimentos

anóxicos (Gobeil *et al.*, 1987, 1997; Shaw *et al.*, 1990; Rosenthal *et al.*, 1995; Morford y Emerson, 1999; Sundby *et al.*, 2004).

Enriquecimientos de Fe, Zn, Cd, Mo y V

El concepto de factor de enriquecimiento nos permite distinguir entre la cantidad de elemento que es parte de la corteza terrestre y la cantidad del elemento que es producto de la biogeoquímica del sedimento (o de los tapetes microbianos). Sin embargo, existen diferentes criterios para seleccionar la línea base sobre la cual se puede calcular el grado de enriquecimiento de un elemento dado. Para el caso de sedimentos actuales, es común utilizar el valor promedio de la corteza terrestre, de acuerdo a los datos publicados por Turekian y Wedepohl (1961) y por Li y Schoonmaker (2003). Otra aproximación consiste en tomar valores de sedimentos cercanos a la zona de estudio que se encuentren libres de influencia antropogénica. Para los casos específicos de la Salina de Guerrero Negro y Laguna Figueroa, estos sedimentos podrían ser los de la Laguna Ojo de Liebre y los del Pacífico Mexicano de Baja California, respectivamente. Para el caso particular del estromatolito fósil, se utilizó un enfoque ligeramente diferente, ya que en este caso se optó por calcular también el enriquecimiento de Mo utilizando el valor promedio de la corteza terrestre reportado para el Precámbrico. La suposición detrás de esta idea fue que las concentraciones promedio actuales de la corteza terrestre podrían diferir de aquellas presentes en el Precámbrico, al menos para Mo, único elemento para

el cual se disponía de información publicada (Yamaguchi, 2002; Anbar *et al.*, 2007). A continuación se discuten los resultados de utilizar todas las aproximaciones. Para los propósitos de este trabajo, se considerará arbitrariamente como enriquecido cualquier elemento con valores de $\Psi_{Me} \geq 5$, y empobrecido cuando los valores de $\Psi_{Me} \leq 1/5 = 0.2$.

Utilizando el valor promedio de la corteza terrestre actual

Como se puede ver en la Figura 14c, las diferentes muestras analizadas de tapetes, sedimentos y fósiles mostraron valores promedio de Ψ_{Fe} (Tablas Va y Vb) que estuvieron en el rango 0.18 ± 0.09 (YELL-TM) a 2.45 ± 0.58 (ESTR). Sin embargo, este rango de valores no difiere mucho del valor unitario y únicamente las muestras GN-TM-F5, SA-TM, LF-TM, PR-TM y ESTR (31% del número total de muestras) tuvieron valores de $\Psi_{Fe} > 1$ (rango de 1.37 a 2.45), aunque todas ellas pertenecieron a tapetes microbianos (Figura 14c), con el valor más elevado correspondiendo al estromatolito fósil. El resto de las muestras (69%), que incluyó muestras de sedimento y tapetes, tuvieron valores de $\Psi_{Fe} < 1$ (rango de 0.18 a 0.964). Como se puede apreciar en la Figura 14c, no se encontraron valores enriquecidos ($\Psi_{Fe} \geq 5$) ni empobrecidos ($\Psi_{Fe} \leq 1/5 = 0.2$) para el caso del Fe.

Para el caso del Zn, los valores promedio de Ψ_{Zn} (Tablas VIa y VIb) estuvieron en el rango 0.52 ± 0.36 (LOL-S) a 9.4 ± 5.4 (BAH-TM), de los cuales

únicamente los de las muestras LF-TM, ESTR y BAH-TM (19% del total de las muestras; rango 7.20 ± 6.20 a 9.4 ± 5.4 se pudieron considerar como enriquecidos ($\Psi_{Zn} \geq 5$) y ninguna como empobrecida (Figura 16c). Todos los valores de $\Psi_{Zn} \geq 2$ correspondieron a tapetes microbianos o al estromatolito fósil.

El Ψ_{Cd} mostró valores en el rango 18.4 ± 0.27 a 633 ± 329 (LYN-TM y BAH-TM, respectivamente; Tablas VIIa y VIIb), todos los cuales (100%) se encontraron muy por arriba del límite arbitrariamente establecido como enriquecido ($\Psi_{Zn} \geq 5$). Excepto por LYN-TM, los tapetes microbianos (incluido el estromatolito fósil) fueron las muestras que mostraron los valores de Ψ_{Cd} más elevados (rango de 77 ± 18 a 633 ± 329 ; Tablas VIIa, VIIb y Figura 18c).

Para el caso del Mo, se obtuvieron rangos de Ψ_{Mo} de 0.45 ± 0.17 a 463 ± 374 (GN-S-F1 y SA-TM, respectivamente; Tablas VIIIa y VIIIb), con el 75% de los valores promedio por arriba del límite arbitrario de enriquecimiento (Figura 20c) y el resto (25%) mostrando no-enriquecimiento. No hubo valores promedio por debajo del límite arbitrario de empobrecimiento ($\Psi_{Mo} \leq 0.2$). Entre las cinco muestras más enriquecidas se encuentran los tapetes microbianos LF-TM, GN-TM-F5, BAH-TM, SA-TM y ESTR (Figura 20c).

Por último, en cuanto al V, únicamente el valor de Ψ_V de las muestras de sedimento GN-S-F7 y GN-S-F8 se encontraron por debajo del límite arbitrario

de empobrecimiento (0.15 y 0.16, respectivamente) y el de BAH-TM por arriba del enriquecimiento (12 ± 4); el resto de los valores (88%; rango de 0.23 ± 0.10 a 4.1 ± 3.0) no mostró ni enriquecimiento ni empobrecimiento (Figura 22c). Sin embargo, los cinco valores más enriquecidos correspondieron a tapetes microbianos (Tablas IXa y IXb; Figura 22).

Los resultados anteriores muestran que los elementos Cd, Mo y, hasta cierto punto Zn, se encuentran sumamente enriquecidos en todas las muestras analizadas, pero especialmente en los tapetes microbianos (y en el estromatolito fósil) de Guerrero Negro y de otras áreas del mundo (e.g., Bahamas, Laguna Figueroa, Puerto Rico; Figuras 16, 18 y 20), lo que indica que estos consorcios de organismos tienen la capacidad de acumular cantidades substanciales de estos metales traza, independientemente del área geográfica en que se encuentren. La única excepción notable fue *Lyngbya*, microorganismo que mostró poca capacidad para acumular cualquiera de los metales traza analizados en este estudio (e.g., Figuras 16, 18 y 20).

Es también sorprendente la uniformidad en la distribución vertical que presentan los Ψ_{Me} de todos los metales analizados. La Figura 25 muestra el resultado de graficar sus factores de enriquecimiento con la profundidad para aquellas muestras de las que se dispone esta información. En general, se pueden observar las mismas tendencias en los perfiles (con algunas excepciones), sobre todo para los sitios GN-S-F4, LF-TM y ESTR (Figura 25).

En el caso del perfil de Ψ_{Mo} , a diferencia de los demás elementos, presenta una tendencia a incrementarse con la profundidad dentro del TM, con el valor mínimo (46) cercano a la interfase agua-TM, y el máximo (345) a 4.5 cm, justo antes de la interfase TM-sedimento (Figura 25b). Al cruzar esta interfase, el Ψ_{Mo} disminuye considerablemente hasta alcanzar un valor de 187 (Figura 25b), lo cual sugiere que el Mo se está acumulando en las partes más profundas del tapete microbiano, en donde los microorganismos reductores de sulfato, oxidadores de sulfuros y fermentadores realizan sus funciones metabólicas (Dupraz y Visscher, 2005).

Los perfiles de Ψ_{Me} de Fe, Zn, Cd, Mo y V en ESTR presentan un comportamiento relativamente similar con la profundidad, con pocas variaciones (Figura 25f). Sin embargo, destacan dos variaciones a lo largo de los perfiles en esta muestra, estas variaciones se presentan para todos los elementos a 3.5 y 8.5 cm de profundidad. La primera, un máximo, la segunda un mínimo. Se ha reportado (Reid *et al.*, 2000) que el crecimiento o acreción de un estromatolito, representa un balance dinámico entre la sedimentación y la intermitente litificación que realizan las cianobacterias. De esta manera, existen períodos de rápida acreción de sedimento (durante los cuales las superficies de los estromatolitos son dominadas por comunidades pioneras de cianobacterias filamentosas), los cuales se alternan con hiatos. Estas discontinuidades (o hiatos) en la sedimentación se encuentran caracterizadas por el desarrollo de películas bacterianas de exopolímeros y, subsecuentemente, por la

descomposición por bacterias heterotróficas las cuales forman costras delgadas de carbonato (microcristalino). Durante hiatos prolongados se desarrollan comunidades conformadas por cianobacterias endolíticas cocoides. Estos cocoides modifican el sedimento, formando láminas litificadas gruesas. En resumen, la litificación depende de dos procesos microbianos fundamentales, la producción (fotosíntesis) por las cianobacterias y la respiración heterotrófica bacteriana. Tomando en cuenta lo anterior, es posible que las dos discontinuidades en los perfiles de los enriquecimientos de la muestra ESTR se deban a hiatos o interrupciones en la sedimentación, provocados por la litificación de las cianobacterias (Figura 25f).

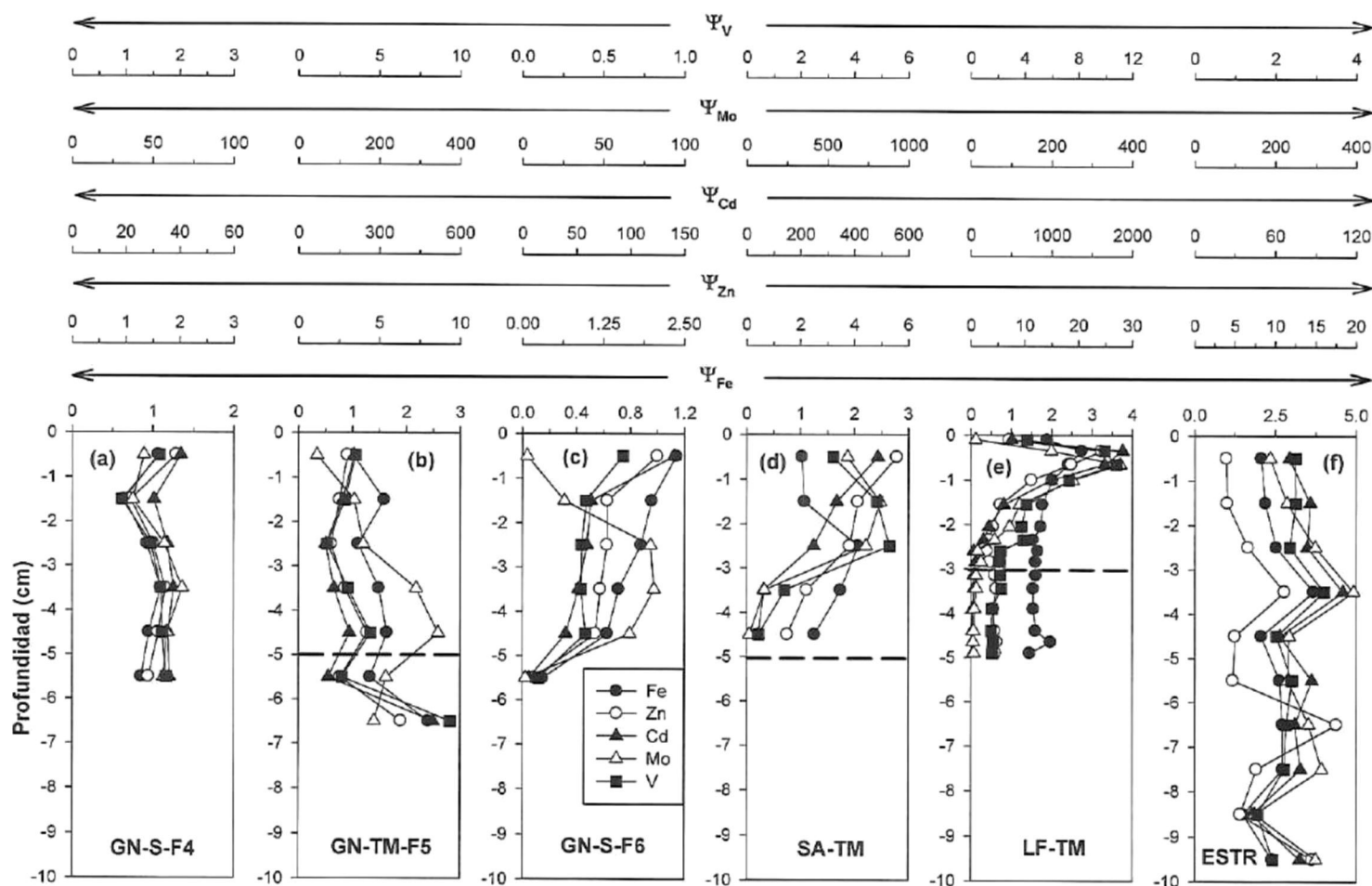


Figura 25. Perfiles de Ψ_{Me} de los metales Fe, Zn, Cd, Mo y V de sedimentos de las fosas de evaporación GN-S-F4 y GN-S-F6, de tapetes microbianos (GN-TM-F5, SA-TM y LF-TM) y del estromatolito fósil (ESTR). En los perfiles (b), (d) y (e) las líneas discontinuas representan la interfase tapete microbiano-sedimento. Cada uno de los perfiles representa el promedio de 3 núcleos. Para el caso de ESTR, el perfil es el promedio de dos secciones. El valor promedio de la corteza terrestre está basado en Li y Schoonmaker (2003).

Utilizando sedimentos de Laguna Ojo de Liebre

En esta sección se describirán los resultados de calcular los factores de enriquecimiento (${}^{LOL}\psi_{Me}$) de las muestras de la Salina de Guerrero Negro utilizando como referencia los valores de los sedimentos de la Laguna Ojo de Liebre, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$${}^{LOL}\psi_{Me} = \frac{(Me/Al)_{muestra}}{(Me/Al)_{LOL}} \quad (2)$$

En donde $(Me/Al)_{muestra}$ y $(Me/Al)_{LOL}$ representan el valor del metal normalizado con Al de los sedimentos de la Laguna Ojo de Liebre (LOL) y de la Salina de Guerrero Negro, respectivamente.

Los resultados muestran que los valores ${}^{LOL}\psi_{Me}/\psi_{Me}$ (Tabla X) representan de 0.031 (Cd) a 3.0 (Fe) veces el factor de enriquecimiento calculado utilizando las razones Me/Al reportados por Li y Schoonmaker (2003) para arcillas de la corteza terrestre (Tablas V a X). Estos factores son el resultado de dividir:

$$\frac{{}^{LOL}\psi_{Me}}{\psi_{Me}} = \frac{\frac{(Me/Al)_{muestra}}{(Me/Al)_{LOL}}}{\frac{(Me/Al)_{muestra}}{(Me/Al)_{referencia}}} = \frac{(Me/Al)_{referencia}}{(Me/Al)_{LOL}} \quad (3)$$

Para cada uno de los elementos analizados. En otras palabras, a excepción del Cd, cuyos factores de enriquecimiento calculados con sedimentos de LOL fueron menores que los calculados con los valores promedio de arcillas de la corteza terrestre, los demás elementos mostraron enriquecimientos mayores (1.8 a 3.0 veces) cuando se utilizaron sedimentos de LOL, como se puede apreciar en la Tabla X para los valores $^{LOL}\psi_{Me}/\psi_{Me}$. Lo anterior demuestra que los enriquecimientos persisten para Fe, Zn, Mo y V, independientemente del valor Me/Al de referencia que se tome (LOL o promedio de arcillas de la corteza terrestre). Para el caso específico del Cd, sucede lo contrario, ya que los enriquecimientos desaparecen (excepto para SA-TM y GN-TM-F5) e incluso aparecen ligeros empobrecimientos, como en el caso de LYN-TM (Tabla X). Finalmente y como corolario de lo anterior, se puede decir que los valores Me/Al para Fe, Zn, Mo y V calculados en sedimentos de la Laguna Ojo de Liebre son menores a los calculados con los valores promedio de arcillas de la corteza terrestre, mientras que los del Cd son 32 veces mayores.

