

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES OCEANOLÓGICAS

POSGRADO EN OCEANOGRAFÍA COSTERA



“ESTABLECIMIENTO DE NIVELES DE ELEMENTOS TRAZA, CON ÉNFASIS EN ARSÉNICO, EN SEDIMENTOS, TAPETES MICROBIANOS (SISTEMA HIPERSALINO DE GUERRERO NEGRO, BAJA CALIFORNIA SUR) Y ESTROMATOLITOS FÓSILES (CARBORCA, SONORA): IMPLICACIONES BIOGEOQUÍMICAS”

TESIS

QUE PARA CUBRIR PARCIALMENTE LOS REQUISITOS PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTORA EN CIENCIAS EN OCEANOGRAFÍA COSTERA

PRESENTA

DIANA ARENAS ISLAS

ENSENADA, B.C., MÉXICO. ENERO, 2021.

**FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES OCEANOLÓGICAS
POSGRADO EN OCEANOGRAFÍA COSTERA**

**ESTABLECIMIENTO DE NIVELES DE ELEMENTOS TRAZA, CON ÉNFASIS
EN ARSÉNICO, EN SEDIMENTOS, TAPETES MICROBIANOS (SISTEMA
HIPERSALINO DE GUERRERO NEGRO, BAJA CALIFORNIA SUR) Y
ESTROMATOLITOS FÓSILES (CARBORCA, SONORA): IMPLICACIONES
BIOGEOQUÍMICAS**

**TESIS
QUE PARA CUBRIR PARCIALMENTE LOS REQUISITOS NECESARIOS PARA
OBTENER EL GRADO DE**

DOCTORA EN CIENCIAS EN OCEANOGRAFÍA COSTERA

PRESENTA

DIANA ARENAS ISLAS

APROBADO POR:

Miguel Ángel Huerta Díaz

Dr. Miguel Ángel Huerta Díaz
Director de tesis



Dr. Francisco Delgadillo Hinojosa

Sinodal



Dr. Alejandro López Cortés

Sinodal



Dr. Miguel Agustín Téllez Duarte

Sinodal



Dr. Jacob Alberto Valdivieso Ojeda

Sinodal

DEDICATORIA

Dedico este trabajo a mi familia, con especial cariño a Eric Arenas Islas ya que pocas veces en la vida tenemos la oportunidad de conocer a una persona que posea un gran corazón lleno de bondad y amor por su familia como él tiene, y yo tengo la suerte de llamarlo hermano. También a Gloria, David, Ingrid, Dani, Severo y a ti mi compañero, las personas que más creen en mí, a las que además de admirar y amar profundamente, tengo el privilegio de llamar familia.

Elvira y Severo, ustedes nunca se fueron, han estado conmigo durante el proceso de realización de este trabajo, siempre mirando al mar y a las estrellas mi pequeña Elvira y cantando contigo Severo.

AGRADECIMIENTOS ACADÉMICOS

- A mi director de tesis el Dr. Miguel Ángel Huerta Díaz por la confianza depositada en mi desde mi llegada a Ensenada, por la dedicación y paciencia a la hora de compartir sus conocimientos, por su atinada dirección de este trabajo, el gran apoyo, consejos y sugerencias. Y sobre todo gracias por dedicar tanto de su tiempo a demostrarme que las cosas pueden ser mejoradas si se invierte suficiente trabajo.
- A mis sinodales Dr. Francisco Delgadillo Hinojosa, Dr. Jacob Alberto Valdivieso Ojeda, Dr. Alejandro López Cortés y Dr. Miguel Agustín Téllez Duarte, porque cada uno en su momento me proporcionó más que apoyo académico, siendo sus consejos una importante dirección y motivación para realizar este trabajo.
- A Dr. Jacob Alberto Valdivieso Ojeda por el aporte de muestras, datos e información vital para la elaboración de este trabajo.
- A Oc. Arturo Siqueiros, M. C. Virginia del Rosario Martínez, M. C. Jonathan García y Biol. María Santiso por su apoyo y asesoría constante en todo lo relacionado al trabajo de laboratorio y análisis de datos.
- A Dra. Karla Gabriela Mejía Piña y Dr. Orión Norzagaray por su apoyo y asesoría en la obtención de datos para dos capítulos de este trabajo.
- Al Dr. Xosé Luis Otero y Biol. María Santiso por el recibimiento y apoyo brindado durante la estancia de investigación realizada en USC, España, tanto en procedimientos de laboratorio, como en análisis de datos y orientación académica en general.
- Al Dr. Alejandro López Cortés por el recibimiento y apoyo en el análisis de muestras y estancia de investigación realizada en CIBNOR, La Paz, BCS.
- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACyT por otorgarme una beca manutención para la realización mis estudios de doctorado en la Universidad Autónoma de Baja California.
- A Dra. Mariana Sánchez Barredo, M. C. Gabriela Cervantes, y en general compañeros del posgrado en Oceanografía Costera por compartir información importante relacionada a trámites y cuestiones académicas en general.
- A mis profesores por proporcionarme excelentes herramientas para comprender mejor mi trabajo.
- A las instituciones UABC, CIBNOR y USC por el apoyo académico, económico, logístico y en recursos humanos así como de investigación que fueron vitales para la realización de esta tesis.

AGRADECIMIENTOS PERSONALES

- A Gloria Islas Soto, Eric Arenas Islas, David Arenas Islas, Ingrid Cerón, Daniela Arenas Cerón y Severo Islas quiénes no sólo son mi familia y lo más importante de mi vida, si no que también son lo que hace que cada día sea un regalo. Gracias a todas las formas de apoyo que puede haber y que ustedes me han dado, es como he podido alcanzar mis sueños. Sepan que nada de lo que ahora tengo se habría logrado sin ustedes y hoy por hoy es un logro tan suyo como mío. Gracias por creer en mi aún más que yo y que nadie.
- A ti que has sido un gran amigo, compañero, apoyo importante y que poco a poco te has convertido en parte de mi vida y de mi familia, a ti que has sido ese empuje que tantas veces necesité. Aunque no siempre te lo diga pero agradezco profundamente tu franqueza, la cual me ha servido para ver más allá de mis problemas y enfocarme en el trabajo. Gracias por regalarme una de las cosas más bonitas de mi vida: tu sonrisa.
- A Constantino Arenas por inculcar en mi la curiosidad por el mundo natural y la compasión para animales y plantas.
- A Josefina Ramos Frías, Arely Penguilly Macías, Mariana Sánchez Barredo y Virginia Martínez, por ser las mejores amigas y que a veces a pesar la distancia se las arreglaron para ayudarme aún por encima de sus propios problemas.
- A Jonathan García, Roxana Cervantes, Arturo Siqueiros, Paulina, Saúl Prego y Airy, Alejandro Álvarez Arellano, Jair, por toda su amistad en forma de apoyo académico, más de una vez no era su trabajo o su responsabilidad y aún así estuvieron ahí para ayudarme. Gracias también por compartir su pasión por el trabajo.
- A Miguel Huerta, Jacob Valdivieso, Alma Romero, Adán Mejía, Karla Mejía, Gabriela Cervantes, Zaúl quiénes me han otorgado su amistad desde el primer momento, apoyo académico, moral y buenos momentos, gracias a los cuales mi estancia en Ensenada ha sido realmente bella.
- A Pompeyo Islas por dedicar su último trabajo a hacerme un lugar en casa, hermoso y cómodo a dónde llegar.
- Finalmente quiero agradecer a los estromatolitos fósiles por generar estructuras tan resistentes a la erosión y que se han preservado hasta nuestros tiempos, así como a los tapetes microbianos de Guerrero Negro, sin su organización y trabajo constante esta tesis no habría sido posible, larga vida y que los metales traza siempre estén con ustedes.

TABLA DE CONTENIDOS

CAPÍTULO 1. Biogeoquímica del As en ambientes hipersalinos: Implicaciones para los tapetes microbianos de Guerrero Negro	19
1.1 <i>Introducción</i>	19
1.2 <i>Química del arsénico</i>	21
1.3 <i>Flujos de arsénico</i>	23
1.4 <i>Ambientes hipersalinos</i>	24
Referencias	29
CAPÍTULO 2. Calibración de un equipo portátil de fluorescencia de rayos-X para análisis geoquímicos de muestras con matrices carbonatadas	39
2.1 <i>Introducción</i>	39
2.2 <i>Metodología</i>	40
2.2.1 <i>Determinación del diámetro del haz de rayos-X</i>	40
2.2.2 <i>Calibración del equipo portátil de fluorescencia de rayos-X</i>	41
2.2.3 <i>Procesamiento de datos</i>	43
2.3 <i>Resultados y discusiones</i>	44
2.3.1 <i>Diámetro del haz de rayos-X</i>	44
2.3.2 <i>Análisis de metales traza selectos por espectrofotometría de absorción atómica</i>	45
2.3.3 <i>Curvas de calibración para el pXRF</i>	45
2.3.4 <i>Aplicación de la técnica de calibración al estudio de la composición elemental de los sedimentos carbonatados de la Plataforma Continental de Yucatán</i>	50
2.4 <i>Conclusiones</i>	54
Referencias	54
CAPÍTULO 3. Análisis de elementos traza en estructuras carbonatadas de estromatolitos fósiles	57
3.1 <i>Introducción</i>	57
3.2 <i>Área de estudio</i>	59
3.3 <i>Metodología</i>	60
3.3.1 <i>Recolección de muestras</i>	61
3.3.2 <i>Calibración del equipo de fluorescencia de rayos-X</i>	61

3.3.3 Preparación de muestras de estromatolitos fósiles	61
3.3.4 Análisis de muestras	62
3.3.5 Determinación de las concentraciones totales y enriquecimiento de metales	63
3.4 Resultados y discusiones	64
3.4.1 Curvas de calibración	64
3.4.2 Concentraciones de metales totales en estromatolitos	66
3.4.3 Razones Me/Al y factores de enriquecimiento en estromatolitos	76
3.5 Conclusiones	88
Referencias	89
CAPÍTULO 4. Arsénico en el sistema hipersalino Laguna Ojo de Liebre-Guerrero Negro	97
4.1 Introducción	97
4.2 Descripción del área de estudio	106
4.2.1 Laguna Ojo de Liebre	106
4.2.3 Guerrero Negro	107
4.3 Metodología	109
4.3.1 Preparación del material	109
4.3.2 Obtención de muestras	109
4.3.3 Extracción de metales totales en sedimentos y tapetes microbianos	109
4.3.4 Digestión secuencial de las fracciones operacionalmente definidas como HCl y piritita en sedimentos y tapetes microbianos	110
4.3.5 Determinación de las concentraciones de metales traza	111
4.4 Resultados y discusión	113
4.4.1 Concentraciones totales de As en tapetes microbianos y sedimentos	113
4.4.2 Factor de enriquecimiento	115
4.4.3 Fracción HCl y HNO ₃	118
4.4.4. Grados de piritización y grados de piritización de metales traza	130
4.5 Conclusiones	138
Referencias	139
CAPÍTULO 5. Conclusiones generales	149
Referencias	152

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Valores promedio $\pm$ 1 desviación estándar* ($Prom \pm DE^*$) y/o rangos de concentración de As para diferentes ambientes. (* cuando aplica). Datos tomados de: (1) Kulps et al., 2006; (2) Watt y Le, 2002; (3) Chatterjee et al., 2017; (4) Smedley y Kinniburgh, 2002; (5) Smedley y Kinniburgh, 2005; (6) Neff, 2000; (7) Schaeffer et al., 2006; (8) Li et al., 2014; (9) Seyler y Martin, 1990; (10) Andreadeae y Klumpp, 1979; (11) Matschullat, 2000; (12) Li et al., 2018; (13) Andreae y Froelich, 1984; (14) Cutter, 1991; (15) Millward et al., 1996; (16) Munksgaard y Parry, 2001; (17) Ren et al., 2010; (18) Cutter et al., 2001; (19) Cutter y Cutter, 1995; (20) Cutter y Cutter, 1998; (21) Cutter y Cutter, 2006; (22) Featherstone et al., 2001; (23) Khosravi et al., 2019; (24) Maher y Batler, 1988; (25) Francesconi y Edmonds, 1998; (26) Gieter et al., 2005; (27) Bostrom y Valdes, 1969; (28) Whalley et al., 1999; (29) Neff, 1997; (30) Watt y Le, 2002.	22
Tabla 2.1. Regresiones lineares (con intercepto en el origen), incluyendo las pendientes ($m \pm$ error estándar) y coeficientes de correlación (R), de las concentraciones de elementos traza selectos (obtenidos por espectrofotometría de absorción atómica, EAA) vs las concentraciones gravimétricas calculadas de 10 mezclas preparadas con el material certificado de referencia (CRM) PACS-3 y reactivo $CaCO_3$. Las concentraciones obtenidas de las mezclas, rango de 20 a 100% PACS-3, fueron utilizadas para calcular los porcentajes de recuperación promedio ($\pm$ desviación estándar, $n = 9$) para este CRM ($P < 0.001$ en todos los casos). Los límites de detección (LD) del EAA, y las concentraciones de los elementos en las impurezas del reactivo de $CaCO_3$ (R_{carb}) se presentan en las segunda y última columnas, respectivamente.	43
Tabla 2.2. Regresiones lineales (ajustada con y sin intercepto en el eje de las ordenadas) de las curvas de calibración construidas a partir de las concentraciones elementales medidas en mezclas sólidas entre el material de referencia PACS-3 y un reactivo de $CaCO_3$. Para cada curva el número de observaciones (n), coeficiente de correlación (R), significancia estadística (P), pendiente (m), intercepto en el eje de las ordenadas (b) cuando la regresión lineal no fue forzada al origen, error estándar (EE) asociado con la pendiente y el intercepto, rango lineal operacional (LWR) así como los límites de detección calculados (LD_{cal}) y los reportados por el fabricante LD_{XRF}; Innov-X Systems, 2010) son reportados. (na = no disponible).	48
Tabla 2.3. Rangos de linealidad operativos (LWR) de las curvas de calibración desarrolladas en este estudio comparadas con las reportadas por Mejía-Piña et al. (2016). Se presentan los rangos de concentración elementales y promedios ($\pm$ error estándar) obtenidos con la calibración desarrollada en el presente trabajo, se incluyen 28 muestras de sedimento de la plataforma de Yucatán (YCS). Adicionalmente se incluyen, los porcentajes de los valores para YCS que estuvieron por debajo (BLWR), dentro (DLWR) y arriba (ALWR) de los LWR obtenidos para cada curva de calibración de los 15 elementos detectados en las muestras de sedimentos con el equipo de fluorescencia de rayos-X portátil. Para algunos elementos, el límite inferior de LWR está representado por su límite de detección ($<LD$).	52
Tabla 3.1. Resultados de la regresión lineal forzada al origen obtenidos de las curvas de calibración para diferentes elementos construidas con mezclas sólidas del material certificado de referencia PACS-3 y el reactivo de $CaCO_3$. Se incluyen los valores de las	66

pendientes (m), el número de observaciones (n), coeficientes de correlación (R), significancia estadística (P), error estándar asociado a la pendiente (SE), error estándar relativo (RSE), rango lineal operacional (OLWR), límite de detección calculado (DL_{cal}) y el reportado por el fabricante (DL_{XRF} ; [Innov-X Systems, 2010](#)). Nota: en todos los valores $P < 0.001$, na=no disponible.

Tabla 3.2. Número de observaciones (n) y promedios (± 1 desviación estándar) de las concentraciones totales de elementos traza (Me) y razones Me/Al y *Me/Ca para estromatolitos fósiles (CM01, CM06, CM07, todos combinados) respectivamente. También se muestran las concentraciones libres de carbonatos.

69

Tabla 3.3. Correlación de Pearson para concentraciones de las muestras de los estromatolitos fósiles analizados (CM01, CM06 y CM07 combinados). En general, para todos los casos el número de muestras (n) considerado fue de 44, excepto cuando se señala lo contrario. Nota: a: $n=25$, b: $n=14$, c: $n=6$, d: $n=5$, e: $n=3$; $P < 0.001 = ***$, $P < 0.01 = **$, $P < 0.05 = *$, ns=no significativo.

75

Tabla 3.4. Correlación de Pearson de las concentraciones normalizadas con Al de las muestras combinadas (CM01, CM06, CM07) de estromatolitos fósiles. Nota: $P < 0.001 = ***$, $P < 0.01 = **$, $P < 0.05 = *$; a: $n=44$, b: $n=24$.

78

Tabla 3.5. Número de observaciones (n) y promedios (± 1 desviación estándar) de los factores de enriquecimiento (FE) calculados para cada uno de los estromatolitos fósiles analizados (CM01, CM06, CM07) y para todos combinados. Para el cálculo de los FE se utilizaron diferentes razones metal:aluminio (Me/Al) de fondo, en donde: $^1\text{Me/Al}$ para arcillas y carbonatos modernos ([Turekian y Wedepohl, 1961](#)), $^2\text{Me/Al}$ para arcillas reportadas por [Sperling et al. \(2013\)](#) y *datos no publicados de [Ross Large](#), ambos para el Proterozoico.

87

Tabla 4.1. Reacciones diagenéticas de sedimentos marinos en función de la energía libre de Gibbs ([Jørgensen y Kasten, 2006](#); [Franks y Stolz, 2009](#); [Roberts, 2015](#)).

98

Tabla 4.2. Valores promedio ± 1 desviación estándar ($Prom \pm DE$) y rangos de concentración de pirita para diferentes ambientes sedimentarios. Se incluye el número de observaciones (n) así como tipo y descripción del ambiente. Los casos en los cuales los valores mínimos de concentración se encontraron por debajo del límite de detección se muestran como $<LD$. Datos tomados de: (1) [Morse y Cornwell, 1987](#); (2) [Huerta-Díaz y Morse, 1990](#); (3) [Huerta-Díaz y Morse, 1992](#); (4) [Luther et al., 1992](#); (5) [Kostka y Luther, 1994](#); (6) [Cooper y Morse, 1996](#); (7) [Henneke et al., 1997](#); (8) [Lyons, 1997](#); (9) [Raiswell y Canfield, 1998](#); (10) [Chambers y Fourqurean, 1999](#); (11) [Hurtgen et al., 1999](#); (12) [Saulnier y Mucci, 2000](#); (13) [Carreón-Martínez et al., 2001](#); (14) [Cagatay et al., 2001](#); (15) [Nava-López y Huerta-Díaz, 2001](#); (16) [Wijsman et al., 2001](#); (17) [Ortiz-Zamora et al., 2002](#); (18) [Roychoudhury et al., 2003](#); (19) [Lyons et al., 2003](#); (20) [Álvarez-Iglesias y Rubio, 2008](#); (21) [Álvarez-Iglesias y Rubio, 2009](#); (22) [Huerta-Díaz et al., 2011](#); (23) [Huerta-Díaz et al., 2012](#); (24) [Raven et al., 2016](#); (25) [García-Orozco, 2019](#); (26) [Lukawska-Matuszewska et al., 2019](#). Nota: nd = no disponible.