Tabla X. Valores promedio (\pm una desviación estándar), máximos y mínimos de los factores de enriquecimiento ($^{LOL}\psi_{Me}$) de Fe, Zn, Cd, Mo y V de muestras de sedimento (sedim) y tapetes microbianos de la zona de Guerrero Negro calculados con los valores Me/Al de sedimentos de la Laguna Ojo de Liebre (los cuales se encuentran cercanos a la zona de estudio), a diferencia de los factores de enriquecimiento (ψ_{Me}) calculados con los valores promedio Me/Al de arcillas de la corteza terrestre de Li y Schoonmaker (2003).

	GN-S-F1 (sedim)	GN-S-F2 (sedim)	GN-S-F3 (sedim)	GN-S-F4 (sedim)	GN-TM-F5 (tapete)	GN-S-F6 (sedim)	GN-S-F7 (sedim)	GN-S-F8 (sedim)	SA-TM (tapete)	LYN-TM (tapete)
(razón molar)										
ψ_{Fe} (Razón $^{LOL}\psi_{Fe}/\psi_{Fe} = 3.0$)										
Promedio	1.08 \pm 0.03	2.0 \pm 0.1	2.26 \pm 0.03	2.8 \pm 0.5	4 \pm 1	2.3 \pm 1.0	1.2	0.9	4 \pm 1	2.1 \pm 0.2
Máximo	1.10	2.1	2.28	3.3	5	3.4			6	2.4
Mínimo	1.05	1.9	2.22	2.0	3	0.5			3	1.9
ψ_{Zn} (Razón $^{LOL}\psi_{Zn}/\psi_{Zn} = 1.9$)										
Promedio	1.18 \pm 0.04	2.355 \pm 0.001	2.6 \pm 0.2	3.0 \pm 0.5	6 \pm 2	2.3 \pm 1.2	0.9	1.0	7 \pm 3	1.4 \pm 0.2
Máximo	1.23	2.356	2.7	3.7	8	4.0			11	1.6
Mínimo	1.16	2.354	2.4	2.1	4	0.3			3	1.3
ψ_{Cd} (Razón $^{LOL}\psi_{Cd}/\psi_{Cd} = 0.031$)										
Promedio	1.0 \pm 0.1	1.31 \pm 0.06	1.1 \pm 0.3	1.1 \pm 0.1	4.9 \pm 1.9	1.9 \pm 1.4	1.23	1.11	7 \pm 6	0.57 \pm 0.01
Máximo	1.1	1.35	1.5	1.2	6	4.3			15	0.58
Mínimo	0.9	1.26	0.9	0.9	3	0.2			1	0.56
ψ_{Mo} (Razón $^{LOL}\psi_{Mo}/\psi_{Mo} = 1.9$)										
Promedio	0.8 \pm 0.3	22 \pm 14	29 \pm 9	99 \pm 20	362 \pm 224	79 \pm 69	1.2	2.0	855 \pm 690	9 \pm 5
Máximo	1.1	32	36	126	638	150			1525	14
Mínimo	0.5	12	18	69	84	3			30	5
ψ_V (Razón $^{LOL}\psi_V/\psi_V = 1.8$)										
Promedio	1.0 \pm 0.1	1.94 \pm 0.03	2.3 \pm 0.3	2.7 \pm 0.5	6 \pm 2	0.7 \pm 0.3	0.3	0.3	5 \pm 4	1.6 \pm 0.2
Máximo	1.2	1.96	2.7	3.1	8	1.1			10	1.8
Mínimo	0.9	1.92	2.0	1.7	3	0.2			1	1.5
n	3	2	3	18	15	15	1	1	9	3

Utilizando sedimentos del Océano Pacífico Mexicano

Para calcular el grado de enriquecimiento de los tapetes microbianos (TM's) de Laguna Figueroa (LF-TM) en relación a los sedimentos del Océano Pacífico se tomaron los valores de Nava-López (2002), quien reportó razones Fe/Al, Zn/Al y Cd/Al (no se reportaron valores para Mo/Al y V/Al) para sedimentos cercanos a la costa de Baja California y de San Quintín. La Tabla XI, que presenta los factores de enriquecimiento de Fe, Zn y Cd calculados de esta manera ($^{Pac}\Psi_{Me}$), muestra que, en promedio, los tapetes microbianos de Laguna Figueroa tienen un $^{Pac}\Psi_{Fe}$ de 2.0 ± 0.4 , un $^{Pac}\Psi_{Zn}$ de 2.6 ± 2.3 y un $^{Pac}\Psi_{Cd}$ de 45 ± 66 (Tabla XI). Estos valores representan 1.1, 0.37 y 0.11 veces, respectivamente, las razones Ψ_{Me} calculadas a partir de los valores de la corteza terrestre reportados por Li y Schoonmaker (2003). Estos resultados nos indican que el grado de enriquecimiento del Fe es similar para ambos tipos de substrato, pero que los enriquecimientos de Zn y Cd son mayores en los tapetes microbianos de Laguna Figueroa relativos a los sedimentos del Pacífico Mexicano cercanos a esta laguna.

Tabla XI. Valores promedio (\pm una desviación estándar), máximos y mínimos de los factores de enriquecimiento ($^{Pac}\Psi_{Me}$) de Fe, Zn y Cd para los tapetes microbianos de Laguna Figueroa calculados con los valores Me/Al de sedimentos del Océano Pacífico reportados por Nava-López (2002). Se incluye también el factor de enriquecimiento de Mo para los estromatolitos fósiles del Precámbrico ($^{Pre}\Psi_{Mo}$) calculado con el valor Mo/Al de arcillas de la corteza terrestre del Precámbrico reportado por Yamaguchi (2002) y Anbar *et al.* (2007). Para propósitos comparativos se incluyen los factores de enriquecimiento (Ψ_{Me}) calculados en base a los valores reportados por Li y Schoonmaker (2003).

	Laguna Figueroa			Estromatolitos Fósiles
	$^{Pac}\Psi_{Fe}$ (razón molar)	$^{Pac}\Psi_{Zn}$ (razón molar)	$^{Pac}\Psi_{Cd}$ (razón molar)	$^{Pre}\Psi_{Mo}$ (razón molar)
Promedio	2.0 \pm 0.4	2.6 \pm 2.3	45 \pm 66	19 \pm 5
DER (%)	20	88	147	26
Máximo	3.0	8.9	204	29
Mínimo	1.6	1.1	2	11
	Ψ_{Fe} (razón molar)	Ψ_{Zn} (razón molar)	Ψ_{Cd} (razón molar)	Ψ_{Mo} (razón molar)
Promedio	1.8 \pm 0.4	7.2 \pm 6.2	414 \pm 610	262 \pm 70
DER (%)	75	86	147	27
Máximo	2.7	24	1879	393
Mínimo	1.5	3.0	23	149
Razón $^{Pac}\Psi_{Me}/\Psi_{Me}$	1.1	0.37	0.11	---
Razón $^{Pre}\Psi_{Me}/\Psi_{Me}$	---	---	---	0.073
n	40	40	40	26

Utilizando el valor promedio de Mo y Al de la corteza terrestre reportado para el Precámbrico

Yamaguchi (2002) y Anbar *et al.* (2007) reportaron que el valor promedio de Mo/Al para la corteza terrestre del Precámbrico era de 1.12×10^{-4} . Este valor fue utilizado para calcular el factor de enriquecimiento de los estromatolitos fósiles del Precámbrico ($^{Pre}\Psi_{Me}$) con el fin de obtener una mejor aproximación en relación al enriquecimiento del Mo en esta época. Como se mencionó anteriormente, la suposición detrás de esta idea era que las concentraciones promedio actuales de la corteza terrestre podrían diferir de aquellas presentes en el Precámbrico. El resultado obtenido de este ejercicio fue un valor promedio para el estromatolito fósil (ESTR) de $^{Pre}\Psi_{Mo} = 19 \pm 5$, con un máximo de 29 y un mínimo de 11 (Tabla XI). Es evidente, que el valor promedio calculado a partir de la razón Mo/Al del Precámbrico mencionado anteriormente representa 0.073 veces el valor de Ψ_{Mo} calculado a partir del valor promedio de la corteza terrestre reportado por Li y Schoonmaker para arcillas modernas (Tabla XI). Este pequeño ejercicio nos muestra que aun bajo las condiciones del Precámbrico (hace 2500 a 543 millones de años), es posible detectar enriquecimientos de Mo (19 ± 5) en los tapetes microbianos, aunque este enriquecimiento aparentemente era menor que el calculado de acuerdo a las condiciones actuales (262 ± 70).

Análisis de los diferentes enfoques

Para poder aproximarnos a un mejor entendimiento de las razones por las cuales los TM's acumulan Mo y Cd, mientras que otros elementos como el Zn y el Fe generalmente no lo hacen, tendremos que analizar a estos sistemas microbianos de lo general a lo particular. Primero, es necesario visualizar los ambientes en que pueden vivir los TM's y las interacciones TM-ambiente que pueden presentarse (incluidas las adaptaciones que los hacen resistentes a estos ambientes). Segundo, es importante analizar la ruta que sigue la degradación de la materia orgánica en los microorganismos que conforman a los TM's. Finalmente, en tercer lugar, es necesario tomar en cuenta la participación de los elementos Fe, Zn, Cd, Mo y V en las rutas metabólicas y en las adaptaciones que propician la acumulación o liberación de estos elementos.

Como se mencionó anteriormente, se seleccionaron al Fe y al Zn como elementos "testigo", ya que no se esperaban enriquecimientos substanciales de estos dos metales. Las Tablas Va, Vb, VIa y VIb muestran que, para el caso del Ψ_{Fe} , sus valores estuvieron muy cercanos al valor unitario, con razones entre 0.18 ± 0.09 (YELL-TM) y 2.45 ± 0.58 (ESTR), mientras que para el caso de Ψ_{Zn} sus razones presentaron un rango más amplio de 0.52 ± 0.36 (LOL-S) a 9.4 ± 5.4 (BAH-TM). Si bien en algunos casos se pudieron observar enriquecimientos substanciales para el caso del Ψ_{Zn} , estos enriquecimientos estuvieron limitados únicamente a las muestras de TM's LF-TM y BAH-TM y a la del estromatolito

ESTR (Tabla VIb). Sin embargo, al menos para el caso de Laguna Figueroa, el Ψ_{Me} del Zn normalizado con sedimentos del Pacífico fue ligeramente mayor al obtenido utilizando las concentraciones promedio de la corteza terrestre reportados por Li y Schoonmaker (1961) (Tabla XI). Estos resultados sugieren que los tapetes microbianos de Laguna Figueroa están enriquecidos con Zn en relación a los sedimentos del Pacífico (razón $^{Pac}\psi_{Zn}/\psi_{Zn} = 0.37$; Tabla XI). Lo cual nos indica que, en general, los microorganismos que conforman a los TM's de todos los ambientes no acumulan estos metales de manera sustancial ($\Psi_{Me} < 5$), excepto para los casos mencionados anteriormente.

Yévenes-Burgos (2004), al analizar TM's de la Fosa 5 de Guerrero Negro, reportó que la contribución litogénica de Cd fue mínima, por lo que el flujo biogénico podría explicar el enriquecimiento de estos dos elementos en los TM's y en los sedimentos subyacentes. En el presente estudio se hace evidente que el Cd se encuentra enriquecido (entre 31.7 y 60.2 veces; Tabla VIIa) en los sedimentos de las fosas de evaporación de Guerrero Negro (GN-S-F1, GN-S-F2, GN-S-F3, GN-S-F4, GN-S-F6, GN-S-F7 y GN-S-F8) y de la Laguna Ojo de Liebre (LOL-S). De manera similar, el Cd en las diferentes muestras de tapetes microbianos y estromatolitos se encuentra sustancialmente enriquecido (entre 77 y 633 veces; Tabla VIIb). Sin embargo, al normalizar las razones $(Cd/Al)_{muestra}$ de los sedimentos de las fosas de evaporación con valores de sedimentos cercanos a la zona de estudio, como serían los sedimentos de la Laguna Ojo de Liebre ($^{LOL}\psi_{Cd}$), se observa una disminución en el factor de

enriquecimiento, hasta llegar a valores cercanos a la unidad ($\Psi_{Cd} = \sim 1$; Tabla X). Lo anterior nos indica que este elemento se encuentra naturalmente enriquecido en la Laguna Ojo de Liebre con respecto al valor promedio (32.4 ± 24.1 ; Tabla VIIa) calculado de acuerdo a las concentraciones reportadas por Li y Schoonmaker (2003).

El enriquecimiento de Cd es posiblemente ocasionado por el flujo biogénico desde la columna de agua producido por la productividad primaria ($47.2 \text{ mg-C m}^{-2} \text{ día}^{-1}$; Plegar y Swing, 1962) en las aguas de esta laguna costera y la asociación del Cd con la MO debido a su comportamiento tipo nutriente (Libes, 2002). Adicionalmente, los tapetes microbianos presentes en algunas de las fosas de evaporación de Guerrero Negro representan ecosistemas acuáticos altamente productivos, ya que reflejan el reciclamiento efectivo de elementos traza claves dentro del ecosistema del tapete (Des Marais, 2003). Esta podría ser la razón por la cual se acumulan de 3 a 7 veces más Cd en el TM de la Fosa 5 que en los sedimentos de la Laguna Ojo de Liebre y en los sedimentos de las fosas anteriores a la Fosa 5 (Tabla X).

Para el caso de los TM's de Laguna Figueroa, al normalizar los valores con las concentraciones reportadas por Nava-López (2002) para sedimentos del Océano Pacífico, el ${}^{PAC}\Psi_{Cd}$ disminuye de 414 ± 610 a 45 ± 66 , lo que representa una disminución promedio de 9.2 veces con respecto al valor de Ψ_{Cd} (Tabla XI). Esta disminución nos indica que los sedimentos de la costa del

Pacífico de Baja California se encuentran enriquecidos con Cd, posiblemente como resultado de la relación con la alta productividad primaria (PP) asociada a las intensas surgencias (Torres-Moye y Acosta-Ruíz, 1986) que ocurren a lo largo de esta zona ($2750 \text{ mg-C m}^{-2} \text{ día}^{-1}$; Barocio-León *et al.*, 2007). En resumen, el Cd que se encuentra en los tapetes microbianos puede estar asociado a la intensa PP que ocurre dentro del tapete microbiano, la cual se ha calculado que es comparable a la producción de un bosque tropical (tasa de fotosíntesis $> 5 \text{ g de C m}^{-2} \text{ día}^{-1}$; Jørgensen, 2001) que ocasiona que, eventualmente, el Cd, quede almacenado dentro de los tapetes microbianos.