102

Tabla 4.3. Valores de salinidad reportados por diferentes autores para la Laguna Ojo de Liebre (LOL) y seis de las fosas de evaporación de Guerrero Negro.

109

Tabla 4.4. Promedio (*Prom*) $\pm$ 1 desviación estándar (*DE*), número de muestras (*n*) y rango de concentraciones totales para As en las fosas de evaporación 1 a 6 (F1 a F6) de Guerrero Negro y sedimentos superficiales de Laguna Ojo de Liebre (LOL). Las fosas 4 y 5 contienen tapetes microbianos, por lo que sus concentraciones se presentan de manera separada para tapetes (FT), sedimentos (FS) y la combinación de ambos como núcleo completo (FTS). Finalmente, se presenta el promedio general para todas las fosas (Prom. Fosas). 115

Tabla 4.5. Valores promedio $\pm$ 1 desviación estándar (*Prom* $\pm$ *DE*), rango y número de observaciones (*n*) de factores de enriquecimiento para As (FE_{As}) en las seis fosas de evaporación de Guerrero Negro (F1 a F6) y sedimentos superficiales de la Laguna Ojo de Liebre (LOL). Los FE_{As} se calcularon utilizando tanto valores de fondo de la corteza terrestre ($^{CT}FE_{As}$; Li y Schoonmaker, 2003), como la razón As/Al de los sedimentos de LOL ($^{LOL}FE_{As}$). En el caso de las fosas 4 y 5 se separaron los valores en tapetes microbianos (F4T y F5T), sedimentos subyacentes (F4S y F5S), y sedimentos y tapetes microbianos combinados (F4TS y F5TS). Finalmente, se presenta el promedio general para todas las fosas (Prom. Fosas). 117

Tabla 4.6. Concentraciones promedio $\pm$ 1 desviación estándar (*Prom* $\pm$ *DE*), número de muestras (*n*) y rango de valores para As en las fracciones HCl (HCl-As), HNO_3 (HNO_3 -As) y reactiva (Reactiva-As) para los seis núcleos recolectados en las fosas de evaporación de la Salina de Guerrero Negro (F1 a F6) y sedimentos superficiales de la Laguna Ojo de Liebre (LOL). Para F4 y F5 se presentan los valores para tapetes microbianos (T), sedimentos subyacentes (S) y ambos combinados (TS). Finalmente, se muestra el promedio general de las seis fosas (Prom. Fosas). 121

Tabla 4.7. Valores promedio $\pm$ 1 desviación estándar (*Prom* $\pm$ *DE*), rangos y número de observaciones (*n*) para las concentraciones de As en las fracciones HCl (HCl-As) y HNO_3 (HNO_3 -As) para diferentes ambientes: (1) este trabajo; (2) cuenca anóxica Orca, Sistema del delta Mississippi-Atchafalaya y Delta del Atchafalaya con elevado contenido de materia orgánica, Baffin Bay, plataforma y pendiente continental, todos en el Golfo de México y Green Canyon (Huerta-Díaz y Morse, 1992); (3) Fiordo Saguenay, Canadá (altas concentraciones de Fe, AVS y metales traza; Saulnier y Mucci, 2000); (4) Offatts Bayou, Texas (cuenca euxínica estacionalmente; Cooper y Morse 1996); (5) Ría Arpusa en Galicia, España (Otero et al., 2005); (6) y (7) Bahía de San Simón, Rías de Galicia en España (Álvarez-Iglesias y Rubio, 2008 y 2009, respectivamente). Los valores por debajo del límite de detección se muestran como <LD. Nota: nd = no disponible. 124

Tabla 4.8. Análisis de correlación de las concentraciones de la fracción HCl (variable independiente) vs. la fracción HNO_3 (variable dependiente) para As en núcleos de las fosas de evaporación (F1 a F6) de la salina de Guerrero Negro y sedimentos superficiales de la Laguna Ojo de Liebre (LOL). Las regresiones incluyeron únicamente valores arriba del límite de detección de cada elemento. Para F4 y F5 se separaron los valores para tapetes microbianos (F4T y F5T), sedimentos subyacentes (F4S y F5S) y ambos combinados (F4TS y F5TS). Se incluyen los coeficientes de correlación (*R*), número de observaciones (*n*), significancia de la correlación (*P*), pendiente $\pm$ 1 error estándar (*m* $\pm$ *ES*) e intercepto $\pm$ 1 error estándar (*b* $\pm$ *ES*). Para el caso especial de As para F3, la regresión fue de la forma: $y = b - m \cdot \ln(x)$. Nota: ns = no significativo. 125

Tabla 4.9. Concentraciones promedio ± 1 desviación estándar (*Prom $\pm$ DE*), número de muestras (*n*) y rango de valores de Fe en las fracciones HCl (HCl-Fe), HNO₃ (HNO₃-Fe) y reactiva (Reactiva-Fe) para los seis núcleos provenientes de las fosas de evaporación de la Salina de Guerrero Negro (F1 a F6) y los sedimentos superficiales de la Laguna Ojo de Liebre (LOL). Para F4 y F5 se separaron los valores para tapetes microbianos (F4T y F5T), sedimentos subyacentes (F4S y F5S) y ambos combinados (F4TS y F5TS). Se incluye el promedio general de todas las fosas (Prom. Fosas).

130

Tabla 4.10. Valores promedio ± 1 desviación estándar (*Prom $\pm$ DE*), número de muestras (*n*) y rangos de los grados de piritización (DOP) y grados de piritización de As (DTMP-As) para los seis núcleos de las fosas de evaporación 1 a 6 (F1 a F6) de Guerrero Negro, así como de muestras de sedimentos superficiales de la Laguna Ojo de Liebre (LOL). Para F4 y F5 se separaron los valores para tapetes microbianos (F4T y F5T), sedimentos subyacentes (F4S y F5S) y ambos combinados (F4TS y F5TS).

132

Tabla 4.11. Grados de piritización (DOP) promedio ± 1 desviación estándar (*Prom $\pm$ DE*), rangos y número de observaciones (*n*) reportados para diferentes ambientes sedimentarios: (1) este trabajo; (2) fosas 4 y 5 de Guerrero Negro, Baja California Sur, México ([Huerta-Díaz et al., 2012](#)); (3) fosa 5 de Guerrero Negro ([Huerta-Díaz et al., 2011](#)); (4) ambiente hipersalino anóxico de Orca Basin, Delta Mississippi-Atchafalaya Bay, Baffin Bay, plataforma y pendiente continental, y derrame natural de petróleo de Green Canyon, todos en el Golfo de México ([Huerta-Díaz y Morse, 1992](#)); (5) Lago Haringvliet, Holanda ([Canavan et al., 2007](#)); (6) delta del Río Danubio ([Wijsman et al., 2001](#)); (7) Baffin Bay y Laguna Madre, Texas ([Morse et al., 2007](#)); (8) Laguna Ojo de Liebre, Baja California, México ([Valdivieso-Ojeda et al., 2014](#)); (9) Bahía Praslin en Santa Lucía, Antillas Menores ([Ku et al., 2008](#)); (10) Bahía Kau, Indonesia ([Middelburg, 1991](#)); (11) Puerto de Ensenada, Baja California, México ([Carreón-Martínez et al., 2001](#)); (12) Sedimentos disaeróbicos de origen continental ([Raiswell y Canfield, 1998](#)); (13) costas del Pacífico de Baja California, México ([Nava-López y Huerta-Díaz, 2001](#)); (14) Coatzacoalcos, Veracruz, Golfo de México ([Ortiz-Zamora et al., 2002](#)); (15) Atlántico Norte Occidental ([Cagatay et al., 2001](#)); (16) sedimentos profundos (>1200 m) del Golfo de México ([García-Orozco, 2019](#)); (17) Gdansk Deep (profundidad máxima de 118 m), Mar Báltico Meridional ([Lukawska-Matuszewska et al., 2019](#)); (18) Fiordo Saguenay, Canadá ([Saulnier y Mucci, 2000](#)); (19) Effingham Inlet en Isla Vancouver, Canadá ([Lyons, 1997](#)); (20) cuenca sulfídica de Offatts Bayou, Texas ([Cooper y Morse 1996](#)); (21) Cuenca Cariaco, plataforma continental de Venezuela ([Lyons et al., 2003](#)); (22) Rías de Vigo y Arousa, Galicia, España ([Otero et al., 2005](#)); (23) y (24) Bahía de San Simón, Rías de Galicia, España ([Álvarez-Iglesias y Rubio, 2008](#) y [Álvarez-Iglesias y Rubio, 2009](#), respectivamente). Nota: nd = no disponible.

132

Tabla 4.12. Grado de piritización de As (DTMP-As) promedio ± 1 desviación estándar (*Prom $\pm$ DE*), rangos y número de observaciones (*n*) reportados para diferentes ambientes sedimentarios: (1) este trabajo; (2) Orca Basin, Delta del Mississippi-Atchafalaya Bay, Bahía Baffin, plataforma y pendiente continental, y derrame natural de petróleo de Green Canyon, todos en el Golfo de México ([Huerta-Díaz y Morse, 1992](#)); (3) Offatts Bayou, Texas ([Cooper y Morse 1996](#)). Nota: nd = no disponible.