Los elementos Mo y V, se consideran sensibles a cambios redox y se ha reportado que están enriquecidos en sedimentos anóxicos, mientras que en ambientes sedimentarios óxicos no lo están (Veeh, 1967; Bertine y Turekian, 1973; Jacobs y Emerson, 1982; Shimmield y Price, 1986; Colodner *et al.*, 1993; Calvert y Pedersen, 1993; Cruisius *et al.*, 1996; Morford y Emerson, 1999, Nameroff *et al.*, 2002; Lyons *et al.* 2003; Tribovillard *et al.*, 2004, Valdivieso-Ojeda, 2006). En este estudio, el Ψ_{Mo} y Ψ_{V} , de los TM's de las muestras GN-TM-F5, SA-TM y LYN-TM, obtenido de normalizar con valores de sedimentos normales cercanos a la zona de estudio son ~ 2 veces mayores ($\Psi_{\text{Mo}} = 362 \pm 224$, 855 ± 690 y 9 ± 5 , respectivamente; $\Psi_{\text{V}} = 6 \pm 2$, 5 ± 4 y 1.6 ± 0.2 , respectivamente; Tabla X), que los normalizados con los valores reportados para la corteza terrestre ($\Psi_{\text{Mo}} = 196 \pm 121$, 463 ± 374 y 5.0 ± 2.5 , respectivamente; $\Psi_{\text{V}} = 3.1 \pm 1.0$, 3.0 ± 2.1 y 0.9 ± 0.1 , respectivamente; Tabla

VIIIb y IXb). Sin embargo, el enriquecimiento de Mo en la muestra ESTR, obtenido al normalizar con el valor promedio reportado para el Precámbrico (${}^{\text{Pre}}\psi_{\text{Mo}}$) por Yamaguchi (2002) y Anbar *et al.* (2007) se reduce considerablemente (de $\psi_{\text{Mo}} = 262 \pm 70$ a ${}^{\text{Pre}}\psi_{\text{Mo}} = 19 \pm 5$, *i.e.*, 14 veces; Tabla XI). Esta diferencia puede ser atribuida a que en el Precámbrico la atmósfera reductora evitaba en gran medida que el Mo fuera removido de las rocas por erosión o lixiviación y, por lo tanto, las concentraciones de Mo disuelto en el incipiente océano Precámbrico debieron ser mucho menores que las actuales (100 nM; Butler, 1998). Aunado a lo anterior, es muy posible que en el Precámbrico el océano fuera anóxico casi en su totalidad, provocando que el Mo se encontrara precipitado en forma de sulfuros y, por lo tanto, muy poco disponible para su utilización por los TM's y estromatolitos de esta época. Una vez que la presión parcial del O_2 en la atmósfera se incrementó (ocasionada principalmente por la fotosíntesis de las cianobacterias), el Mo que permanecía dentro de las rocas en la superficie terrestre pudo ser liberado al océano Precámbrico. Finalmente, se puede observar que entre los elementos analizados, los únicos que mostraron enriquecimientos substanciales ($\Psi_{\text{Me}} \geq 5$) de manera consistente en los tapetes microbianos y estromatolitos (incluido el estromatolito fósil del Precámbrico), fueron el Mo y el Cd (Figuras 14, 16, 18, 20 y 22). Los otros elementos (Fe, Zn y V) mostraron enriquecimientos substanciales ocasionales, pero la mayor parte de las veces sus valores fueron $\Psi_{\text{Me}} < 5$.

En cuanto a los tapetes microbianos contemporáneos de Guerrero Negro, Valdivieso-Ojeda (2006) reportó que el enriquecimiento de Mo en los tapetes microbianos podría ser debido posiblemente a que este elemento se encuentra involucrado en una gran variedad de procesos bioquímicos. Los resultados de Valdivieso-Ojeda (2006) sugirieron que 1/3 del enriquecimiento del Mo en TM's pudiera ser ocasionado por su asociación con sulfuros (principalmente pirita y sulfuros discretos de Mo como la molibdenita; Yamaguchi, 2002), que de manera natural precipitan en sedimentos bajo condiciones anóxicas y anóxicas-sulfídicas. Sin embargo, 2/3 del enriquecimiento no pudo ser explicado en base a los procesos geoquímicos de precipitación. Es posible que la intensa utilización de este elemento por una serie de enzimas que catalizan muchas de las actividades vitales de las células microbianas sea la responsable de este enriquecimiento. De hecho, este elemento es un micronutriente esencial para muchos animales, plantas y bacterias, además de servir de cofactor de varias enzimas que se encuentran involucradas en el metabolismo y en los ciclos del nitrógeno, azufre y carbono (Zahalak *et al.*, 2004). El Mo es un componente esencial de los cofactores de muchas metaloproteínas, incluyendo a la nitrato-reductasa y la Mo-nitrogenasa (Zahalak *et al.*, 2004). Además, dos de las tres nitrogenasas y la nitrato-reductasa son Mo-dependientes. También se sabe que la mayoría de las cianobacterias usan nitrato y muchas fijan nitrógeno (Wolk *et al.*, 1994; Wolk, 1996), entre ellas las presentes en los TM's (heterosísticas, filamentosas no heterosísticas y unicelulares), las cuales tiene altas tasas de fijación de

nitrógeno (Bebout *et al.*, 1993, 1994; Canfield *et al.*, 1993; Paerl *et al.*, 1994, 1996; Fernández-Valiente *et al.*, 2001; Hoehler *et al.*, 2001).

Las propiedades redox del Mo son también útiles para las enzimas que catalizan reacciones que involucran dos electrones o la transferencia de átomos de oxígeno (Frausto da Silva y Williams, 2001; Figura 26). Estas enzimas incluyen a la nitrato reductasa, sulfito oxidasa, formato dehidrogenasa y aldehídoxidasa (Hille, 1996; Stiefel, 1997; Kroneck y Abt, 2002). En otras palabras, aún cuando el Mo es raramente un aceptor o donador terminal de electrones, tiene un papel importante en el metabolismo de la respiración de los microorganismos que reducen al nitrato o que oxidan a las formas reducidas de azufre o sulfato (Anbar, 2004). La utilización del Mo no solo se presenta en procariontas, sino que también podemos encontrar enzimas similares en eucariotas, incluyendo al ser humano (Anbar, 2004).

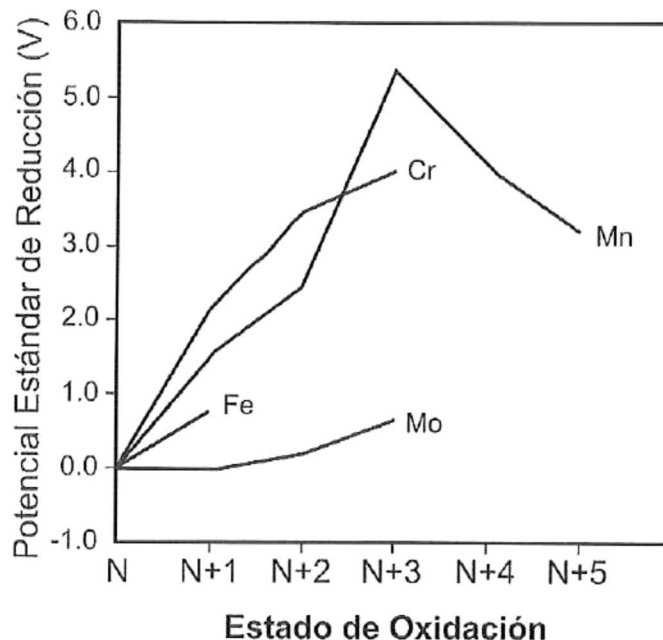


Figura 26. Diagrama del estado de oxidación del Mo, Cr, Fe y Mn. Los potenciales están dados por estándares disueltos en solución ácida en el electrodo de hidrógeno. El Mo contrasta con la mayoría de los metales debido a sus múltiples estados de oxidación, los cuales son accesibles en un pequeño rango de potenciales. Nótese que el Mo es oxidado a Mo (IV) a un potencial redox relativamente bajo, similar al del Fe (III). Tomado y modificado de Anbar (2004).

Es intrigante el hecho de que el Mo sea un elemento bioquímicamente tan ubicuo, dada su escasez en la superficie de la Tierra. La razón para esta paradoja es desconocida (Anbar, 2004). Una posible explicación podría ser que, en relación a otros metales de transición, es un elemento caracterizado con la mayor adaptación evolutiva con respecto a su abundancia en océanos oxigenados. Esta adaptación es posible que sea el legado de la evolución de la química prebiótica en ambientes ricos en Mo (quizá en asociación con sulfuros). En base a esta paradoja se han desarrollado diversas hipótesis respecto a la importancia del Mo en la evolución de la vida en la Tierra (Crick y Orgel, 1973; Anbar y Knoll, 2002). Por ejemplo, algunos aspectos de los modelos evolutivos

registrados en fósiles de eucariotas pertenecientes al Proterozoico pueden ser explicados debido a la escases de metales traza biológicamente esenciales en mares de aguas sulfhídricas, lo cual, sugiere un puente bioinorgánico entre la evolución del ambiente y la evolución biológica (Anbar y Knoll, 2002).

Tal vez un ejemplo del modelo anterior sería el enriquecimiento reportado de Mo (Ψ_{Mo} = de 600 a 1261) en sedimentos marinos microlaminados antiguos (Tribovillard *et al.*, 2004). Se ha tratado de explicar este enriquecimiento debido a que el Mo en general se encuentra comparativamente más enriquecido en sedimentos reducidos localizados debajo de antiguas zonas de alta productividad, los cuales contienen materia orgánica sulfurada. De esta manera, el Mo sería secuestrado en grandes cantidades por el azufre, por ejemplo a través de su coprecipitación con pirita (*e.g.*, Huerta-Díaz y Morse, 1992). Una explicación alterna al elevado enriquecimiento de Mo en sedimentos microlaminados, el cual es difícil de explicar únicamente en base a la asociación de este elemento con los sulfuros, sería la posible presencia de TM's en estos sedimentos. En apoyo a esta hipótesis, Valdivieso-Ojeda (2006) reportó valores elevados de Ψ_{Mo} en tapetes microbianos de una de las fosas de evaporación de Guerrero Negro. Este mismo autor calculó factores de enriquecimiento para sedimentos antiguos basados en concentraciones de Mo y Al reportados en la literatura y encontró que dichos factores eran sumamente elevados (Ψ_{Mo} = 100 a 1261; Tabla I). Estos enriquecimientos podrían ser explicados por la presencia de tapetes microbianos en estos ambientes antiguos (Tabla I), aunque es

conveniente mencionar que estructuras microscópicas similares a las laminaciones de los estromatolitos y los TM's también pueden originarse a partir de procesos abióticos físicos o geológicos (McLoughlin *et al.*, 2008), ya que la mayoría de las estructuras laminares Arqueanas raramente contienen microfósiles (Lepot *et al.*, 2008).

Existen razones alternas para explicar el enriquecimiento de Mo en la zona de Guerrero Negro. Por ejemplo, los perfiles de enriquecimiento de los elementos en los sedimentos de las fosas de evaporación 4 y 6 (Figuras 25a y 25c) representan entre 0.10 y 0.25 veces el enriquecimiento de perfiles de TM's y estromatolitos. Sin embargo, la distribución del enriquecimiento de Mo a lo largo de los perfiles, tanto de sedimento (GN-S-F4 y GN-S-F6) como de tapetes (GN-TM-F5 y SA-TM) es similar, lo que nos sugiere que son procesos biogeoquímicos (*e.g.*, precipitación de pirita autigénica por bacterias sulfato-reductoras) similares a los que mantienen al Mo dentro del TM o del sedimento (Figura 25). En el caso particular de la Fosa 4, el enriquecimiento puede estar dado por la asociación con oxihidróxidos de Fe y Mn que pueden formarse en la parte óxica superficial del sedimento, mientras que en las partes más profundas del sedimento los enriquecimientos pudieran estar asociados a sulfuros metálicos autigénicos. Sin embargo, es posible que todas estas fases minerales tengan poca influencia en los enriquecimientos de Mo, dado que todo parece indicar que la zona de Guerrero Negro presenta concentraciones sumamente bajas de Fe reactivo (o lábil) y, por lo tanto, la formación de oxihidróxidos y

sulfuros de Fe podría estar seriamente limitada (Janet Reimer, comunicación personal). Otro factor a tomar en cuenta es que la salina de Guerrero Negro se encuentra en una zona de vientos predominantes fuertes a moderados durante la mayor parte del año (14.4 a 21.6 km h⁻¹; Ortlieb y Pierre, 1981; Pérez-Villegas, 1989; Kasper-Zubillaga y Zolezzi-Ruiz, 2007). De hecho, esta característica de la zona es una de las razones principales por las cuales se pueden evaporar grandes cantidades de agua de mar para obtener sal. Estos vientos podrían, en principio, transportar material terrígeno a la columna de agua y, eventualmente, hacia el sedimento. De acuerdo a Kasper-Zubillaga y Zolezzi-Ruiz (2007), los vientos son lo suficientemente fuertes y frecuentes como para transportar minerales pesados y magnetita. Además, cabe señalar que esta zona se encuentra expuesta a la condición de “Viento Santana” (Castro *et al.*, 2006).

Para tener una aproximación de la cantidad de metales que son transportados por el viento en forma de material de origen terrígeno, se recolectaron tres muestras de suelos de las dunas (SUELO-S) y una de los diques de las fosas de evaporación (ver Figura 3 para su localización). Estos suelos muestran enriquecimientos ($^{SUE}\psi_{Me}$) cercanos al valor promedio de la corteza terrestre (Li y Schoonmaker, 2003), con valores de enriquecimiento promedio de $^{SUE}\psi_{Fe} = 0.33 \pm 0.18$, $^{SUE}\psi_{Zn} = 0.39 \pm 0.21$, $^{SUE}\psi_{Cd} = 9.3 \pm 5.2$, $^{SUE}\psi_{Mo} = 0.17 \pm 0.12$ y $^{SUE}\psi_V = 0.88 \pm 0.62$ (Tabla XII). En otras palabras, excepto por el Cd, los valores de enriquecimiento no parecen indicar que los

suelos circundantes representen aportes importantes de metales a las fosas de evaporación o a la Laguna Ojo de Liebre. Sería conveniente realizar experimentos de disolución de este material terrígeno, con el cual se pudiera medir la liberación de metales en aguas hipersalinas, para darnos una mejor idea de la procedencia de algunos de estos metales. Para el caso específico del $^{SUE}\Psi_{Cd}$ en suelos (9.3 ± 5.2 ; Tabla XII), este substrato podría ser una fuente importante de aporte de Cd a la columna de agua y a los sedimentos. Si suponemos que las tres muestras analizadas son representativas de la zona, entonces la contribución relativa de este elemento a los sedimentos podría ser calculada si se conocen las concentraciones de Cd y Al autigénicos (Cd_{aut} y Al_{aut} , respectivamente), en los suelos circundantes ($^{SUE}Cd_{aut}$) y en los sedimentos de la Laguna Ojo de Liebre ($^{LOL}Cd_{aut}$) o en los sedimentos de cada uno de los sitios de muestreo de Guerrero Negro ($^{MUESTRA}Cd_{aut}$). Las concentraciones autigénicas es posible calcularlas utilizando la siguiente ecuación (Morford y Emerson, 1999):

$$Cd_{aut} = Cd_{tot} - \left(\frac{Cd_{det}}{Al_{det}} \right) \times Al_{tot} \quad (4)$$

en donde el término (Cd_{det}/Al_{det}) corresponde, en este caso, a los valores reportados por Li y Schoonmaker (2003).

Tabla XII. Factores de enriquecimiento promedio (de los metales Fe, Zn Cd, Mo y V), de los suelos ($^{SUE}\Psi_{Me}$) colectados de dunas de la salina de Guerrero Negro. La localización exacta del lugar de recolección de estas muestras se puede observar en la Figura 3.