134

Tabla 4.13. Análisis de regresión lineal de los valores de DOP (variable independiente) vs. DTMP-As (variable dependiente) de muestras de las fosas de evaporación (F1 a F6) de la salina de Guerrero Negro y sedimentos superficiales de la Laguna Ojo de Liebre (LOL). Las

136

regresiones incluyeron únicamente valores arriba del límite de detección para As y Fe. En el caso particular de F4 y F5, los valores de estas fosas se separaron en tapetes microbianos (F4T y F5T), sedimentos (F4S y F5S) y ambos combinados (F4TS y F5TS). Se incluyen los coeficientes de correlación (R), número de muestras (n), significancia de la correlación (P), pendiente ± 1 error estándar ($m \pm DE$) e intercepto ± 1 error estándar ($b \pm DE$).

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Ciclo del As en sedimentos marinos óxicos y anóxicos (basado en Maher y Butler, 1988).	25
Figura 2.1. Esquema del montaje de la placa de aluminio utilizada para determinar el diámetro (resolución) del haz de rayos-X. Se muestra la dirección del transecto (flecha roja) que siguió el equipo de fluorescencia de rayos-X (a) sobre el papel milimétrico (b) y la placa de aluminio (c).	42
Figura 2.2. Concentraciones no calibradas de elementos selectos utilizados para establecer el diámetro del haz del equipo de fluorescencia de rayos-X portátil (pXRF). Las áreas verdes (Z2, Z4) representan la zona de transición entre el papel (Z1, Z5) y la placa de aluminio (Z3) utilizada como referencia. Las lecturas del pXRF (símbolos rojos) realizadas cada mm, siguieron la dirección del transecto Z1 a Z5.	45
Figura 2.3. Curva de calibración para Rb, en donde se observa la relación existente entre las concentraciones obtenidas con el equipo de fluorescencia de rayos-X y los porcentajes de las mezclas gravimétricas, las cuales fueron preparadas en laboratorio utilizando diferentes proporciones en peso del material certificado de referencia PACS-3 y un reactivo de CaCO_3 . El valor de 100% corresponde a PACS-3 puro.	51
Figura 2.4. Rangos lineales operacionales (LWR) calculados de las curvas de calibración construidas por Mejía-Piña et al. (2016) comparados con los obtenidos en este estudio (líneas azules y rojas, respectivamente). Para algunos elementos, el límite inferior del LWR está representado por sus respectivos límites de detección (símbolos cuadrados). Se incluyen las concentraciones obtenidas para los sedimentos de la Plataforma Continental de Yucatán (YCS), obtenidas con el método desarrollado en este estudio (símbolos negros).	54
Figura 3.1. Localización de los sitios de muestreo de los estromatolitos fósiles recolectados en el Cerrito de Milla, ubicado en el centro de la Ciudad de Caborca, Sonora.	61
Figura 3.2. Transectos (líneas con escala) asociados a las muestras de los estromatolitos (a) CM01 (82 mm); (b) CM07 (21 mm) y (c) CM06 (27 mm). Los análisis del equipo de fluorescencia de rayos-X portátil se realizaron sobre los transectos, en dirección techo/reciente (parte más reciente del estromatolito) a piso/antiguo (parte más antigua).	63
Figura 3.3. Elementos medidos en los tres estromatolitos fósiles (CM01, CM06 y CM07) con sus valores graficados de acuerdo con el orden de abundancia establecido por los valores de CM01 (barras rojas) para: (a) concentraciones totales, (b) concentraciones libres de carbonatos, y (c) razones metal:aluminio (Me/Al). Los símbolos blancos representan el promedio de todos los estromatolitos combinados y las barras de error representan ± 1 desviación estándar, mientras que los espacios vacíos indican que el elemento no fue detectado en la muestra.	68
Figura 3.4. Concentraciones elementales libres de carbonatos para el estromatolito fósil CM01 donde cada transecto incluye lecturas realizadas cada 3 mm, pero compuestas de dos series (S), cuyas mediciones fueron hechas cada 6 mm (barras en la figura, series 0-78 y 3-75).	71

Se incluyen también los valores calculados en base al promedio de las dos series antes mencionadas (símbolos blancos). El espacio vacío corresponde al valor de Mo no detectado por el equipo.

Figura 3.5. Concentraciones elementales libres de carbonatos para el estromatolito fósil CM06 donde cada transecto incluye lecturas realizadas cada 3 mm, pero compuestas de dos series (S), cuyas mediciones fueron hechas cada 6 mm (barras en la figura, series 0-18 y 3-15). Se incluyen también los valores calculados en base al promedio de las dos series antes mencionadas (símbolos blancos). Los espacios vacíos corresponden a los valores no detectados por el equipo.

72

Figura 3.6. Concentraciones elementales libres de carbonatos para el estromatolito fósil CM07 donde cada transecto incluye lecturas realizadas cada 3 mm, pero compuestas de dos series (S), cuyas mediciones fueron hechas cada 6 mm (barras en la figura, series 0-24 y 3-27). Se incluyen también los valores calculados en base al promedio de las dos series antes mencionadas (símbolos blancos). El espacio vacío corresponde al valor de S no detectado por el equipo.

73

Figura 3.7. Análisis de componentes principales aplicado a las concentraciones totales de los doce elementos medidos en CM01, el estromatolito fósil fue que tiene el registro de datos más completo de todas las muestras analizadas. En este análisis se incluyeron únicamente aquellos elementos para los que se obtuvieron más de 24 observaciones.

77

Figura 3.8. Razones Me/Al calculados en base a las concentraciones totales de los elementos medidos en cada uno de los tres estromatolitos fósiles (CM01, CM06, CM07). Cada transecto incluye lecturas realizadas cada 3 mm, pero compuestas de dos series (S), cuyas mediciones fueron hechas cada 6 mm (símbolos circulares y triangulares). Para fines comparativos, se incluyen los valores de fondo de arcillas y carbonatos modernos ([Turekian y Wedepohl, 1961](#)), así como de arcillas del Proterozoico. Estos valores (± 1 desviación estándar) fueron tomados de [Sperling et al. \(2013\)](#) y de datos no publicados de [Ross Large](#) (símbolos verdes redondos y cuadrados, respectivamente). Los valores del Proterozoico para Si no fueron reportados por ninguna de las dos fuentes utilizadas en este trabajo.

80

Figura 3.9. Factores de enriquecimiento (EF) para el estromatolito fósil CM01, en donde cada transecto incluye lecturas realizadas cada 3 mm, pero compuestas de dos series (S), cuyas mediciones fueron hechas cada 6 mm. Los EFs fueron calculados con base a las razones metal:aluminio para rocas carbonatadas y arcillas modernas (Carbonates y Shales, respectivamente; [Turekian y Wedepohl, 1961](#)), así como para arcillas del Proterozoico ([Sperling et al., 2013](#)). Los valores del Proterozoico para Si no fueron reportados por ninguna de las dos fuentes utilizadas en este trabajo. Se incluyen únicamente aquellos elementos que fueron detectados en CM01. La línea continua vertical representa cuando $EF=1$. Nótese que algunas de las escalas son logarítmicas.

83

Figura 3.10. Factores de enriquecimiento (EF) para el estromatolito fósil CM06, en donde cada transecto incluye lecturas realizadas cada 3 mm, pero compuestas de dos series (S), cuyas mediciones fueron hechas cada 6 mm. Los EFs fueron calculados con base a las razones metal:aluminio para rocas carbonatadas y arcillas modernas (Carbonates y Shales, respectivamente; [Turekian y Wedepohl, 1961](#)), así como para arcillas del Proterozoico

84

(Sperling et al., 2013). Los valores del Proterozoico para Si no fueron reportados por ninguna de las dos fuentes utilizadas en este trabajo. Se incluyen únicamente aquellos elementos que fueron detectados a todo lo largo del transecto de CM06. La línea continua vertical representa cuando EF=1. Nótese que algunas de las escalas son logarítmicas.

Figura 3.11. Factores de enriquecimiento (EF) para el estromatolito fósil CM07, en donde cada transecto incluye lecturas realizadas cada 3 mm, pero compuestas de dos series (S), cuyas mediciones fueron hechas cada 6 mm. Los EFs fueron calculados con base a las razones metal:aluminio para rocas carbonatadas y arcillas modernas (Carbonates y Shales, respectivamente; Turekian y Wedepohl, 1961), así como para arcillas del Proterozoico (Sperling et al., 2013). Los valores del Proterozoico para Si no fueron reportados por ninguna de las dos fuentes utilizadas en este trabajo. Se incluyen únicamente aquellos elementos que fueron detectados a todo lo largo del transecto de CM07. La línea continua vertical representa cuando EF=1. Nótese que algunas de las escalas son logarítmicas.

85

Figura 3.12. Factores de enriquecimiento (EF) promedio (± 1 desviación estándar) para los tres estromatolitos fósiles (CM01, CM06, CM07). Los valores fueron ordenados de manera ascendente con base en los EFs calculados utilizando la razón metal:aluminio (Me/Al) para rocas carbonatadas (CaCO_3 ; Turekian y Wedepohl, 1961). Se incluyen también los valores de EF calculados con base a las razones Me/Al para arcillas modernas (Turekian y Wedepohl, 1961) y del Proterozoico (Sperling et al., 2013; Ross Large, datos no publicados, barras achuradas). La línea discontinua representa EF=1. Los espacios vacíos corresponden a valores no detectados por el equipo.

86

Figura 4.1. Mapa de localización de las fosas de evaporación (1 a 13) en el sistema hipersalino de Guerrero Negro (SHGN) y estaciones de muestreo de sedimentos en la Laguna Ojo de Liebre y en las fosas de evaporación del SHGN.

108

Figura 4.2. Valores de As total y de la razón As/Al en función de la profundidad para las fosas de evaporación 1 a 6 (F1 a F6) de Guerrero Negro. La línea discontinua verde representa la interfase tapete microbiano (T)/sedimento (S).

116

Figura 4.3. Factores de enriquecimiento para As (FE_{As}) en las seis fosas de evaporación de Guerrero Negro (F1 a F6) y sedimentos superficiales de la Laguna Ojo de Liebre (LOL). Los FE_{As} se calcularon utilizando tanto valores de fondo de la corteza terrestre ($^{\text{CT}}\text{FE}_{\text{As}}$; Li y Schoonmaker, 2003), como la razón As/Al de LOL ($^{\text{LOL}}\text{FE}_{\text{As}}$). En el caso de las fosas 4 y 5 se separaron los valores en tapetes microbianos (F4T y F5T), sedimentos subyacentes (F4S y F5S), y sedimentos y tapetes microbianos combinados (F4TS y F5TS). Los círculos blancos representan los valores promedio de los factores de enriquecimiento de As (FE_{As}).

118

Figura 4.4. Valores de los factores de enriquecimiento de As (FE_{As}) en función de la profundidad para las fosas de evaporación 1 a 6 (F1 a F6) de Guerrero Negro. La línea roja continua corresponde al valor de $\text{FE}_{\text{As}} = 1$, mientras que la línea discontinua verde representa la interfase tapete microbiano (T)/sedimento (S).

119

Figura 4.5. Valores correspondientes a las fracciones HCl-As, HNO_3 -As y Reactiva-As, así como los grados de piritización de metal traza de As (DTMP-As), arreglados en orden ascendente para las seis fosas de evaporación de Guerrero Negro (F1 a F6) y los sedimentos superficiales

122

de Laguna Ojo de Liebre (LOL). Para F4 y F5 se presentan los valores para tapetes microbianos (F4T y F5T), sedimentos subyacentes (F4S y F5S) y ambos combinados (F4TS y F5TS).

Figura 4.6. Concentración de As en las fracciones HCl (HCl-As) y HNO_3 (HNO_3 -As) en función de la profundidad del núcleo para las fosas de evaporación 1 a la 6 (F1 a F6). La línea discontinua azul representa la interfase tapete (T)/sedimento (S). Los símbolos señalados con un círculo rojo representan valores que se encuentran por debajo del límite de detección.

123

Figura 4.7. Distribución de las concentraciones de As en la Laguna Ojo de Liebre (LOL) y en las fosas de evaporación (F1 a F6) de la Salina de Guerrero Negro para las fracciones (a) Reactiva-As, (b) HNO_3 -As y (c) HCl-As, así como para los valores de (d) grado de piritización de metal traza de As (DTMP-As) y (e) grados de piritización (DOP).

128

Figura 4.8. Análisis de regresión lineal para las concentraciones de As en las fracciones HCl (HCl-As) y HNO_3 (HNO_3 -As) para las fosas de evaporación 1 a 6 y los sedimentos superficiales de la Laguna Ojo de Liebre (LOL). Para las fosas 4 y 5 se separaron los valores para tapetes microbianos (F4T y F5T) y sedimentos subyacentes (F4S y F5S).

129

Figura 4.9. Valores de grados de piritización (DOP) y de grados de piritización de As (DTMP-As) en función de la profundidad para las fosas 1 a 6 (F1 a F6). La línea continua roja representa la interfase tapete (T)-sedimento (S).

135

Figura 4.10. Valores de DOP vs. DTMP-As para las seis fosas de evaporación (F1 a F6), los sedimentos superficiales de la Laguna Ojo de Liebre, todos los valores anteriores combinados, y sus promedios. Nótese que para F4 y F5 se separaron los valores en tapetes microbianos (F4T y F5T) y sedimentos (F4S y F5S).

138

Resumen

En el este trabajo se presentan los resultados de análisis de concentración de As (principalmente) y otros elementos traza en, sedimentos, tapetes microbianos (Salina de Guerrero Negro, Baja California, México) y estromatolitos fósiles (Precámbrico Tardío, Sonora, México.), así como su relevancia en ciclos biogeoquímicos de ambientes hipersalinos. Para la determinación de concentraciones de elementos traza se utilizaron diferentes técnicas analíticas (pXRF, ICP-MS, AA), con las que fue posible obtener información relevante en la comprensión de los ciclos biogeoquímico del As en los diferentes sustratos analizados. Para el caso de los estromatolitos fósiles cuya edad aproximada es de 800 a 635 Ma, la aplicación de la técnica pXRF resultó ser una herramienta eficiente que permitió el análisis elemental cuantitativo no destructivo en las muestras. Con la implementación de un método de calibración desarrollado en este trabajo específico para matrices carbonatadas y validado por AA, fue posible aumentar la eficiencia del equipo pXRF para el análisis de los estromatolitos fósiles. Los resultados obtenidos del análisis en estromatolitos fósiles con pXRF mostraron enriquecimientos de diferentes elementos traza, entre ellos uno de los más enriquecidos fue el As. Los enriquecimientos de As en estromatolitos fósiles fueron consecuentes con reportes para estromatolitos fósiles de mayor antigüedad (3.5 Ma aproximadamente), lo cual sugiere que este elemento tiene potencial como bioseñal. Por otra parte, se hicieron análisis efectuados con la técnica ICP-MS en sedimentos de las fosas de evaporación 1 a 6 de la salina de Guerrero Negro (GN), y sedimentos superficiales de Laguna Ojo de Liebre, así como en tapetes microbianos desarrollados en las fosas 4 y 5 de GN. Los resultados mostraron (mediante el estudio de concentraciones totales) que el As es retenido en la zona de tapetes microbianos, provocando empobrecimientos de este elemento en los sedimentos subyacentes. Además de la acumulación en tapetes microbianos, pudo notarse que la mayor parte del As estaba en la fracción HNO_3 , lo que sugiere una redistribución del As dirigida preferentemente hacia la fracción pirita, a pesar de la limitación por Fe reactivo reportada para los sedimentos de GN en estudios anteriores. De manera opuesta a los tapetes microbianos, en los sedimentos de fosas que carecen de la de estos consorcios microbianos, la mayor concentración de As estuvo en la fracción HCl. Una posible explicación a la acumulación preferencial de As en tapetes microbianos son los procesos metabólicos de los microorganismos, especialmente la reducción de sulfato y la consecuente elevada concentración de H_2S provocando una zona anóxica sulfídica que durante la noche, puede alcanzar la superficie del tapete. En el escenario antes descrito, el As contenido en el tapete microbiano y posiblemente el disuelto en la columna de agua, puede quedar asociado a variadas especies de sulfuro formando minerales discretos (pirita, realgar, oropimente) insolubles en HCl, y causando los enriquecimientos en la fracción HNO_3 . Las diferencias encontradas en el comportamiento del As en presencia de tapetes microbianos contra sedimentos sin tapetes microbianos, además de lo observado en estromatolitos fósiles (tanto los resultados obtenidos en este trabajo como los reportados en literatura), sugieren que el As tiene un alto potencial para ser usado como bioseñal tanto

en sedimentos antiguos como en material sedimentario extraplanetario. Por otro lado, los resultados sugieren que los consorcios microbianos (estromatolitos y tapetes microbianos podrían tener una elevada capacidad de captación y retención para el As actuando como sumideros para este elemento.

CAPÍTULO 1. Biogeoquímica del As en ambientes hipersalinos: Implicaciones para los tapetes microbianos de Guerrero Negro

1.1 Introducción

En la Tierra, los procesos geofísicos y geoquímicos aportan y remueven elementos continuamente en los sistemas naturales, lo cual permite a elementos y moléculas interactuar unos con otros formando y rompiendo enlaces de manera cíclica (Falkowski et al., 2008). Estos procesos han estado presentes en la Tierra desde su origen, y continúan vigentes hasta el presente (Walter y Tronnes, 2004). Durante el nacimiento y la infancia del planeta hubo una profunda diferenciación y reorganización masiva de la masa terrestre (Walter y Tronnes, 2004). Esta masa tuvo su origen en una nebulosa solar primordial que, tras una contracción gravitacional y el impacto con una supernova, produjo embriones planetarios que eventualmente dieron origen a los actuales planetas (Walter y Tronnes, 2004). De los eventos que enfrentó el planeta en su origen y primeras etapas, hubo algunos que fueron determinantes para hacer a la Tierra un lugar habitable (Nisbet y Fowler, 2003). Uno de los eventos más relevantes fue una colisión de alto impacto que sucedió durante el Hadeano, lo que provocó que los elementos emergieran del manto y se reorganizaran (Nisbet y Fowler, 2003). Este y otros eventos, como la segregación de cristales en el sistema terrestre causada por los procesos de consolidación (Walter y Tronnes, 2004), pudieron haber habilitado al planeta para la vida. De acuerdo con una de las teorías vigentes que intenta explicar el origen de la vida, las propiedades de los minerales (e.g., arcillas, óxidos de hierro, zeolitas) pudieron ser la base para el surgimiento de sistemas minerales autónomos (Nisbet y Fowler, 2003) y, posteriormente, a sistemas biológicos unicelulares.