Muestra	$^{SUE}\Psi_{Fe}$ (razón molar)	$^{SUE}\Psi_{Zn}$ (razón molar)	$^{SUE}\Psi_{Cd}$ (razón molar)	$^{SUE}\Psi_{Mo}$ (razón molar)	$^{SUE}\Psi_V$ (razón molar)
Duna 1	0.37	0.41	7.1	0.14	0.61
Duna 2	0.49	0.58	14.4	0.08	1.67
Duna 3	0.37	0.47	12.6	0.12	1.02
Duna 4	0.07	0.10	3.1	0.34	0.23
Promedio	0.33 ± 0.18	0.39 ± 0.21	9.3 ± 5.2	0.17 ± 0.12	0.88 ± 0.62
DER (%)	55	54	56	71	70
Máximo	0.49	0.58	14.4	0.34	1.67
Mínimo	0.07	0.10	3.1	0.08	0.23

La suposición detrás de estos cálculos es que la fracción autigénica de Cd en una partícula de polvo proveniente de los suelos circundantes, sería la que se mezclaría con los sedimentos de la Laguna Ojo de Liebre o de las fosas de evaporación de Guerrero Negro. El porcentaje que aportaría esta partícula podría entonces ser calculado como:

$$\text{Aporte de suelos (\%)} = \left(\frac{^{SUE}Cd_{aut}}{^{MUESTRA}Cd_{aut}} \right) \times 100 \quad (5)$$

La Tabla XIII nos muestra que el aporte que potencialmente pudieran tener los suelos ($^{SUE}Cd_{aut}$) al cadmio autigénico de los sedimentos y tapetes microbianos de la Salina de Guerrero Negro y Laguna Ojo de Liebre ($^{MUESTRA}Cd_{aut}$) va de 81 a 1117%. El hecho de que la mayoría de los porcentajes

mostrados en la Tabla XIII se encuentren muy por arriba del 100% nos indica que la cantidad de Cd autigénico asociado a las partículas de origen terrestre es más que suficiente para justificar las concentraciones y enriquecimientos de este elemento en las muestras de sedimentos y tapetes microbianos de Guerrero Negro. Lo que es más, la Tabla XIII también nos muestra que las concentraciones de Cd autigénico (y por consiguiente, los enriquecimientos) de los suelos y de los sedimentos de la Laguna Ojo de Libre son esencialmente las mismas, lo que sugiere que los suelos pudieran ser el origen del Cd medido en los sedimentos de esta laguna (además del proporcionado por la PP). En otras palabras, los sedimentos de los suelos (DUNA-S) están enriquecidos en Cd_{aut} y posiblemente estén aportando una parte importante de todo el enriquecimiento de Cd en los sedimentos y tapetes microbianos de Guerrero Negro y Laguna Ojo de Liebre. Es importante mencionar que estos cálculos se hicieron sin tomar en cuenta el posible aporte por la influencia del Cd asociado a la PP de las fosas de evaporación y de la reportada para la Laguna Ojo de Liebre (PP = 47.2 mg-C m⁻² día⁻¹; Plegar y Swing, 1962).

En la fosa 5, que es en donde se encuentran los TM's mejor desarrollados, todos los elementos (excepto el Mo) permanecen relativamente constantes con la profundidad, desde la interfase agua-TM hasta la interfase TM-sedimento, después de la cual estos elementos se ven enriquecidos (Figura 25b).

Tabla XIII. Porcentaje de Cd autigénico (Cd_{aut}) aportado por los suelos a los sedimentos y tapetes microbianos de la Salina de Guerrero Negro y Laguna Ojo de Libre. El Cd_{aut} y el porcentaje de Cd aportado por los suelos se calculó por medio de las ecuaciones (4) y (5), respectivamente.

Nombre de la muestra	Código	Cd_{aut}	Cd autigénico aportado por los suelos (%)
Laguna Ojo de Liebre	LOL-S	68	97
Fosa 1	GN-S-F1	81	81
Fosa 2	GN-S-F2	9.6	685
Fosa 3	GN-S-F3	5.9	1117
Fosa 4	GN-S-F4	15	453
Fosa 6	GN-S-F6	20	326
Fosa 7	GN-S-F7	28	239
Fosa 8	GN-S-F8	34	197
Dunas	DUNA-S	66	---
Fosa 5	GN-TM-F5	7.9	841
Lyngbya	LYN-TM	33	177
Salitral	SA-TM	11	608

En el caso del Mo, este elemento presenta un enriquecimiento en las partes más profundas del TM, lugar en donde ocurren procesos de sulfatoreducción y formación de sulfuros de hierro autigénicos (e.g., monosulfuros de Fe, pirita). Es entonces posible que el Mo sea almacenado en forma de sulfuros autigénicos en los TM's. La disminución subsecuente en la concentración del Mo en la parte correspondiente al sedimento (Figura 25b) podría sugerir que este metal es utilizado y conservado de alguna manera por

los TM's. Un comportamiento similar se puede observar para el caso de los sedimentos de la Fosa 6 (Figura 25c), en donde todos los elementos, excepto el Mo, se comportan de manera similar, disminuyendo a partir de la interfase agua-sedimento hacia el fondo. En contraste, el Mo presenta un máximo subsuperficial entre los 2.5 y los 4.5 cm, profundidad a la cual las bacterias sulfatoreductoras podrían influir en la acumulación de este elemento. Sin embargo, como se puede observar en la Figura 25c, la magnitud de la acumulación de Mo en los TM's de la fosa 5 (Figura 25b) es hasta cuatro veces mayor en relación a la observada en los sedimentos de la Fosa 6.

El TM de Laguna Figueroa es un caso especial, pues todos los perfiles de los metales se comportan de manera similar. Con un máximo cerca de la interfase agua (atmósfera)-TM, a los 0.5 cm (Figura 25e). Estos máximos pudieran ser congruentes con los efectos ocasionados por aportes meteóricos a los tapetes microbianos. Se sabe que aumentos en las tasas de sedimentación orgánica producidas por lluvias intensas pueden producir incrementos en las tasas de descomposición orgánica en relación a las de la fotosíntesis oxigénica (Des Marais *et al.*, 1992). Estos incrementos producen a su vez altas tasas de reducción de sulfato, con un consiguiente incremento en la producción de sulfuros (Des Marais *et al.*, 1992). Esta situación se observó en la Laguna Figueroa, en donde las grandes inundaciones de 1978-1980 dejaron sobre los tapetes una capa de minerales silicoclásticos y arcillosos de 2.5 cm de grosor que detuvieron la depositación de sedimentos laminados (Stolz y Margulis,

1984). Para 1982, las actividades de las bacterias sulfatoreductoras habían re TRABAJADO esta capa de minerales, transformándolos en una capa de lodo anóxico rica en sulfuros de 5 cm de espesor debajo de una capa de 1 mm de evaporitas (Stolz y Margulis, 1984). Les tomó a los tapetes microbianos de Laguna Figueroa aproximadamente cinco años reponerse de los efectos de la inundación (Margulis *et al.*, 1986). La Figura 27 muestra la precipitación pluvial anual (1956 a 2003) para la estación de El Socorro, la zona más cercana a Laguna Figueroa con la que se cuenta con este tipo de información (CONAGUA, 2004). Como se puede observar, el perfil de esta figura presenta una distribución trimodal, en donde cada modo semeja bastante al perfil observado para los perfiles de los metales analizados en este trabajo. Si bien la relación puede ser meramente casual, ya que no se cuenta con las tasas de acreción para los tapetes microbianos de Laguna Figueroa, cuando menos sugiere una posible relación entre la precipitación pluvial y la distribución vertical de metales.

En el caso de los estromatolitos fósiles del Precámbrico, los perfiles radiales de los metales fueron también muy similares entre ellos, análogo al comportamiento de los metales observado en los TM's "lineales" de Laguna Figueroa (Figura 25e). Sin embargo, a diferencia de los tapetes microbianos actuales, no es posible asignar enriquecimientos específicos para una "profundidad" dada.

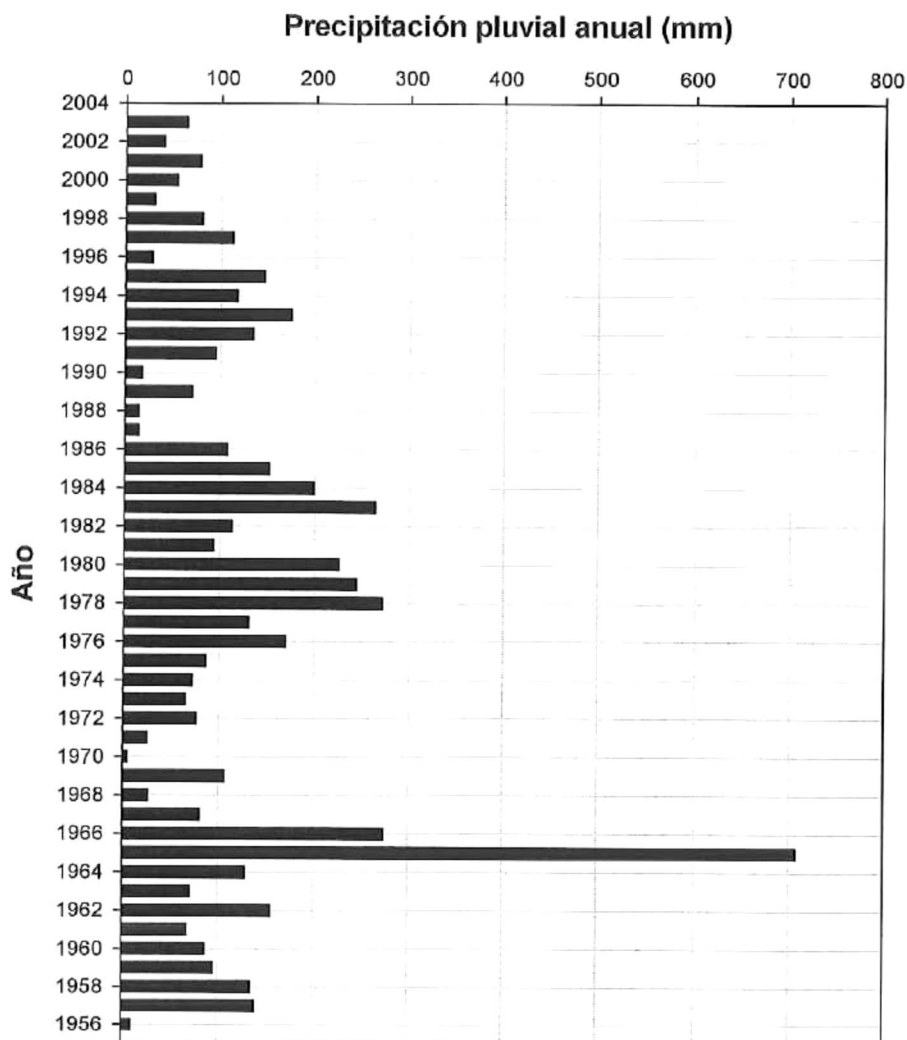


Figura 27. Precipitación pluvial anual (mm) de 1956 al 2003, de la estación meteorológica "El Socorro". Datos proporcionados por la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA). La localización exacta de la estación meteorológica se muestra en la Figura 6.

Es difícil poder especular las razones de este comportamiento, excepto que la parte media es la que muestra los enriquecimientos más pronunciados. Por otro lado, estos resultados apoyan la hipótesis planteada inicialmente de utilizar a los factores de enriquecimiento de Zn y, especialmente, los de Mo y Cd para reconocer posibles presencias de tapetes microbianos antiguos (*e.g.*,

Precámbrico). Para el caso del Ψ_{Mo} , la Figura 20c muestra que los resultados para los estromatolitos del Precámbrico de Caborca no difieren significativamente ($P = 0.0732$) de los obtenidos para los tapetes microbianos presentes actualmente en Guerrero Negro (GN-TM-F5). Para el caso del Cd, se puede observar en la Figura 18c que los siete valores más elevados de Ψ_{Cd} (rango de 80 a 650) corresponden exclusivamente a muestras de tapetes microbianos (ESTR, PR-TM, YELL-TM, GN-TM-F5, SA-TM, LF-TM y BAH-TM), mientras que las muestras de sedimento mostraron los valores menos elevados (rango de 30 a 60). La muestra de *Lyngbya* fue la única excepción, ya que presentó el valor menos elevado (18). Sin embargo, estos resultados con Mo y Cd resaltan el hecho de que todavía no sabemos la razón por la cual el Mo y el Cd se encuentran tan enriquecidos en estratos microlaminados de núcleos de sedimentos antiguos (y en los tapetes microbianos modernos). Investigación adicional con estromatolitos de diferentes edades a lo largo de toda la historia de la vida en la Tierra es necesaria para de esta manera tener un registro continuo del enriquecimiento de Mo y Cd para saber que tan confiable es su posible utilización como proxy para establecer la presencia de TM's en estructuras sedimentarias antiguas.

Paleosalinidad

El Mo es uno de los metales de transición más abundante en el agua de mar (105 a 107 nM; Collier, 1985; Emerson y Huested, 1991; Morford y

Emerson, 1999), además de mostrar comportamiento conservativo con la salinidad (Tourtelot, 1964; Berrang y Grill, 1974; Contreras *et al.*, 1978; Prange y Kremling, 1985; Shiller y Boyle, 1991; Archer y Vance, 2008). El V le sigue en abundancia, con una concentración en agua de mar de 35 a 45 nM (Collier, 1985; Emerson y Husted, 1991; Morford y Emerson, 1999). Otra de las razones por las cuales las células microbianas tienden a utilizar Mo es la utilización de este metal para tolerar condiciones de hipersalinidad (Zerkle *et al.*, 2005). Esta característica pudiera ser útil para desarrollar una herramienta que nos indique la salinidad en ambientes antiguos (paleosalinidad), sobre todo debido a que existen muy pocos estudios relacionados con proxies que indiquen paleosalinidad. Berner *et al.* (1979) y Berner y Raiswell (1984) utilizaron la relación C/S como indicador de paleosalinidad, aprovechando la diferencia existente en la concentración de sulfato disuelto entre agua de mar y agua dulce. Sin embargo, este proxy solo permite diferenciar a los sedimentos marinos de los del agua dulce.

En este trabajo se observó que existía una relación entre el Ψ_{Mo} de los sedimentos de Guerrero Negro (Fosas 1 a 5) y la salinidad de la columna de agua sobreyacente, la cual resultó ser semiexponencial, con el \log_{10} del factor de enriquecimiento mostrando una excelente correlación con la salinidad ($r^2 = 0.873$, $p < 0.001$, $n = 32$; Figura 28). La ecuación empírica obtenida fue:

$$\log(\Psi_{Mo}) = (0.0480 \pm 0.0033)(\text{salinidad}) - (2.70 \pm 0.30) \quad (6)$$

En base al rango de salinidades utilizado en esta ecuación, sería razonable plantear que su utilización debería estar restringida a sedimentos cuyas aguas sobreyacentes posean salinidades de 40 a 110 ‰ (rango de salinidades de las Fosas 1 a 5). En principio, sería factible utilizar la ecuación (6) para calcular la salinidad de diferentes sedimentos hipersalinos, como los de las otras fosas de evaporación de Guerrero Negro no consideradas en la regresión antes mencionada (GN-S-F1, GN-S-F2, GN-S-F3 y GN-S-F4), los de la Laguna Ojo de Liebre (LOL-S), o los de zonas hipersalinas de otras regiones del mundo (e.g. Laguna Figueroa, Puerto Rico y Bahamas). El resultado de realizar este ejercicio se puede ver en la Tabla XIV, la cual muestra que la salinidad calculada (S_c) para otras fosas de evaporación y regiones del mundo no es muy diferente de la salinidad reportada (S_r) para el agua sobreyacente. En general, las diferencias entre S_c y S_r , calculadas como

$$\text{Diferencia (en \%)} = \left(\frac{S_r - S_c}{S_r} \right) \times 100 \quad (7)$$

van de 1.0 a 19% (valor absoluto), excepto para el caso de los tapetes microbianos de la Laguna Ojo de Liebre (*Lyngbya*) y de los estromatolitos de las Bahamas, con diferencias de -62 y -187%, respectivamente (Tabla XIV).

Tabla XIV. Comparación entre la salinidad calculada (S_c) y la salinidad reportada (S_r) en sedimentos, tapetes microbianos (TM) y estromatolitos de diferentes edades. La diferencia entre salinidades fue calculada como Diferencia (en %) = $(S_r - S_c) \times 100 / S_r$. A menos que se especifique la fuente, los valores de S_r fueron medidos directamente en las aguas sobreyacentes de la muestra referida.