Aunque los mecanismos concretos que dieron origen a la vida permanecen sin ser aclarados, se sabe que una vez que los sistemas biológicos estuvieron presentes en la Tierra primitiva, influenciaron profundamente a los ciclos de los elementos y, por lo tanto, a la mineralogía del planeta (Hazen, 2010). Las primeras formas de vida no tuvieron un gran impacto en la diversidad mineralógica, pero después del Gran Evento de Oxidación (originado por la aparición de la fotosíntesis) la diversidad biológica afectó de manera importante e irreversible a los ciclos elementales y a la producción de minerales (Hazen et al., 2008; Hazen, 2010). La actividad biológica dio como consecuencia el origen directo o indirecto de la mayor parte de la diversidad mineralógica que se conoce hoy en día (Hazen et al., 2008; Hazen, 2010). De esta manera, los procesos planetarios, geológicos y biogeoquímicos primordiales, aunados a la dinámica natural del planeta Tierra (presente hasta nuestros días), permiten que muchos elementos traza estén presentes en el agua de mar en forma soluble o adsorbida en partículas (Tribovillard et al., 2006). Remover estos elementos traza de la columna de agua y transportarlos a los sedimentos requiere de procesos bióticos y abióticos, los cuales dan como resultado enriquecimientos de elementos en los sedimentos a través de los procesos de diagénesis temprana (Tribovillard et al., 2006).

De los elementos traza que se encuentran presentes en el océano, el As es de especial interés para los fines de este trabajo. Este elemento es aportado al ambiente marino a través de diferentes fuentes (e.g., ríos, aportes eólicos, desechos domésticos e industriales), pero una vez depositado en la columna de agua es rápidamente incorporado a los sedimentos y repartido en diferentes fases minerales. Las principales fases minerales “lábilas” son los oxihidróxidos de Fe y Mn (parte óxica del sedimento; [Jenne, 1968](#); [Belzile et al., 1989](#); [Burdige y Gieskes, 1983](#); [Jones y Murray, 1985](#); [Krishnamurti y Huang, 1988](#)) y los sulfuros de Fe (parte anóxica del sedimento; [Berner, 1964](#); [1967a, b](#); [1970](#)). Estas fases minerales tienen una profunda influencia en la geoquímica de los sedimentos marinos, sobre todo en las reacciones que gobiernan el almacenamiento (o liberación) del As (e. g., [Belzile et al., 1989](#); [Huerta-Díaz y Morse, 1992](#)). Una vez depositados y enterrados, los oxihidróxidos de Fe y Mn eventualmente alcanzan la porción reducida/anóxica de los sedimentos, son reducidos a Fe(II) y Mn(II), respectivamente, y solubilizados (junto con el As asociado) en el agua intersticial. Una vez disueltos, una porción de estos constituyentes se difundirá hacia la interfase sedimento-agua, mientras que la porción restante se difundirá hacia las profundidades de los sedimentos. En esta parte el Fe(II) precipitará en forma de sulfuros de hierro (FeS amorfo, mackinawita, greigita, pirita), coprecipitando en el proceso cantidades importantes de As (e.g., [Huerta-Díaz y Morse, 1992](#); [Morse, 1994](#); [Lowers et al., 2007](#); [Wolthers et al., 2007](#); [Diehl et al., 2012](#)). Para el caso del Mn(II), este elemento no precipita en forma de sulfuros en sedimentos marinos, ya que sus productos de solubilidad son muy elevados, aunque puede precipitar como carbonato (MnCO_3 ; [Boesen y Postma, 1988](#)).

El conocimiento de la distribución del As en las principales fracciones geoquímicas de los sedimentos marinos es importante, ya que esta asociación determinará si este elemento va a ser preservado en los sedimentos, o reciclado de nuevo a través de su incorporación a la columna de agua. La movilidad del As será una función de la “labilidad” o “reactividad” de la fase mineral a la cual se encuentra asociado, mientras que sus concentraciones totales ayudan a establecer la presencia o ausencia de enriquecimientos en los sedimentos, los cuales pueden ser de origen natural (e.g., [Huerta-Díaz y Morse, 1992](#)) o antropogénico ([Maher y Butler, 1988](#); [Matscullat, 2000](#); [Smedley y Kinniburgh, 2002, 2005](#); [Oremland y Stolz, 2003](#); [Panagiotaras et al., 2012](#)). De esta manera, la cuantificación de las masas elementales asociadas a las fracciones totales, así como a las más “lábilas” del sedimento, puede servir para explicar el comportamiento geoquímico del As y, por ende, representa un mayor conocimiento de su ciclo global. Uno de los papeles más importantes que desempeñan los ambientes hipersalinos está relacionado con los ciclos de materia y energía que se desarrollan en los ecosistemas acuáticos. Los procesos microbianos en estos ambientes jugaron papeles importantes en la remineralización de nutrientes, en la producción primaria de sistemas intersticiales y, posiblemente en los ciclos biogeoquímicos globales durante el Pérmico ([Decho,](#)

2000), cuando los ambientes hipersalinos fueron más abundantes (Warren, 2006; Ziegler et al., 2003). Se ha planteado que el desarrollo y evolución de los tapetes microbianos modificó las concentraciones de oxígeno, minerales y metales traza a nivel global y a escalas de tiempo geológicas, causando cambios geoquímicos en la biósfera y en la atmósfera planetaria (Paerl y Pinckney, 1996). Si se considera a los sistemas hipersalinos actuales (y tapetes microbianos asociados) como análogos de los ambientes antiguos, entonces podría obtenerse un mejor conocimiento del efecto que tuvieron sobre los ciclos globales del As en el pasado geológico. Este conocimiento incrementaría nuestra comprensión sobre (Dong y Yu, 2007; Foster y Mobberley, 2010; Sforza et al., 2014; Ruvindi et al., 2016): (1) interacciones As-microorganismo; (2) la relación de este elemento con los ciclos biogeoquímicos globales actuales y del pasado geológico; (3) la posible utilización del As como bioseñal de la presencia de tapetes microbianos en el registro geológico; (4) aplicaciones astrobiológicas, para la identificación de posible presencia de vida antigua en otros planetas, tanto dentro como fuera de nuestro Sistema Solar; y (5) la creación de modelos de transformación y aprovechamiento de elementos tóxicos a través del uso de tapetes microbianos (Ruvindi et al., 2016). Sin embargo, para poder entender el comportamiento del As en ambientes hipersalinos, así como su posible impacto a nivel global en el pasado geológico, es necesario primero comprender su comportamiento químico, así como las entradas y sumideros de este elemento entre los diferentes compartimentos geoquímicos.

1.2 Química del arsénico

El As es un metaloide tóxico que puede encontrarse naturalmente en la corteza terrestre, en sistemas acuáticos y marinos, y en ambientes óxicos y anóxicos. De hecho, se ha demostrado que algunos microorganismos mesofílicos pueden usar iones de metales traza como aceptores de electrones para la respiración anóxica (Oremland et al., 1994; Huber et al., 2000). Estos microorganismos son incluso capaces de crecer anaeróbicamente utilizando arsenato en lugar de fosfato, gracias a la presencia de una enzima capaz de catalizar la reducción respiratoria del arsenato (Rascovan et al., 2015). En la columna de agua óxica, el arsénico se distribuye entre especies disueltas y particuladas, distribución que estará determinada por las diferentes reacciones químicas y/o biológicas. El As tiene una concentración promedio en la corteza terrestre de $1 \mu\text{g g}^{-1}$ (0.0001%; Oremland y Stolz, 2003), lo que lo coloca como el veintavo elemento más abundante en este reservorio. El As puede existir en cuatro estados de oxidación (Oremland y Stolz, 2003), que son As(-III), As(0), As(III) y As(V); sin embargo, en ambientes marinos forman principalmente las especies químicas disueltas (Maher y Butler, 1988) HAsO_4^{2-} (arsenato), HASO_3^{2-} (arsenito), $(\text{CH}_3)\text{AsO}(\text{OH})_2$ (ácido monometilarsínico), $(\text{CH}_3)_2\text{AsOOH}$ (ácido dimetilarsínico) y $(\text{CH}_3)_3\text{As}$ (trimetilarsénico). En estas especies químicas los dos estados de oxidación predominantes son As(III) y As(V) y se pueden encontrar en el agua de lluvia, en ríos y en lagos. La concentración de As total en estos reservorios es de aproximadamente 0.27 nM (Smedley y Kinniburgh, 2002, 2005), 0.01 μM (con rangos de 1.7 a 28 nM; Neff, 2000;

Smedley y Kinniburg, 2002, 2005) y 1.3×10^2 nM (Chatterjee et al., 2017; con rangos de 1 a 11×10^2 nM, Watt y Le, 2002), respectivamente (Tabla 1.1). Las concentraciones disueltas oceánicas de As (Tabla 1.1) presentan un rango de 13 a 24 nM, mientras que las zonas costeras pueden presentar concentraciones de 7 a 49 nM (Smedley y Kinniburg, 2002). Además de las formas disueltas, el As también se encuentra asociado al material particulado oceánico (Tabla 1.1), con una concentración promedio de 0.17 nmol L^{-1} (Matschullat, 2000). En sedimentos marinos cercanos a la costa, las concentraciones de As total pueden ser de 1.3 nmol g^{-1} (Maher y Butler, 1988), pero en sedimentos marinos profundos pueden alcanzar hasta 667 nmol g^{-1} ya que se considera que el As contenido no está disponible para la biota (Francesconi y Edmonds, 1998; Tabla 1.1).

Tabla 1.1. Valores promedio ± 1 desviación estándar* ($Prom \pm DE^*$) y/o rangos de concentración de As para diferentes ambientes. (* cuando aplica). Datos tomados de: (1) Kulps et al., 2006; (2) Watt y Le, 2002; (3) Chatterjee et al., 2017; (4) Smedley y Kinniburg, 2002; (5) Smedley y Kinniburg, 2005; (6) Neff, 2000; (7) Schaeffer et al., 2006; (8) Li et al., 2014; (9) Seyler y Martin, 1990; (10) Andreadeae y Klumpp, 1979; (11) Matschullat, 2000; (12) Li et al., 2018; (13) Andreae y Froelich, 1984; (14) Cutter, 1991; (15) Millward et al., 1996; (16) Munksgaard y Parry, 2001; (17) Ren et al., 2010; (18) Cutter et al., 2001; (19) Cutter y Cutter, 1995; (20) Cutter y Cutter, 1998; (21) Cutter y Cutter, 2006; (22) Featherstone et al., 2001; (23) Khosravi et al., 2019; (24) Maher y Butler, 1988; (25) Francesconi y Edmonds, 1998; (26) Gieter et al., 2005; (27) Bostrom y Valdes, 1969; (28) Whalley et al., 1999; (29) Neff, 1997; (30) Watt y Le, 2002.

Rango	$Prom \pm DE^*$	Unidad	Ambiente
2.5 - 8.2	0.6	mM	Lago hipersalino. Searless Lake, California ⁽¹⁾ .
1 a 11×10^2	1.3×10^2	nM	Lagos. Agua dulce continental ^(2,3,30) .
	0.27	nM	Agua de lluvia ^(4,5) .
1.7 - 28	10	nM	Ríos ^(4,5,6) .
	15 ± 2.7	nmol/g	Ríos. Agua río Danubio ⁽⁷⁾ .
	53.4	nM	Estuario. Muestras de agua ⁽⁴⁾ .
4.0 - 46.0		nM	Estuario. Muestras de agua del estuario Changjiang ⁽⁸⁾ .
17.2 - 33		nM	Estuario. Agua costera de varios estuarios franceses y Estuario Rhône ⁽⁹⁾ .
7 - 49		nM	Agua zonas costeras ⁽⁴⁾ .
0.04 - 11.9		nM	Agua zonas costeras. Muestra superficial, aguas no contaminadas ⁽¹⁰⁾ .
13 - 24		nM	Agua oceánica ⁽⁴⁾ .
	0.17	nM	Agua oceánica. Asociado al material particulado oceánico ⁽¹¹⁾ .
6.5 - 14.7		nM	Agua oceánica. Mar Báltico ⁽¹²⁾ .
10.1 - 14.7		nM	Agua oceánica. Mar Báltico, zona hipóxica ⁽¹²⁾ .
7.05 - 17.9		nM	Agua oceánica. Mar Báltico ⁽¹³⁾ .
	9.2	nM	Agua oceánica. Mar Negro, zona anóxica por debajo de los 200 m ⁽¹⁴⁾ .
6.48 - 12		nM	Agua oceánica. Mar del Norte ⁽¹⁵⁾ .

5.3 - 18.8		nM	Agua oceánica. Costa de Australia ⁽¹⁶⁾ .
7.7 - 28.3		nM	Agua oceánica. Mar Amarillo y Mar Este de China ⁽¹⁷⁾ .
	21.2±1.7	nM	Agua oceánica. Atlántico del Norte, aguas profundas ⁽¹⁸⁾ .
17.8±0.4 - 20.9±0.5		nM	Agua oceánica. Oeste del Atlántico ⁽¹⁹⁾ .
	15.7±1.3	nM	Agua oceánica. Norte del Atlántico ⁽²⁰⁾ .
14.6 - 24.2		nM	Agua oceánica. Norte del Pacífico ⁽²¹⁾ .
21.1 - 23.0		nM	Agua oceánica. Océano del Sur, agua superficial ⁽²²⁾ .
	48.1	nmol/g	Sedimentos. Sedimentos del Río Danubio ⁽⁷⁾ .
13 - 182		nmol/g	Sedimentos. Lago hipersalino, contaminado por desecho industrial, Irán ⁽²³⁾ .
	1.3	nmol/g	Sedimentos costeros. Sedimentos marinos cercanos a la costa ⁽²⁴⁾ .
	667	nmol/g	Sedimentos costeros. Sedimentos marinos profundos ⁽²⁵⁾ .
0.080 - 1.07		nmol/g	Sedimentos. Estuario Scheldt ⁽²⁶⁾ .
310 - 5940		nmol/g	Sedimentos marinos. Sedimentos marinos profundos, pelágicos ⁽²⁷⁾ .
<2 - 1800		nmol/g	Sedimentos marinos. Sureste del mar del Norte, aportes de ríos y estuarios ⁽²⁸⁾ .
	530	nmol/g	Sedimentos marinos. Sedimentos profundos ⁽²⁹⁾ .

1.3 Flujos de arsénico

Las principales vías de entrada de este elemento hacia los océanos son (Maher y Butler, 1988): (1) atmosférica (26.5×10^8 g de As a^{-1}), a través de la depositación húmeda (principalmente en forma de dimetilarsénico o DMA) y seca (generalmente como As(V)); (2) fluvial, con un flujo total (disuelto y particulado) de 540×10^8 g As a^{-1} ; y (3) bentónica, que aporta 0.05×10^8 g As a^{-1} . Una vez en el océano, 749×10^8 g As a^{-1} son incorporados a la biota, pero eventualmente 705×10^8 g As a^{-1} son redisueltos, con la diferencia de estas dos cantidades (44×10^8 g As a^{-1}) permaneciendo en el material orgánico particulado (Maher y Butler, 1988). Finalmente, se ha calculado que el flujo anual de As asociado al material particulado hacia los sedimentos marinos es de 725×10^8 g As a^{-1} (Maher y Butler, 1988). Estos datos indican que el sumidero más importante de As y, por ende, su mayor reservorio, son los sedimentos que subyacen a los océanos, los cuales pueden contener hasta el 99.9% del elemento (Maher y Butler, 1988). Los otros reservorios están representados por (Berner y Berner, 1996; Matschullat, 2000; Yong-Chul et al., 2016) la corteza terrestre (4.01×10^{16} kg), la atmósfera (1.55×10^{16} kg), la biota (0.22×10^{16} kg), los lagos (0.17×10^{16} kg) y el agua oceánica (0.00052×10^{16} kg). Los diferentes valores entre los flujos de entrada (o salida) y entre las masas de los reservorios oceánicos y sedimentarios, dan como resultado tiempos de residencia muy diferentes para la columna de agua oceánica (32×10^3 años; Matschullat, 2000) y para los sedimentos marinos (100×10^6 años; Maher y Butler, 1988).

Una vez en el sedimento, el As puede encontrarse con diferentes condiciones oxido-reductoras. En las zonas óxicas, el As(V) será adsorbido a los oxihidróxidos de Fe y Mn y, en menor grado, a los aluminosilicatos y ácidos húmicos (Maher y Butler, 1988). En las zonas anóxicas de los sedimentos, los oxihidróxidos serán disueltos reductivamente y el As(V) asociado a estas fases minerales será reducido a As(III) y liberado, junto con el Fe(II) y el Mn(II), al agua intersticial. Una vez reducido, una parte del As disuelto puede regresar a la zona óxica y volver a asociarse con los oxihidróxidos de Fe y Mn, mientras que otra parte será difundida hacia la zona anóxica-sulfídica de los sedimentos e incorporada a los sulfuros de hierro, principalmente a la pirita (Figura 1.1; Huerta-Díaz y Morse, 1992).

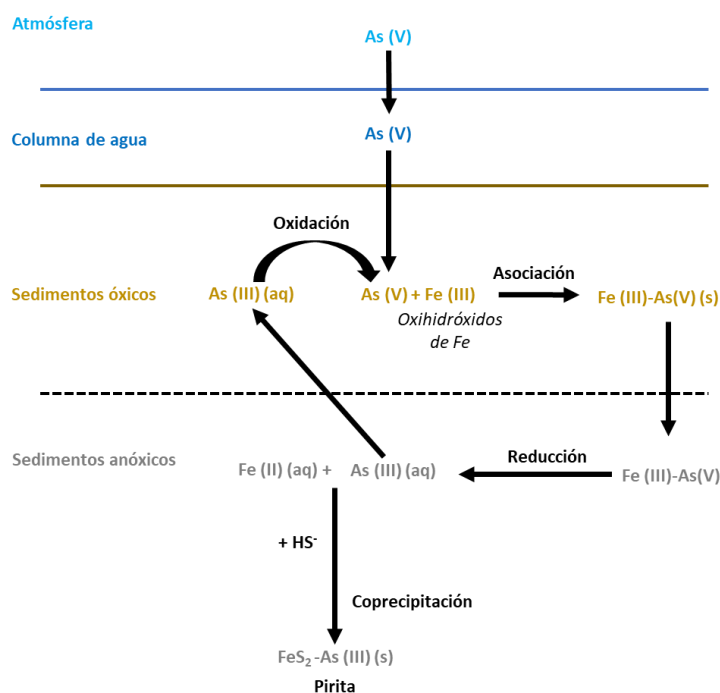


Figura 1.1. Ciclo del As en sedimentos marinos óxicos y anóxicos (basado en Maher y Butler, 1988).