Muestra	Ψ_{Mo}	S_c (‰)	S_r (‰)	Diferencia (%)	Observaciones
TM Fosa 5	196	104	105	1.0	Tapete microbiano hipersalino
Fosa 4	54	93	90	-3.3	Sedimento normal hipersalino
Fosa 1	0.4	48	50	4.0	Sedimento normal hipersalino
Fosa 2	12	79	75	-5.3	Sedimento normal hipersalino
Fosa 3	15	81	86	5.8	Sedimento normal hipersalino
Laguna Ojo de Liebre	0.5	50	47	-6.4	Sedimento normal hipersalino
TM Salitral	463	112	95	-18	Tapete microbiano hipersalino aislado del sistema de fosas de evaporación de la Salina de Guerrero Negro
TM Laguna Figueroa	84.4	96	81	-19	Tapete microbiano hipersalino de Laguna Figueroa B.C. El valor de salinidad corresponde al promedio reportado por Siqueiros-Beltrones (1988).
Estromatolito fósil del Precámbrico	19	83	70	-19	El valor de salinidad corresponde al reportado para el Precámbrico por Knauth (2005)
TM Puerto Rico	45	91	113	19	Amplio rango de salinidad (40 a 265 ‰) reportado por Casillas-Martínez <i>et al.</i> (2005). Como S_r se tomó el valor intermedio de este rango
TM <i>Lyngbia</i>	9	76	47	-62	Tapete microbiano hipersalino de la Laguna Ojo de Liebre dominado por <i>Lyngbia sp.</i>
Estromatolito Bahamas	321	109	38	-187	¿Fosas de evaporación o condiciones oceánicas? El valor de S_r fue tomado de Davis <i>et al.</i> , (1983)

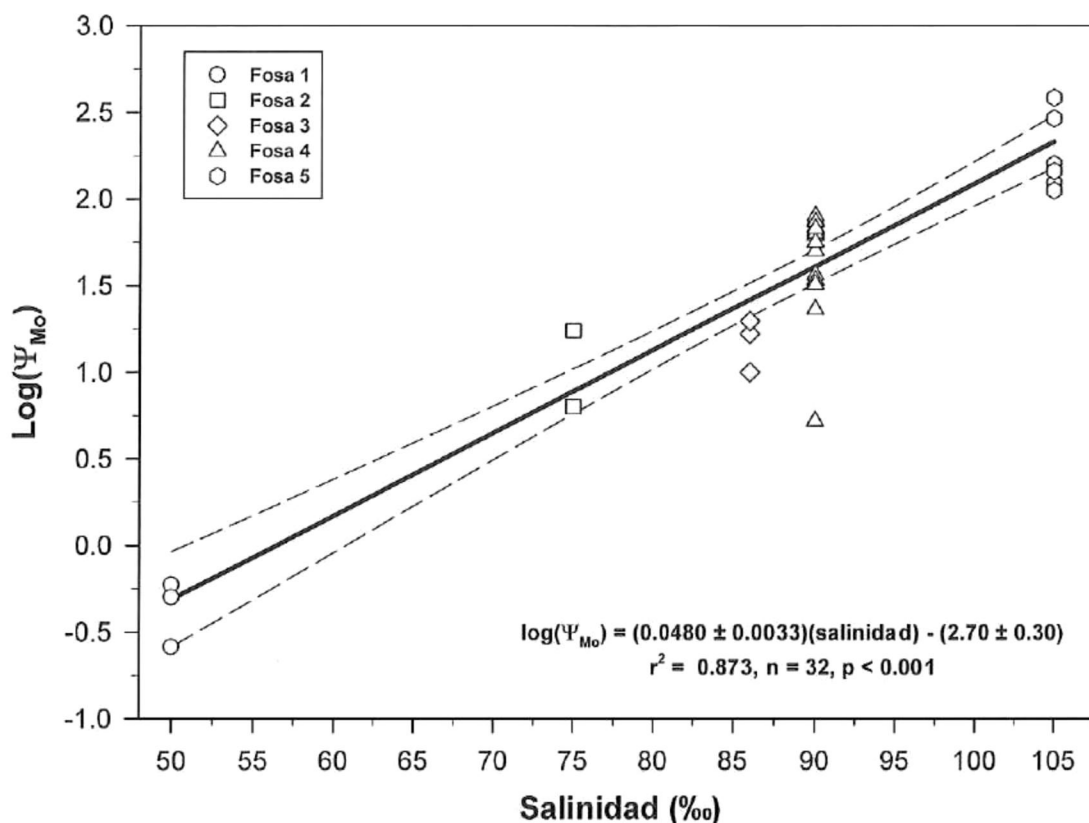


Figura 28. Logaritmo del factor de enriquecimiento de Mo (Ψ_{Mo}) en sedimentos de Guerrero Negro (Fosas 1 a 5) vs. la salinidad observada en el agua sobreyacente. Las líneas discontinuas representan el 95% de nivel de confianza.

Considerando la crudeza del cálculo y la simpleza de la ecuación, los resultados obtenidos podrían considerarse como excelentes. Por ejemplo, para los sedimentos de la Laguna Ojo de Liebre y las Fosas 1 a 5 de la Salina de Guerrero Negro, las diferencias entre S_c y S_r estuvieron en el rango 1.0 a -6.4%. En el caso del TM dominado por *Lyngbya sp.*, la gran diferencia entre S_c y S_r (-62%) pudiera deberse a que este TM no presenta asociaciones de otros grupos de microorganismos, tales como las bacterias sulfatoreductoras o metanógenas, perdiendo así tal vez su capacidad para retener Mo. Para el caso

de los estromatolitos de las Bahamas (-187%) pudieron haber sido recolectados de una fosa de evaporación en donde la salinidad era mucho mayor que la del océano circundante. Desafortunadamente, esta muestra fue proporcionada sin reportar la salinidad del agua de la zona de recolección. Para el caso del TM de Puerto Rico, se optó por utilizar el valor de salinidad intermedio (113 ‰) del rango (40 a 265 ‰) reportado por Casillas-Martínez *et al.* (2005) en el lugar de muestreo (40 a 150 ‰ en época de lluvias y 150 a 265 ‰ en época de sequía). El resultado final produjo una diferencia de únicamente 19% para esta zona (Tabla XIII).

Para el caso del estromatolito fósil del Precámbrico, se utilizó el único valor reportado de salinidad para esta época por Knauth (2005), con el que se obtuvo una diferencia de -19%. Cabe aclarar que este autor calculó el valor de salinidad a partir de la concentración de O₂ atmosférico (debido a que la salinidad puede tener un fuerte efecto en la solubilidad de los gases atmosféricos, especialmente el oxígeno; Knauth, 2005) en el Arqueano (la cual era 30% menor al valor actual) y, por tanto, generalizó a 70‰ la salinidad de todo el océano Archeano. Si tomamos en cuenta que dado que los estromatolitos crecen en zonas costeras, en donde la evaporación normal promueve de manera natural una mayor salinidad, es posible que la diferencia absoluta obtenida pudiera haber sido menor del -19%, debido a una subestimación en la salinidad por Knauth (2005).

Esta nueva herramienta para calcular paleosalinidades podría ser refinada si se incluyen en la ecuación (6) un mayor número de muestras de diferentes salinidades y, de preferencia, de diferentes edades para que tal vez en un futuro próximo se pueda calcular de manera más acertada la paleosalinidad a través de la utilización del Ψ_{Mo} .

CONCLUSIONES

- 1) Las concentraciones de los elementos “testigo” (Fe y Zn) no presentaron enriquecimientos substanciales, con valores que generalmente estuvieron en el rango $0.2 \leq \Psi_{Me} \leq 5$ (.e., ni enriquecidos ni empobrecidos), excepto para el caso de algunos sitios de muestreo (LF-TM, ESTR, BAH-TM) para Zn, todos ellos pertenecientes a tapetes microbianos. Estos resultados están de acuerdo con la hipótesis planteada inicialmente en este trabajo.
- 2) Los resultados obtenidos para V ($0.2 \leq \Psi_V \leq 5$, excepto para BAH-TM) muestran que este elemento no es bioacumulado de manera significativa por los tapetes microbianos y que tampoco es transferido a los sedimentos subyacentes. Estos resultados no estuvieron de acuerdo con la hipótesis planteada en este trabajo.
- 3) Todas las muestras de Cd y la mayor parte de las de Mo se encontraron enriquecidas con respecto a la corteza terrestre, con valores de $\Psi_{Me} > 5$. Estos resultados también se encuentran de acuerdo con la hipótesis planteada inicialmente en este trabajo. Los enriquecimientos de Mo y Cd

que se presentan en los tapetes microbianos de todos los ambientes considerados (incluidos los hipersalinos e hidrotermales), indican que el Mo y el Cd son bioacumulados por los tapetes microbianos y que existe una transferencia de metales traza de los tapetes a los sedimentos subyacentes.

- 4) Este diferencial en el enriquecimiento (y bioacumulación) de elementos en sedimentos (y tapetes microbianos) nos puede acercar más a la posibilidad de utilizar al Ψ_{Mo} y al Ψ_{Cd} (en conjunto con los Ψ_{Fe} y Ψ_{Zn}) como proxies de la presencia de tapetes microbianos en estructuras sedimentarias modernas y antiguas.
- 5) Los enriquecimientos calculados en base a la razón $(\text{Me}/\text{Al})_{\text{referencia}}$ de sedimentos cercanos a las zonas estudio (Laguna Ojo de Liebre, Pacífico Mexicano), o con los valores Me/Al del Precámbrico (para el caso de los estromatolitos fósiles), no cambió significativamente los resultados para Mo, que continuaron mostrando enriquecimientos elevados (Tablas 10 y 11). Sin embargo, los resultados para Cd fueron completamente diferentes, ya que los enriquecimientos desaparecieron o fueron reducidos de manera importante (Tablas 10 y 11). Estos últimos resultados nos indican que el enriquecimiento con Cd se encuentra ampliamente distribuido, especialmente en los sedimentos del área de Guerrero Negro y Laguna Ojo de Liebre.
- 6) Existe una correlación significativa ($r^2 = 0.873$, $p < 0.001$, $n = 32$) entre el $\log(\Psi_{\text{Me}})$ de los sedimentos de la Salina de Guerrero Negro y la correspondiente salinidad del agua sobreyacente. Estos resultados implican

la posibilidad de utilizar esta relación para calcular valores de paleosalinidad en sedimentos antiguos.

- 7) El enriquecimiento de Mo no pudo ser explicado en base al aporte eólico de partículas de origen terrígeno. Sin embargo, este aporte podría ser importante para el caso del Cd (rango de 3.1 a 14.4%), ya que cálculos realizados para establecer la cantidad de Cd autigénico en suelos y sedimentos indicaron que este elemento podría contribuir hasta con el 1117% del enriquecimiento observado para las muestras de la Salina de Guerrero Negro.

REFERENCIAS

- Abed R.M.M., Safi N.M.D., Köster J., de Beer D., El-Nahhal Y., Rullkötter J. y García-Pichel F. (2002) Microbial diversity of a heavily polluted microbial mats and its community changes following degradation of petroleum compounds. *Applied and environmental microbiology*. 68(4):1674-1683.
- Anbar A.D., Duan Y., Lyons T.W., Arnold G.L., Kendall B., Creaser R.A., Kaufman A.J., Gordon G.W., Scott C., Garvin J. y Buick R. (2007) A whiff of oxygen before the great oxidation event? *Science*, Vol 317: 1903-1906 pp.
- Anbar A.D. y Knoll A.H. (2002) Proterozoic ocean chemistry and evolution: A bioinorganic bridge? *Science* (297):1137-1142 pp.
- Archer C. y Vance D. (2008) The isotopic signature of the global riverine molybdenum flux and anoxia in the ancient oceans. *Nature* (1):597-600 pp.
- Arp G., Thiel V., Reimer A., Michaelis W. y Reitner J. (1999) Biofilm exopolymers control microbialite formation at thermal springs discharging into the alkaline Pyramid Lake, Nevada, USA. *Sed. Geol.* (126):159-176 pp.
- Arp, G., Reimer, A., y Reitner, J. (2001) Photosynthesis-induced biofilm calcification and calcium concentrations in Phanerozoic oceans. *Science*: 292, 1701-1704.

- Barocio-León O. A., Millán-Nuñez R., Santamaría-del-Ángel E. y González-Silvera A. (2007) Productividad primaria del fitoplancton en la zona eufótica del Sistema de la Corriente de California estimada mediante imágenes del CZCS. *Ciencias Marinas* 33(1):59-72 pp.
- Bebout B.M., Fitzpatrick M.W. y Paerl H.W. (1993) Identification of the sources of energy for nitrogen fixation and physiological characterization of nitrogen-fixing members of a marine microbial mat community. *Appl. Environ. Microbiol.* 59: 1495-1503.
- Bebout B.M., Paerl H.W., Bauer J.E., Canfield D.E. y Des Marais D.J. (1994) Nitrogen cycling in microbial mat communities: The quantitative importance of N-fixation and other sources of N for primary productivity. In L. Stal and P. Caumette (ed.), *Microbial mats*. Springer-Verlag, Berlin, Alemania. 265-278 pp.
- Bebout B.M., Carpenter S.P., Des Marais D.J., Discipulo M., Embaye T., García-Pichel F., Hoehler T.M., Jahnke L.L., Keller R.M., Miller S.R., Prufert-Bebout L.E., Raleigh C., Rothrock M. y Turk K. (2002) Long-term manipulations of intact microbial mat communities in a greenhouse laboratory: simulating Earth's present and past field environments. *Astrobiology*. 2(4): 383 – 402.
- Belzile N., De Vitre R.R. y Tessier A. (1989) *In situ* collection of diagenetic iron and manganese oxyhydroxides from natural sediments. *Nature* 340, 376-377.

- Beraldi-Campesi H. y Cevallos-Ferriz R.S. (2005) Diversidad de microfósiles en la Formación Tarahumara, Sonora. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas* 22 (2): 261-271.
- Berner R.A. (1964) Stability fields of iron minerals in anaerobic marine sediments. *J. Geol.* 72, 826-834.
- Berner R.A. (1967a) Diagenesis of iron sulfides in recent marine sediments. In: Lauff G.H. (ed.) *Estuaries*. AAAS:Washington, Pub. # 83, pp. 268-272.
- Berner R.A. (1967b) Thermodynamic stability of sedimentary iron sulfides. *Am. J. Sci.* 265, 773-785.
- Berner R.A. (1970) Sedimentary pyrite formation. *Amer. J. Sci.* 268, 1-23.
- Berner R.A. (1980) Early diagenesis: a theoretical approach. Princeton, N.J. University Press. 241 pp.
- Berner R. A., Baldwin T. y Holdren Jr. G.R. (1979) Autigenic iron sulfides as paleosalinity indicators. *Journal of Sedimentary Petrology*. 49(4):1345-1350 pp.
- Berner R.A. y Raiswell R. (1984) C/S method for distinguishing freshwater from marine sedimentary rocks. *Geology* (12):365-368 pp.
- Berrang P.G. y Grill E.V. (1974) The effect of manganese oxide scavenging on molybdenum in Saanich Inlet, British Columbia. *Marine Chemistry* (2):125-148 pp.
- Bertine K. .K y Turekian K. K. (1973) Molybdenum in marine deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta* (37):1415-1434 pp.

- Beukes, N.J. y Lowe, D.R. (1989) Environmental control on diverse stromatolite morphologies in the 3000 Myr. Pongola Supergroup, South Africa. *Sedimentology*. 36: 383 – 397.
- Blank C.E., Cady S.L. y Pace N.R. (2002) Microbial Composition of Near-Boiling Silica-Depositing Thermal Springs throughout Yellowstone National Park. *Applied and Environmental Microbiology*. Vol. 68 : 5123 – 5135.
- Briggs D.E. y Crowther P.R. (1990) *Paleobiology: a synthesis*. Blackwell Scientific Publications. Berlín. Alemania. 583 pp.
- Brooks J. (1981) Organic matter III meteorites and Precambrian rocks: clues about the origin and development of living systems. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* Vol. 303 : 595 – 609.
- Bryan G. W. y Langston W. J. (1992) Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: a review. *Environmental Pollution*. (76):89-131 pp.
- Burdige D.J. y Gieskes J.M. (1983) A pore water/solid phase diagenetic model for manganese. *Am. J. Sci.* 283, 29-47.
- Butler A. (1998) Acquisition and utilization of transition metal ions by marine organisms. *Science* (281): 207-209 pp.
- Byerly, G.R., Lowe, D.R., y Walsh, M.M. (1986) Stromatolites from the 3,300-3,500 Myr Swaziland Supergroup, Barberton Mountain Land, South Africa. *Nature* 319, 489-491.

- Calvert S. E. y Pedersen T. F. (1993) Geochemistry of recent oxic and anoxic marine sediments: Implications for the geological record. *Marine Geology*. (113):67-88 pp.
- Canfield D. E., Jørgensen B. B., Fossing H., Gundersen, J., Ramsing N. B., Thamdruo B., Hansen J. W., Nielsen L. P. y Hall P. O. J. (1993) Pathways of organic carbon oxidation in three continental margin sediments. *Marine Geology* (113):27-40 pp.
- Canfield D. E., Sørensen K. B., Oren A. (2004) Biogeochemistry of a gypsum-encrusted microbial ecosystem. *Geobiology* (2):133-150 pp.
- Canfield D.E. y Des Marais D. J. (1991) Aerobic sulfate reduction in microbial mats. *Science*: 251: 1471-1473.
- Cantrell S.A., Casillas-Martínez L. y Molina M. (2006) Characterization of fungi from hypersaline environments of solar salterns using morphological and molecular techniques. *Mycological Research*. 110 : 962 – 970.
- Cantrell S.A., Hanlin R.T. y Emiliano A. (2007) *Periconia variicolor* sp. nov., a new species from Puerto Rico. *Mycologia*. 99 (3) : 482 – 487.
- Carignan, R y Tessier A. (1988) The co-diagenesis of sulfur and iron in acid lake sediments of southwestern Quebec. *Geochimical et Cosmochimica Acta*. 52: 1179-1188.
- Carmona R. y Danemann G.D. (1998) Spatiotemporal distribution of birds at the Guerrero Negro saltworks, Baja California Sur, Mexico. *Ciencias Marinas*. 24 (4) 389-408.

- Carranza-Edwards A., Gutiérrez-Estrada M. y Rodríguez-Torres R. (1975) Unidades morfotectónicas continentales de las costas mexicanas. An. Centro Cienc. del Mar y Limnol., Univ. Nal. Autón. México, 2(1): 81-88.
- Carranza-Edwards A., Bocanegra-García G., Rosales-Holz L., de Pablo-Galán L. (1998) Beach sands from Baja California Peninsula, México: Sedimentary Geology (119):263-274 pp.
- Casillas-Martinez L., Gonzalez L. M., Fuentes-Figueroa Z., Castro M., Nieves-Mendez D.M Hernandez C., Ramirez W., Systma R. E., Perez-Jimenez J. y Visscher P. T. (2005) Community Structure, Geochemical Characteristics and Mineralogy of a Hypersaline Microbial Mat, Cabo Rojo, PR. Geomicrobiology Journal. 22: 269-281 pp.
- Castanier S., Metayer-Levrel L. G. y Perthuisot J. P. (2000) Bacterial roles in the precipitation of carbonate minerals. En Riding R.E., Awramik S.M., editors. Microbial Sediments, Berlin,, Alemania. Springer-Verlag. 32-39 pp.
- Castenholz R.W. (1994) Microbial mat research: the recent past and new perspectives. In Stal L.J. Caumette P, editors. Microbial Mats: Structure, development and environmental significance, Berlin, Alemania. Springer-Verlag. 3-18 pp.
- Castro R., Mascarenhas A., Martínez-Díaz-De-León Á., Durazo R. y Gil-Silva E. (2006) Spatial influence and oceanic thermal response to Santa Ana events along the Baja California peninsula. *Atmósfera* 19(3): 195-211 pp.

- Cevallos-Ferriz, S. y Weber, R. (1982) Arquitectura, estructura y ambiente de depósito de algunos estromatolitos del Precámbrico sedimentario de Caborca, Sonora: Univ. Nal. Auton. Mexico, Inst. Geología, Revista, v. 4, p. 97-103.
- Cevallos-Ferriz S., Pelayo-Ledesma A. y Salcido-Reyna A. (1988) Presencia del estromatolito *Colonnella Komar*, 1964 y su contribución al esquema paleoecológico de la Formación Gamuza (Rífico) de Caborca, Sonora. Univ. Autón. México. Inst. Geología. Revista vol 7. número 2. p 206 – 216.
- Chacon E., Berrendo E. y García-Pitchel F. (2006) Biogeological signatures of microboring cyanobacterial communities in marine carbonates from Cabo Rojo, Puerto Rico. *Sedimentary Geology*. 185 : 215 – 228.
- Chafetz H.S. y Buczynski C. (1992) Bacterially induced lithification of microbial mats. *Palaios*. 7:277-293.
- Collier R. W. (1985) Molybdenum in the Northeast Pacific Ocean. *Limnology and Oceanography* 30(6): 1351-1354 pp.
- Colodner D., Sachs J., Ravizza G., Tuerekian K., Edmond J. y Boyle E. (1993) The geochemical cycle of rhenium: a reconnaissance. *Earth and Planetary Science Letters* (117): 205-221 pp.
- CONAGUA (2004) Reporte de variables meteorológicas. Gerencia Regional de la Península de Baja California, Subgerencia Regional Técnica, Jefatura de Proyecto de Meteorología.

- Contreras R., Fogg T., Chasteen N. D., Gaudette H. y Lyons B. (1978) Molybdenum in pore waters of anoxic marine sediments by electron paramagnetic resonance spectroscopy. *Marine Chemistry* (6): 365-373 pp.
- Cooper D.C. y Morse J.W. (1998) Biogeochemical controls on trace metal cycling in anoxic marine sediments. *Environ. Sci. Technol.* 32, 327-330.
- Costerton J. W. Lewandowski Z., Caldwell D. E., Korber D. R. y Lappin-Scott H. M. (1995) Microbial biofilms. *Annual Review Microbiology* (49): 711-745 pp.
- Crans D.C., Smee J.J., Gaidamauskas E. y Yang L. (2004) The chemistry and biochemistry of vanadium and the biological activities exerted by vanadium compounds. *Chem. Rev.* 104:849-902.
- Crick F. H. y Orgel L. E. (1973) Directed panspermia. *Icarus* (19): 241-346 pp.
- Cronin J.R. y Chang S. (1993) Organic matter in meteorites: molecular and isotopic analyses of the Murchison meteorite. In *The Chemistry of Life's Origin* (eds. J.M. Greenberg, C.X. Mendoza-Gómez, y V. Pirronello). Kluwer Academic, pp. 209–258.
- Crusius J., Calvert S., Pedersen T. y Sage D. (1996) Rhenium and molybdenum enrichments in sediments as indicators of oxic, suboxic and sulfidic conditions of deposition. *Earth Planet. Sci. Lett.* 145: 65-78.
- Dade W.B., Davis J.D., Nichols P.D., Nowell A.R.M., Thistle D., Trexler M. y White D.C. (1990) Effects of bacterial exopolymer adhesion on the entrainment of sand. *Geomicrobiology Journal.* (8): 1-16 pp.

- De los Ríos A., Acaso C., Wierzchos J., Fernandez-Valiente E., y Quesada A. (2004) Microstructural characterization of cyanobacterial mats from the McMurdo Ice Shelf, Antarctica. *Appl. Environ. Microbiol.* 70:560-580.
- Decho A. W. (1990) Microbial exopolymer secretions in ocean environments: Their role(s) in food webs and marine processes. *Oceanography Marine Biology Annual Review.* (28): 73-153 pp.
- Decho A. W. (2000) Microbial biofilms in intertidal systems. *Cont. Shelf. Res.* (20): 1257-1273 pp.
- Decho A W., Visscher P. T. y Reid R. P. (2005) Production and cycling of natural microbial exopolymers (EPS) within a marine stromatolite. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* (219): 71-86 pp.
- Des Marais D.J. (1990) Microbial mats and the early evolution of life. *Trends Ecol. Evol.* (5): 140-144 pp.
- Des Marais D.J. (1995) The Biogeochemistry of hypersaline microbial mats. In: *Advances in Microbial Ecology, Volume 14*, editado por J. Gwynfryn Jones. Plenum Press, New York, 251-274.
- Des Marais D.J. (2003) Biogeochemistry of Hypersaline Microbial Mats Illustrates the dynamics of modern microbial ecosystems and the early evolution of the biosphere. *Biol. Bull.* 204: 160-167.
- Des Marais y Walter (1999) Astrobiology: Exploring the origins, evolution and distribution of life in the universe. *Annual Review of Ecology Systems.* 30, 397-420.

- Des Marais D.J., D'Amelio E., Farmer J.D., Jørgensen B.B., Palmisano A.C. and Pierson B.K. (1992) Case study of a modern microbial mat-building community: The submerged cyanobacterial mats of Guerrero Negro, Baja California Sur, Mexico. In: Schopf W.J. and Klein C. (eds.) *The Proterozoic Biosphere: A Multidisciplinary Study*. Cambridge University Press:New York, pp. 325-334.
- Dill R.F., Shinn E.A., Jones A.T., Kelly K. y Steinen R.P. (1986) Gigant subtidal stromatolites forming in normal salinity water. *Nature* (324): 55-58 pp.
- Domel W.N. y Brock T.D. (1977) Structure, growth, and decomposition of laminated algal-bacterial mats in alkaline hot springs. *Applied and Environmental Microbiology*. 433 – 452.
- Dravis J.J. (1983) Hardened subtidal stromatolites, Bahamas. *Science* (219): 385-386 pp.
- Dupraz C., Visscher P.T., Baumgartner L.K. y Reid R.P. (2004) Microbe-mineral interactions: early carbonate precipitation in a hypersaline lake (Eleuthera Island, Bahamas). *Sedimentology* 51:745-765.
- Dupraz C. y Visscher P.T. (2005) Microbial lithification in marine stromatolites and hypersaline mats. *Trends in Microbiology* 13(9): 429-438 pp.
- Eglinton G. y Calvin M. (1967) Chemical fossils. *Sci. Am.* 261, 32–43.
- Eglinton G., Scott P.M., Belsky T., Burlingame A.L., y Calvin M. (1964) Hydrocarbons of a biological origin from a one-billion-year-old sediment. *Science* 145, 263–264.

- Emerson S.R. y Husted S.S. (1991) Ocean anoxia and the concentrations of molybdenum and vanadium in seawater. *Mar. Chem.* 34:177-196.
- Erlich R.N., Macsotay O., Nederbragt A.J. y Lorente M.A. (1999) Palaeoceanography, palaeoecology, and depositional environments of Upper Cretaceous rocks of western Venezuela. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 153: 203-238.
- Eugster H.P. y Chou I.M. (1973) The depositional environments of Precambrian banded iron-formations: *Econ. Geology*. Vol. 68. 1144 – 1168.
- Farmer J.D. (1999) Implementing a strategy to explore for ancient Martian life, in *The Search for Life on Mars*, editado por J.A.Hiscox Br. Interplanet. Soc. London 58-65 pp.
- Feldmann M. (1995) Controls on stromatolite formation: A comparative study of modern stromatolites from the Bahamas with Messinian examples from southeast Spain: Tesis no publicada. Swiss Federal Institute of Technology, Zürich Suiza. 128 pp.
- Feris K. P., Ramsey P. W., Frazar C., Rilling M., Moore J.N., Gannon J.E. y William E. H. (2004) Seasonal dynamics of Shallow-Hyporheic-Zone microbial community structure along a heavy-metal contamination gradient. *Applied and environmental microbiology*. 70(4): 2323-2331 pp.
- Fernández-Valiente E., Quesada A., Howard-Williams C., Hawes I. (2001) N₂-Fixation in Cyanobacterial Mats from Ponds on the McMurdo Ice Shelf, Antarctica. *Microbial Ecology* 42 (3) 338-349.

- Ferris J.P., Ertem G. y Agarwal V.K. (1989) Mineral catalysis of the formation of dimers of 5'-AMP in aqueous solution: the possible role of montmorillonite clays in the prebiotic synthesis of RNA. *Orig. Life Evol. Biosph.* (19): 165-178 pp.
- Fouke, B.W., Farmer J.D., Des Marais D.J., Pratt L., Sturchio N.C., Burns P.C. y Discipulo M.K. (2000) Depositional facies and aqueous-solid geochemistry of travertine-depositing hot springs (Angel Terrace, Mammoth Hot Springs, Yellowstone National Park, U.S.A.) *Journal of Sedimentology Research.* 70:565-585.
- Fracek, Jr. S.P. y Stolz J.F. (1985) *Spirochaeta bajacaliforniensis* sp. n. from a microbial mat community at Laguna Figueroa, Baja California Norte, México. *Archives of Microbiology.* 142 : 317 – 235.
- Francis S., Barghoorn E.S., Margulis L. (1978a) On the experimental silicification of microorganisms. III. Implications of the preservation of the green prokaryotic alga *Prochloron* and other *coccolids* for interpretation of the microbial fossil record. *Precambrian Research* 7: 377- 383.
- Francis S, Margulis L, Barghoorn ES (1978b) On the experimental silicification of microorganisms. II. On the time of appearance of eukaryotic organisms in the fossil record. *Precambrian Research* 6:65-100.
- Frausto da Silva J.JR. y Williams R.J.P (2001) *The biological chemistry of the elements: The inorganic chemistry of life.* Clarendon Press, Oxford.
- Gamper, M.A., y Longoria, J.F., (1979) Sobre la ocurrencia de estromatolitos en la secuencia precámbrica del cuadrángulo Pitiquito-La Primavera, NW de

- Sonora: Universidad de Sonora, Bol. Dept. Geología Uni-Son, v. 1, 95-104.
- Gellert R., Rieder R., Anderson R.C., Bruckner J., Clark B.C., Dreibus G., Economou T., Klingelhöfer G., Lugmair G.W., Ming D.W., Squyres S.W., d'Uston C., Wanke H., Yen A. y Zipfel J. (2004) Chemistry of rocks and soils in Gusev from alpha particle X-ray spectrometer. *Science* (305): 1587-1591 pp.
- Gerdes G. (2007) Structures Left by modern microbial mats in their host sediments. Capítulo 2. Atlas of microbial mat features preserved within the clastic rock record, Schieber, J., Bose, P.K., Eriksson, P.G., Banerjee, S., Sarkar, S., Altermann, W., y Catuneau, O. (editores). Elsevier 5 – 38 pp.
- Gerdes G, Klenke T. y Noffke N. (2000) Microbial signatures in peritidal siliciclastic sediments: a catalogue. *Sedimentology* 47:279–308.
- Gobeil C., Silverberg N., Sundby B. y Cossa D. (1987) Cadmium diagenesis in Laurentian trough sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* (51): 589-596 pp.
- Gobeil C., Macdonald R.W. y Sundby B. (1997) Diagenetic separation of cadmium and manganese in suboxic continental margin sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 61(21): 4647-4654 pp.
- Golubic S. (1973) The relationship between blue-green algae and carbonate deposits. In: Carr NG, Whitton BA (editores). *The biology of blue-green algae.* University of California Press. Los Angeles 434- 472.

- Golubic S. y Browne K.M. (1996) *Schizothrix gebeleinii* sp. Nova builds subtidal stromatolites, Lee Stocking Island, Bahamas. *Algological Studies* (83): 273-290 pp.
- Grant J. y Gust G. (1987) Prediction of coastal sediment stability from photopigment contents of mats of purple sulfur bacteria. *Nature* (330): 244-246 pp.
- Hille R. (1996) The mononuclear molybdenum enzymes. *Chem. Rev.* (92): 2757-2816 pp.
- Hoehler T.M., Bebout B.M. y Des Marais D.J. (2001) The role of microbial mats in the production of reduced gases on the early Earth. *Letters to Nature*. 412: 324-327.
- Holser W.T. (1966) Diagenetic polyhalite in recent salt from Baja California. *Am. Mineralogist*. Vol. 51: 99 – 109.
- Horodyski R.J. (1977) Lyngbya mats at Laguna Mormona, Baja California, Mexico: comparison with proterozoic stromatolites. *J. Sediment. Petrol.* 47:1305 – 1320.
- Horodyski, R.J., Bloeser, B. y Von Der Haar S.P. (1977) Laminated algal mats from coastal lagoon, laguna Mormona, Baja California, México. *J. Sedim. Petr.* 47: 680-696.
- Huerta-Díaz y Morse J. (1990) A quantitative method for determination of trace metal concentrations in sedimentary pyrite. *Marine Chemistry*. 29:119-144.

- Huerta-Díaz y Morse J. (1992) Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochimica et cosmochimica acta*. 56:2681-2702.
- Huerta-Díaz M.A., Carignan R. Y Tessier A. (1993) Measurement of trace metals associated with acid volatile sulfides and pyrite in organic freshwater sediments. *Environ. Sci. Technol.* 27, 2367-2372.
- Huerta-Díaz M.A., Tessier A. and Carignan R. (1998) Geochemistry of trace metals associated with reduced sulfur in freshwater sediments. *Appl. Geochem.* 13, 213-233.
- Jacobs L. y Emerson S. (1982) Trace metal solubility in an anoxic basin. *Earth and Planetary Science Letters*. (60): 237-252 pp.
- Jacobs L., Emerson S. y Huested S.S. (1987) Trace metal geochemistry in the Cariaco Trench. *Deep-Sea Res.* 34, 965-981.
- James, H.L. (1954) Sedimentary facies of iron-formation: *Econ. Geology*. Vol. 49:235 – 293.
- Jenne E.A. (1968) Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn concentrations in soils and water: the significant role of hydrous Mn and Fe oxides. In: Gould R.F. (ed.) *Trace Inorganics in Water*. Adv. Chem. Ser. 73, pp. 337-387.
- Jenne E.A. (1977) Trace element sorption by sediments and soil-sites and processes. In: Chappel W. y Petersen K. (eds.) *Symposium on Molybdenum in the Environment*. Marcel Dekker, pp. 425-453.
- Jones y Deocampo (2005) Geochemistry of Saline Lakes. In: *Surface and ground water, weathering, and soils*. Vol 5, Primera edición. Treatise on

- Geochemistry, Holland H.D. y Turekian K.K., Directores ejecutivos, pp. 393-424.
- Jones C.J. y Murray J.W. (1985) The geochemistry of manganese in the northeast Pacific Ocean off Washington. *Limnol. Oceanogr.* 30, 81-92.
- Jørgensen B.B (2001) Space for hydrogen. *Nature* (412): 286-289 pp.
- Jørgensen B.B., Revsbech N.P. y Cohen Y. (1983) Photosynthesis and structure of benthic microbial mats: Microelectrode and SEM studies of four cyanobacterial communities. *Limnol. Oceanogr.* 28(6): 1075-1093 pp.
- Jørgensen B.B. y Nelson D.C. (1988) Bacterial zonation, photosynthesis, and spectral light distribution in hot spring microbial mats of Iceland. *Microb. Ecol.* 16: 133-167.
- Kasper-Zubillaga J.J. y Zolezzi-Ruiz H. (2007) Grain size, mineralogical and geochemical studies of coastal and inland dune sands from El Vizcaíno Desert, Baja California Peninsula, Mexico. *Rev. Mex. Cienc. Geol.* 24, 423-438.
- Kersten M. y Forstner U. (1989) Trace Element Speciation: Analytical Methods and Problems. Editor: G. Batley. CRC Press.
- Kersten M. y Smedes F. (2002) Normalization procedures for sediment contaminants in spatial and temporal trend monitoring. *J. Environ. Monit.* 4:109–115.
- Kinsman D.J. (1969) Modes of formation, sedimentary associations and diagnostic features of shallow-water and supratidal evaporates. *Am. Assoc. Petroleum Geologist Bull.* (53): 830-840 pp.

- Klingelhöfer G., Morris R.V., Bernhardt B., Schröder C., Rodionov D.S., de Souza Jr. P.A., Yen A., Geller R., Evlanov E.N., Zubkov B., Foh J., Bonnes U., Kankeleit E., Gütlich P., Ming D.W., Renz F., Wdowiak T., Squyres S.W. y Arvidson R.E. (2004) Jarosite and hematite at Meridiani Planum from Opportunity's Mössbauer Spectrometer. *Science* (306): 1740-1745 pp.
- Knauth L.P. (2005) Temperature and salinity history of the Precambrian ocean: implications for the course of microbial evolution. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* (219): 53-69 pp.
- Knoll, A.H. y Barghoorn, E.S. (1977) Archean microfossils showing cell division from the Swaziland System of South Africa. *Science* 198, 396-398.
- Knoll A.H. y Golubic S. (1979) Anatomy and taphonomy of a Precambrian algal stromatolite. *Precambrian Research* 10:115 – 151.
- Koide M., Hodge V.F., Yang J.S., Stallard M., Goldberg E.G., Calhoun J. y Bertine K.K. (1986) Some comparative marine chemistries of rhenium, gold, silver and molybdenum. *Appl. Geochem.* 1:705-714.
- Konhauser K.O., Schulze-Lam S., Ferris F.G., Fyfe W.S., Longstaffe F.J., Beveridge T.J. (1994) Mineral precipitation by epilithic biofilms in the Speed River Ontario. *Can. Appl. Environ. Microbiol* (2): 549-553 pp.
- Konhauser K.O., Jones B., Reysenbach A., Renaut R.W. (2003) Hot spring sinters; keys to understanding Earth's earliest life forms: Canadian *Journal of Earth Sciences* (40): 1713-1724 pp.

- Krishnamurti G.S.R. y Huang P.M. (1988) Influence of manganese oxide minerals on the formation of iron oxides. *Clays Clay Mineral.* 36, 467-475.
- Kroneck P.M.H. y Abt D.J. (2002) Molybdenum in nitrate reductase and nitrite oxidoreductase. In: Molybdenum and Tungsten-Their roles in biological Processes. Sigel A., Sigel H. (editores) Marcel Dekker, Inc., New York, 369-403 pp.
- Kröner, A., Hegner, E., Wendt, J.I., and Byerly, G.R. (2006) The oldest part of the Barberton granitoid-greenstone terrain, South Africa: Evidence for cristal formation between 3.5 and 3.7 Ga. *Precam. Res.* **78**, 105-124.
- Krumbein, W.E., Brehm U., Gerdes G., Gorbushina A.A., Levit G. y Palinska K.A. (2003) Biofilm, biodictyon, and biomat-biolaminites, oolites, stromatolites-geophysiology, global mechanisms and parahistology. In Fossil and Recent Biofilms - A Natural History of Life on Earth. Editado por Krumbein W.E., Paterson D.W., y Zavarzin G.A. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands. 1-28 pp.
- Kuyper M.M.M., Van Breugel Y., Schouten S., Erba E. y Damsté J.S.S. (2004) N₂-fixing cyanobacteria supplied nutrient N for Cretaceous oceanic anoxic events. *Geology* 32: 853-856.
- Lankford, R.R. (1977) Coastal lagoons of Mexico. Their origin and classification, p. 182-215. In M. Wiley (ed.). *Estuarine Processes*, v. II. Academic Press, New York.
- Lepot K., Benzerara K., Brown Jr. G. y Philippot P. (2008) Microbially influenced formation of 2,724-million-year-old stromatolites. *Nature Letters*. 1-4 pp.

- Li Y. H. y Schoonmaker (2003) Chemical composition and mineralogy of marine sediments. In: Mackenzie F.T. (ed.) Sediments, Diagenesis, and Sedimentary Rocks. Vol 7, Primera edición. Treatise on Geochemistry, Holland H.D. y Turekian K.K., Directores ejecutivos, pp. 1-35.
- Libes, S.M. (1992) An Introduction to marine biogeochemistry. New York: John Wiley and Sons, 743pp.
- Lin S., Hsieh I., Ming Huang K. y Wang Ch. H. (2002) Influence of the Yangtze River and grain size on the spatial variations of heavy metals and organic carbon in the East China Sea continental shelf sediments. *Chemical Geology* 182: 377-394.
- Lion L.W., Altmann R.S. Y Leckie J.O. (1982) Trace-metal adsorption characteristics of estuarine particulate matter: evaluation of contributions of Fe/Mn oxide and organic surface coatings. *Environ. Sci. Technol.* 16, 660-666.
- Litchfield C. (1998) Survival strategies for microorganisms in hypersaline environments and their relevance to life on early Mars. *Meteoritics and Planetary Science* (33): 813-819 pp.
- López-Cortés (1998) Ecología y biotecnología de las comunidades microbianas. *Ciencia y desarrollo* 139: 11-17.
- Lyons, T.W., Werne J.P., Hollander D.J. y Murray R.W. (2003) Contrasting sulfur geochemistry and Fe/Al and Mo/Al ratios across the last oxic-to-anoxic transition in the Cariaco Basin, Venezuela. *Chemical Geology* 195: 131-157.

- Macias-Zamora J.V., Sánchez-Osorio J.L., Ríos-Mendoza L.M., Ramírez-Álvarez N., Huerta-Díaz M.A. y 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.
- Macintyre I.G., Reid R.P. y Steneck R.S. (1996) Growth history of stromatolites in a Holocene fringing reef, Stocking Island, Bahamas. *Journal of Sedimentary Research.* (66): 231-242 pp.
- Madden M.E., Bodnar R.J. y Rimstidt J.D. (2004) Jarosite as an indicator of water-limited chemical weathering on Mars. *Nature* (431): 821-823 pp.
- Margulis L., Barghoorn E.S., Ashendorf D., Banerjee S., Chase D., Francis S., Giovannoni S. y Stolz J. (1980) The microbial community in the layered sediments at Laguna Figueroa, Baja California, México: Does it have Precambrian analogues?
- Margulis L., Grosovsky B.T.D.D., Stolz J.F., Gong-Collins E.J., Lenk S., Read D. y López-Cortés A. (1983) Distinctive microbial structures and the Pre-Phanerozoic fossil record. *Precambrian Research* (20): 443-477 pp.
- Margulis L., Chase D. y Guerrero R. (1986) Microbial Communities. Invisible to the scrutiny of naturalists, most microbial communities have escaped description. *BioScience* 36(3) 160-170 pp.
- McDowell F.W., Roldán-Quintana J. y Connelly J.N. (2001) Duration of Late Cretaceous-early Tertiary magmatism in east-central Sonora, Mexico: *Geological Society of America Bulletin*, 113: 521 – 531.

- McLoughlin N., Wilson L.A. y Brasier M.D. (2008) Growth of synthetic stromatolites and wrinkle structures in the absence of microbes – implications for the early fossil record. *Geobiology* (6): 95-105 pp.
- McMenamin M.A.S., Awramik S.M. y Stewart, J.H. (1983) Precambrian-Cambrian transition problem in western North America, Part II: Early Cambrian skeletonized fauna and associated fossils from Sonora, Mexico. *Geology*. Vol. 11: 127-230.
- Minz, D., Flax, J.L., Green, S.J., Muyzer G., Cohen, Y., Wagner, M., Rittmann, B. E. y Stahl, D.A. (1999) Diversity of sulfate-reducing bacteria in oxic and anoxic regions of a microbial mat characterized by comparative analysis of dissimilatory sulfite reductase genes. *Applied and Environmental Microbiology*. Vol. 65 (10): 4666-4671.
- Morford, J.L. y S. Emerson (1999) The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 63(11/12): 1735-1750.
- Morse J.W. y Arakaki T. (1993) Adsorption and coprecipitation of divalent metals with mackinawite (FeS) *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 3635-3640.
- Morse J.W. y Luther G.W., III (1999) Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 3373-3378.
- Nameroff T.J., Balistrieri L.S. y Murray J.W. (2002) Suboxic trace metal geochemistry in the eastern tropical North Pacific. *Geochimica et Cosmochimica Acta* (66): 1139-1158 pp.

- Nava-López M.C. (2002) Biogeoquímica de metales traza en sedimentos frente a la costa noroccidental de Baja California, México. Trabajo de tesis doctoral del Posgrado en Oceanografía Costera de la Facultad de Ciencias Marinas de la Universidad Autónoma de Baja California.
- Nisbet E.G. y Fowler C.M.R. (1999) Archaeal metabolic evolution of microbial mats. *Proc. R. Soc. Lond. B.* (266): 2375-2382 pp.
- Nissenbam A. y Swaine D.J. (1976) Organic matter-metal interactions in recent sediments: the role of humic substances. *Geochim. Cosmochim. Acta* 40, 809-816.
- Noffke N. (1998) Multidirected ripple marks rising from biological and sedimentological processes in modern lower supratidal deposits (Mellum Island, southern North Sea). *Geology* 26: 879–892.
- Nordstrom D.K., McCleskey R.B. y Ball J.W. (2009) Sulfur geochemistry of hydrothermal waters in Yellowstone National Park: IV Acid-sulfate waters. *Applied Geochemistry* (24):191-207 pp.
- Ortilieb L. y Pierre C. (1981) Génesis evaporítica en tres áreas supralitorales de Baja California: contextos sedimentarios y procesos actuales. *Univ. Nal. Autón. México. Inst. Geología. Revista.* Vol. 5 (1) 94 – 116.
- Paerl H.W., Bebout B.M., Currin C.A., Fitzpatrick M. y Pinckney J. (1994) Nitrogen fixation dynamics in microbial mats. P. Caumette (ed.), *Microbial mats*. Springer-Verlag, Berlin, Alemania, 323-337 pp.

- Paerl H.W., Fitzpatrick M. y Bebout B.M. (1996) Seasonal nitrogen fixation dynamics in a marine microbial mat: Potential roles of cyanobacteria and microheterotrophs. *Limnol. Oceanogr.* 41: 419-427.
- Paerl H.W., Pinckney J.L. y Steppe T.F. (2000) Cyanobacterial-bacterial mat consortia: examining the functional unit of microbial survival and growth in extreme environments. *Environmental Microbiology* 2(1): 11-26 pp.
- Paerl H.W., Fulton R.S. Moisaner P.H. y Dyble J. (2001) Harmful freshwater algal blooms, with an emphasis on cyanobacteria. *The Scientific World* (1): 76-113 pp.
- Pérez-Villegas G. (1989) Viento dominante durante el año, escala 1:4,000,000: México, Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geografía, Atlas Nacional de México, Tomo II, IV. Naturaleza, 4. Clima, map IV.4.2.
- Phleger F.B. (1969) A modern evaporite deposit in Mexico: *Am. Assoc. Petroleum Geologist Bull.* Vol. 53 : 824 – 829.
- Phleger F.B. y Ewing G.C. (1962) Sedimentology and oceanography of coastal lagoons in Baja California, Mexico. *Geol. Soc. Amer. Bull.* Vol. 73 : 145 - 182.
- Pinckney J.L. y Paer H.W. (1997) Anoxygenic photosynthesis and nitrogen fixation by a microbial mat community in a Bahamian Hypersaline Lagoon. *Applied and environmental Microbiology*: 63(2): 420-426.
- Prange A. y Kremling K. (1985) Distribution of dissolved molybdenum, uranium and vanadium in Baltic sea waters. *Marine Chemistry* (16): 259-274 pp.

- Premović P.I. (1984) Vanadyl ions in ancient marine carbonaceous sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48:873-877.
- Premović P.I., Pavlović M.S. y Pavlović N.Z. (1986) Vanadium in ancient sedimentary rocks of marine origin. *Geochim. Cosmochim. Acta* 50:1923-1931.
- Raiswell R. y Berner R.A. (1985) Pyrite formation in euxinic and semi-euxinic sediments. *Am. J. Sci.* 285: 710-724.
- Reid R.P., Macintyre I.G., Steineck R.S., Browne K.M. y Miller T.E. (1995) Stromatolites in the Exuma Cays: Uncommonly common. *Facies* (33): 1-18 pp.
- Reid R.P., Macintyre I.G., y Steneck R.S. (1999) A microbialite/algal-ride fringing reef complex, Highborne Cay, Bahamas: *Atoll Research Bulletin* 465, 18 p.
- Reid R.P., Visscher P.T., Decho A.W., Stolz J., Bebout B.M., Macintyre I.G., Paerl H.W., Pinckney J.L., Prufert-Bebout L., Steppe T.F. y Des Marais D.J. (2000) The role of microbes in the accretion, lamination and early lithification of modern marine stromatolites, *Nature* 406: 989-992.
- Reid R.P. y Browne K.M. (1991) Intertidal stromatolites in a fringing Holocene reef complex in the Bahamas. *Geology* (19): 15-18 pp.
- Renaut R.W. y Jones B. (2000) Microbial precipitates around continental hot springs and geysers. In Riding R.E., Awramik S.M., editors. *Microbial Sediments*. Berlín, Alemania: Springer-Verlag. 187-195 pp.

- Revsbech N.P y Ward D.M. (1984) Microelectrode studies of interstitial water chemistry and photosynthetic activity in a hot spring microbial mat. *Applied and Environmental Microbiology* 48(2): 270-275 pp.
- Revsbech N.P., Jørgensen B.B y Blackburn T.H. (1983) Microelectrode studies of the photosynthesis and O₂, H₂S, y pH profiles of a microbial mat. *Limnology and Oceanography* 28(6): 1062-1074 pp.
- Riding R. (2000) Microbial carbonates: the geological record of calcified bacterial-algal mats and biofilms. *Sedimentology* 47: 179-214.
- Rieder R., Gellert R., Anderson R.C., Brückner J., Clark B.C., Dreibus G., Economou T., Klingelhöfer G., Lugmair G.W., Ming D.W., Squyres S.W., d'Uston C., Wänke H. y Zipfel A.YJ. (2004) Chemistry of rocks and soils at Meridiani Planum from the Alpha Particle X-ray Spectrometer. *Science* (306): 1746-1749 pp.
- Roldán-Quintana, J. (2002) Caracterización geológico-geoquímica y evolución del arco magmático Mesozoico-Terciario, entre San Carlos y Maycoba, Sur de Sonora: México, D.F., Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geología, Tesis Doctoral, 190 p.
- Rosenthal Y., Lam P., Boyle E.A. y Thomson J. (1995) Authigenic cadmium enrichments in suboxic sediments: Precipitation and postdepositional mobility. *Earth Planet. Sci. Lett.* (132): 99-111 pp.
- Rothschild L.J. y Mancinelli R.L. (1990) Model of carbon fixation in microbial mats from 3,500 Myr ago to the present. *Nature* 345: 710 – 712.

- Sageman B.B y Lyons T.W. (2005) Geochemistry of fine-grained sediments and sedimentary rocks. In: Sediments, diagenesis, and sedimentary rocks Vol 6, Primera edición. Treatise on Geochemistry, Holland H.D. y Turekian K.K., Directores ejecutivos, pp. 115-158.
- Salomons W. y Förstner U. (1984) Metals in the hydrocycle. Springer-Verlag. Berlin. 80-81 pp.
- Schieber J. (1986) The possible role of benthic microbial mats during the formation of carbonaceous shales in shallow Proterozoic basins. *Sedimentol.* 33: 521-536.
- Schieber J. (1990) Pyritic shales and microbial mats: Significant factors in the genesis of stratiform Pb-Zn deposits of the Proterozoic? *Miner. Deposita.* 25: 7-14.
- Schieber J. (1995) Anomalous iron distribution in shales as a manifestation of non-clastic fluvial iron supply to sedimentary basins: Relevance for pyritic shales, base metal mineralization and oolitic ironstone deposits.
- Schieber J. (1998) Possible Indicators of microbial mat deposits in shales and sandstones: Examples from the Mid-Proterozoic Belt Supergroup, Montana, U. S .A. *Sediment. Geol.* 120: 105-124.
- Schieber J. (1999) Microbial mats in terrigenous clastics: The challenge of identification in the rock record. *Palaios.* 14: 3-12.
- Shaw T.J., Gieskes J.M. y Jahnke R.A. (1990) Early diagenesis in differing depositional environments: The response of transition metals in pure water. *Geochimica et Cosmochimica Acta* (54): 1233-1246 pp.

- Shiller A.M. y Boyle E.A. (1991) Trace elements in the Mississippi River Delta outflow region: Behavior at high discharge. *Geochimica et Cosmochimica Acta* (55): 3241-3251 pp.
- Shimmield G.B. y Price N.B. (1986) The behavior of molybdenum and manganese during early sediment diagenesis—offshore Baja California, México. *Mar. Chem.* 19: 261-280.
- Shumilin E., Grajeda-Muñoz M., Silverberg N. y Sapozhnikov D. (2002) Observations on trace element hypersaline geochemistry in surficial deposits of evaporation ponds of Exportadora de Sal, Guerrero Negro, Baja California Sur, México. *Marine Chemistry* (79): 133-153 pp.
- Soto-Jiménez M.F. y Páez-Osuna F. (2008) Diagenetic processes on metals in hypersaline mudflat sediments from a subtropical saltmarsh (SE Gula os California): Postdepositional mobility and geochemical fractions. *Applied Geochemistry* (23): 1202-1217 pp.
- Steward J.H., McMenamin M. y Morales-Ramirez J.M. (1984) Upper Proterozoic and Cambrian rocks in the Caborca region, Sonora, México: physical stratigraphy, biostratigraphy, paleocurrents studies and regional relations: U.S. Geological Survey Prof. 1309, 36 p.
- Stiefel E.I. (1997) Chemical keys to molybdenum enzymes. *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* 3915-3923 pp.
- Stolz J.F. (1983) Fine structure of the stratified microbial community at laguna Figueroa, Baja California, Mexico. I. Methods of in situ study of the laminated sediments. *Precambrian Research* 20 : 479 – 492.

- Stolz J.F. (1984) Fine structure of the stratified microbial community at Laguna Figueroa, Baja California, Mexico. II. Transmission electron microscopy as a diagnostic tool in studying microbial communities in situ. In: Cohen Y, Castenholz R, Halvorson HO (editores) *Microbial mats: Stromatolites*. Alan Liss Inc., New York.
- Stolz J.F. y Margulis L. (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.
- Sumner D.Y. (2000) Microbial vs environmental influences in the morphology of late Archaen fenestrate microbialites. In Riding R.E., Awramik S.M. editors. *Microbial Sediments*, Berlín Alemania. Springer Verlag. 307-314 pp.
- Sundby B., Martinez P. y Gobeil C. (2004) Comparative geochemistry of cadmium, rhenium, uranium, and molybdenum in continental margin sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. (68): 2485-2493 pp.
- Tessier A., Campbell P.G.C. y Bisson M. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* (51): 844-851 pp.
- Tice M.M. y Lowe D.R. (2004) Photosynthetic microbial mats in the 3,416-Myr-old ocean. *Nature* (431): 549-552 pp.
- Torres-Moye, G y M.J. Acosta-Ruiz. (1986) Algunas propiedades químicas indicadoras de eventos de surgencias costeras y de la contracorriente

- subsuperficial en una area cercana a Punta Colonet, Baja California. *Ciencias Marinas*. 12(3), 10-25 pp.
- Tosca J.N. y McLennan S. (2006) Chemical divides and evaporite assemblages on Mars. *Earth and Planetary Science Letters*. (241): 21-31 pp.
- Tourtelot H.A. (1964) Minor-element composition and organic carbon content of marine and nonmarine shales of Late Cretaceous age in the western interior of the United States. *Geochimica et Cosmochimica Acta* (28): 1579-1604 pp.
- Tribouillard N., Riboulleau A., Lyons T. y Baudin F. (2004) Enhanced trapping of molybdenum by sulfurized marine organic matter of marine origin in Mesozoic limestones and shales. *Chemical Geology* 213: 385-401.
- Turekian K.K. y Wedepohl K.H. (1961) Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. *Geol. Soc. Amer. Bull.* 72: 175-192.
- Urmeneta J. y A. Navarrete (2000) Mineralogical composition and biomass studies of the microbial mats sediments from the Ebro Delta, Spain. *International Microbiology*: 3: 97-101.
- Valdivieso-Ojeda J.A. (2004) Medición de metales traza selectos Fe, Mn, Mo y Zn de tapetes microbianos de la salina de Guerrero Negro, Baja California Sur, México: Búsqueda de un marcador de la presencia de tapetes microbianos en estructuras sedimentarias antiguas. Trabajo de Tesis de Oceanología. Universidad Autónoma de Baja California. Facultad de Ciencias Marinas. Instituto de Investigaciones Oceanológicas.

- Van der Weijden C.H. (2002) Pitfalls of normalization of marine geochemical data using a common divisor. *Marine Geology* 184: 167-187.
- Van Gemerden H. (1993) Microbial mats: A joint venture. *Marine Geology* (113): 3-25 pp.
- Van Gemerden H., Tughan C.S. de Wit R., y R.A. Herbert (1989) Laminated microbial ecosystems on sheltered beaches in Scarpa Flow, Orkney Islands. *FEMS Microbiol. Ecol.* 62: 87-102.
- Van Lith Y, Warthmann R., Vasconcelos C. y McKenzie J.A. (2003) Microbial fossilization in carbonate sediments: a result of the bacterial surface involvement in dolomite precipitation. *Sedimentology* (50): 237-245 pp.(3): 145-150 pp.
- Veeh H.H. (1967) Deposition of uranium from the ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.* (3): 145-150 pp.
- Visscher P.T., Reid R.P., Bebout B.M., Hoefft S.E., Macintyre I.G. y Thompson Jr. J.A. (1998) Formation of lithified micritic laminae in modern marine stromatolites (Bahamas): The role of sulfur cycling. *American Mineralogist* (83): 1482-1493 pp.
- Visscher P.T., Prins R.A. y Van Gemerden H. (1992) Rates of sulfate reduction and thiosulfate consumption in a marine microbial mat. *FEMS Microbiology Ecology* (86): 383-294 pp.
- Visscher P.T., Gritzer R.F. y Leadbetter E.R. (1999) Low-molecular-weight sulfonates, a major substrate for sulfate reducers in marine microbial mats. *Applied and Environmental Microbiology* 65(8): 3272-3278 pp.

- Visscher P.T., Reid R.P. y Bebout B.M. (2000) Microscale observations of sulfate reduction: Correlation of microbial activity with lithified micritic laminae in modern marine stromatolites. *Geology* (28): 919-922 pp.
- Visscher P.T., Surgeon T.M., Hoefft S.E., Bebout B.M., Thompson Jr. J.A., Reid R.P. (2002) Microelectrode studies in modern marine stromatolite: unraveling the Earth's past? In: Taillefert, M., Rozan, T. (editors), ACS symposium series 220. *Electrochemical Methods for the Environmental Analysis of Trace Metal Biogeochemistry*. Cambridge Univ. Press, New York, NY. 265-282 pp.
- Visscher P.T. y Stolz J.F. (2005) Microbial mats as bioreactors: populations, processes, and products. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Paleoecology* (219): 87-100 pp.
- Visscher P.T. y Van Gemerden H. (1991) Production and consumption of dimethylsulfoniopropionate in marine microbial mats. *Applied and Environmental Microbiology* 57(11): 3237-3242 pp.
- Visscher P.T. y Van Gemerden H. (1993) Sulfur cycling in laminated marine ecosystems. In R.S. Oremland, Editores. *Biogeochemistry of Global Change: Radiatively Active Trace Gases*. Chapman and Hall, New York. 672-693 pp.
- Volkman J.K., Barrett S.M., Dunstan G.A., and Jeffrey S.W. (1993) Geochemical significance of the occurrence of dinosterol and other 4-methyl sterols in a marine diatom. *Org. Geochem.* 20, 7-15.

- Walsh, M.M. (1992) Microfossils and possible microfossils from the Early Archean Onverwacht Group, Barberton Mountain Land, South Africa. *Precam. Res.* 54, 271- 293.
- Walsh, M.M. y Lowe, D.R. (1985) Filamentous microfossils from the 3,500-Myr-old Onverwacht Group, Barberton Mountain Land, South Africa. *Nature* 314, 530-532.
- Walter, M.R. (1972) In *Archaean cherty metasediments: their sedimentology, micropalaeontology, biogeochemistry and Significance to mineralization* (ed. j. E. Glover & D. I. Groves). University of Western Australia. 1 – 10 p.
- Walter, M.R. (1976) *Stromatolites*. Elsevier Scientific. Ámsterdam.
- Walter, M.R., Bauld J. y Brock T.D. (1993) Siliceous algal and bacterial stromatolites in hot spring and geyser effluents of Yellowstone National Park. *Science* 178:402-405.
- Weber R., Cevallos-Ferriz S., López-Cortés A., Olea-Franco A., Singer-Sochet S. (1979) Los estromatolitos del Precámbrico Tardío de los alrededores de Caborca, Estado de Sonora, I; reconstrucción de *Jacutophyton shapovalova* e interpretación paleoecológica preliminar. Univ. Nal. Autón. México, *Inst. Geología*, 3(1): 9-23.
- Weber R. y Cevallos-Ferriz, S. (1982) El significado bioestratigráfico de los estromatolitos del Precámbrico sedimentario de la región de Caborca, Sonora. Univ. Nal. Autón. México. *Inst. Geología, Revista*. Vol. 4 : 104 – 110.

- Weinberg S. (1977) *The first three minutes: A modern view of the origin of the universe*. Basic Books. New York.
- White A.F. y Brantley S.L. (1995) *Reviews in mineralogy: chemical weathering rates of silicate minerals*. Washington D.C: Mineralogical Society of America Vol. 31, 583 pp.
- Whitehead E.V. (1973) Molecular evidence for the biogenesis of petroleum and natural gas. In *Proceedings of Symposium on Hydrogeochemistry and Biogeochemistry* (ed. E. Ingerson). Clarke Co., vol. 2, pp. 158–211.
- Woese C.R. (1998) The universal ancestor. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 95:6854-6859.
- Woese C.R. y Fox G.E. (1977) Phylogenetic structure of the prokaryotic domain: the primary kingdoms. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 74: 5088-5090.
- Wolk, C.P. (1996) Heterocyst formation. *Annu Rev Genet* 30: 59-78.
- Wolk C.P. (1996) Heterocyst formation. *Annu. Rev. Genet.* (30): 59-78 pp.
- Wolk, C.P., Ernst, A., y Elhai, J. (1994) Heterocyst metabolism and development. In *Molecular Genetics of Cyanobacteria*. Bryant, D. (ed.). Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers. 769-823 pp.
- Yallop M.L. De Widner B., Paterson D.M. y Stal D.M. (1994) Comparative structure, primary production and biogenic stabilization of cohesive and non-cohesive marine sediments inhabited by microphytobenthos. *Est. Coastal Shelf Sci.* (39): 565-582 pp.
- Yallop M.L. Paterson D. y Wellsbury P. (2000) Interrelationships between rates of microbial production, exopolymer production, microbial biomass, and

sediment stability in biofilms of intertidal sediments. *Micro. Ecol.* (39): 116- 127 pp.

Yamaguchi K. (2002) *Geochemistry of Archaean-Paleoproterozoic black shales: the early evolution of the atmosphere, oceans, and biosphere.* Trabajo de tesis de la Pennsylvania State University. Department of Geosciences 485 pp.

Yévenes Burgos M.A. (2004) *Biogeoquímica de metales traza en tapetes microbianos y sedimentos subyacentes de la salina de Guerrero Negro, Baja California Sur, México.* Trabajo de Tesis de Maestría en Oceanografía Costera. Universidad Autónoma de Baja California. Facultad de Ciencias Marinas. Instituto de Investigaciones Oceanológicas.

Zahalak M., Pratte B., Werth K.J. y Thiel T. (2004) Molybdate transport and its effect on nitrogen utilization in the cyanobacterium *Anabaena variabilis* ATCC 29413. *Molecular Microbiology.* 51(2): 539-549.

Zerkle A.L., House C.H. y Brantley S.L. (2005) Biogeochemical signatures through time as inferred from whole microbial genomes. *American Journal of Science* (305): 467-502 pp.