1.4 Ambientes hipersalinos

Los ambientes hipersalinos están definidos como aquellos en los que predominan altas concentraciones de sal, con relación a la salinidad promedio del agua de mar de 35‰ (DasSarma y Arora, 2001). Estos ambientes pueden ser formados a través de la evaporación de aguas marinas, o por precipitación de sales en aguas estancadas (DasSarma y Arora, 2001). El fenómeno de producción de gradientes de salinidad causado por la evaporación del agua marina permite la aparición secuencial de diferentes consorcios de microorganismos adaptados a cada uno

de estos gradientes (DasSarma y Arora, 2001). Estos consorcios pueden ser definidos como asociaciones de microorganismos que combinan y aumentan sus capacidades funcionales y metabólicas a través de interacciones comunitarias (Hays et al., 2015). Estas asociaciones les confieren la habilidad de sobrevivir a las perturbaciones externas mediante la modificación de su medio ambiente (Hays et al., 2015). Estos consorcios microbianos han sido sumamente exitosos a través del tiempo, ya que el estudio de estromatolitos fósiles ha permitido establecer su aparición desde las edades más tempranas de la Tierra (aproximadamente 3,500 Ma; Ruvindi et al., 2016). Los consorcios microbianos pueden formar tapetes microbianos o producir estructuras organosedimentarias litificadas denominadas microbialitas, las cuales se dividen morfológicamente en estromatolitos, oncolitos, leiolitos y trombolitos (Riding, 1991; López-Cortes, 1998; Rodríguez-Martínez et al., 2010).

Los tapetes microbianos están definidos como comunidades microbianas naturales de células heterótrofas y autótrofas, que contienen y producen materia orgánica (López-Cortes, 1998). Estos tapetes, considerados como sistemas altamente productivos y autosustentables, retienen minerales y forman estructuras organosedimentarias laminadas no litificadas que presentan gradientes químicos (López-Cortes, 1998; Castenholz, 2009; Rabus et al., 2015). Para el caso de las microbialitas, pueden ser definidas como depósitos organosedimentarios que se originan y crecen por la acción de comunidades microbianas bentónicas, las cuales atrapan y fijan sedimentos detríticos, dando lugar así a locus para la precipitación mineral (Burne y Moore, 1987; Rodríguez-Martínez et al., 2010). Entre las microbialitas, los estromatolitos se distinguen por tener una estructura interna (mesoestructura) laminada, estratificada y litificada (Riding, 1991; Rodríguez-Martínez et al., 2010). El otro tipo de microbialita, los oncolitos, son definidos como estructuras esféricas irregulares con mesoestructuras laminares alternadas con materia orgánica (Riding, 1991), mientras que los leiolitos carecen de cualquier característica observable en la mesoestructura (Noffke y Awramik, 2013). Finalmente, los trombolitos están relacionados con los estromatolitos, pero carecen de mesoestructuras laminadas y están caracterizados por tener una trama macroscópica solidificada (Aitken, 1967). A través de la historia geológica, y aun en la actualidad, los tapetes microbianos han sido de gran importancia en las reacciones biogeoquímicas de ambientes hipersalinos (López-Cortés, 1998). Al estar bien adaptados a condiciones extremas de salinidad (Olliver, et al., 1994; Bender et al., 1995; Madigan et al., 2003), los tapetes influyen en procesos geológicos y ciclos biogeoquímicos de elementos traza a través de la formación de minerales, procesos erosivos y sedimentación biogeoquímica (López-Cortés, 1998). Por ejemplo, se ha visto que los sedimentos de salinas dominados por tapetes microbianos pueden contener hasta tres veces las concentraciones de metales traza medidos en sedimentos que carecen de estas estructuras (Taher et al., 1994). Estos mismos autores reportaron la existencia de depósitos de cobre asociados a la presencia de tapetes microbianos en ambientes hipersalinos antiguos. Finalmente, la presencia de tapetes microbianos tiene importancia industrial en

la producción de sal de mesa, ya que participan en la clarificación, tasas de cristalización y morfología de los cristales de sal, mejorando la calidad del producto final (López-Cortés et al., 1990, 1994).

Los ambientes hipersalinos se encuentran localizados alrededor del mundo, siendo algunos de los principales (Ollivier et al., 1994; DasSarma y Arora, 2001; Castillo-Carbajal y Barragán-Huerta, 2011) el Lago Wadi Natrum (Egipto), el Lago Magadi (Kenya), los lagos de la Gran Cuenca en el oeste de Estados Unidos (Mono, Owens, Searles, Big Soda), el Lago Sivash (Ucrania), los Salares de Uyuni (Bolivia), el Desierto de Atacama (Chile), el Great Salt Lake (USA), el Mar Muerto y la Cuenca Orca (Golfo de México). Sin embargo, existen algunos ambientes hipersalinos en donde se ha reportado la presencia de consorcios microbianos, como sería el caso de los que se presentan en la Polinesia Francesa (Guézennec et al., 2011), los de la Laguna Tebenquiche de Atacama (Fernández et al., 2016), los de las salinas marinas de Salins-de-Giraud en la costa Francesa Mediterránea (Olliver, et al., 1994), los de la salina de Secoveljske en el Mar Adriático (Glavas et al., 2015), Guerrero Negro (Des Marais, 1995, 2003), Laguna Figueroa (Horodyski et al., 1977), y los estromatolitos de las Bahamas (Sforna et al., 2017) y Shark Bay (Chivas et al., 1990; Jahnret y Collins, 2012). En México se han reportado diferentes zonas en donde pueden encontrarse ambientes hipersalinos artificiales y naturales (Cadena-Rodríguez, 2014), muchos de los cuales están pobremente estudiados o aún no han sido explorados, como por ejemplo la Laguna San Ignacio (BCS), Cuatro Ciénegas (Coahuila), las salinas de Lobos (Sonora), La Salina (Sinaloa), Salinas del Peñón Blanco (San Luis Potosí), Salinera El Rosario (Oaxaca) y Las Coloradas (Yucatán). Sin embargo, para el caso especial del ecosistema hipersalino de Guerrero Negro (Baja California Sur) y Laguna Figueroa (San Quintín, Baja California) se han publicado varios estudios sobre su biogeoquímica, aunque casi todos están enfocados a los ciclos elementales de C, N, S y O de tapetes microbianos (e.g., Canfield y Des Marais, 1991; Canfield et al., 1993; Des Marais, 1995, 2003; Hoehler et al., 2001; Woebken et al., 2015). Estos estudios han demostrado que la producción primaria en sistemas hipersalinos está controlada fundamentalmente por la fotosíntesis oxigénica de microorganismos adaptados a altas salinidades, los cuales proveen el carbono necesario para activar a la cadena alimenticia (Oremland et al., 2005). Otro proceso metabólico de importancia, en especial desde el punto de vista biogeoquímico, es el de la reducción de sulfato. Por ejemplo, para el caso de Guerrero Negro, se han medido tasas de reducción de sulfato en tapetes microbianos de hasta 34 $\mu\text{M min}^{-1}$, valor que representa uno de los más elevados reportados para ambientes marinos (Canfield y Des Marais, 1991; Mir et al., 2002). Sin embargo, investigaciones realizadas sobre metales traza en zonas hipersalinas (incluyendo sus tapetes microbianos) son escasas (e.g., Huerta-Díaz et al., 2011, 2012; Valdivieso-Ojeda et al., 2014) y, en el caso particular del As, son prácticamente inexistentes. Se han publicado algunos trabajos sobre estos dos elementos estudiados bajo condiciones de hipersalinidad, pero todos ellos han sido llevados a cabo a nivel

experimental y bajo condiciones de laboratorio (Oremland et al., 2005; Wolfe-Simon et al., 2011; Sforza et al., 2014).

El As es un elemento que se incorporan fácilmente a la pirita (Huerta-Diaz y Morse, 1992), por lo que la formación de microzonas anóxicas dentro de los tapetes microbianos debe tener importantes connotaciones, ya que en estas microzonas se han reportado elevadas tasas de reducción de sulfato (Jørgensen y Des Marais, 1990; Canfield y Des Marais, 1991). Estas elevadas tasas de reducción de sulfato son determinantes para la presencia de gradientes biogeoquímicos (e.g., O_2 , H_2S , P, metales traza; Revsbech y Ward, 1984; Jørgensen y Des Marais, 1990; Canfield y Des Marais, 1991; de Beer et al., 1997; Epping et al., 1999; Glud et al., 1999; Luther et al., 2001; Glazer et al., 2002; Desnues et al., 2007; Reimer y Huerta-Diaz, 2011; Huerta-Diaz et al., 2012), los cuales dan lugar a la presencia de quimoclinas (zonas en donde se produce el cambio repentino en la concentración de una sustancia). Los gradientes biogeoquímicos son producidos, directa o indirectamente, por los microorganismos localizados en las estructuras laminadas presentes en los tapetes microbianos (e.g., Kunin et al., 2008) y, de acuerdo con sus requerimientos, los elementos traza pueden sufrir transformaciones tales como oxidación, reducción, metilación o complejación (Drewniak et al., 2016). Los gradientes biogeoquímicos se presentan a escalas de micras a centímetros (Cohen et al., 1994) y pueden determinar la distribución vertical de metales traza, como podría ser el caso del As. Las interacciones bacteria-metal pueden darse en tres diferentes formas: generando ligandos para reducir la toxicidad del metal, precipitando los metales dentro o al exterior de la pared celular, y por adsorción de metales en la superficie externa de la pared celular de los organismos (Webster-Brown y Webster, 2007), o por formación de sustancias exopoliméricas (EPS, por sus siglas en inglés). Estas EPS son secreciones mucosas de alto peso molecular producidas por los microorganismos intracelularmente y secretadas al espacio intercelular (Decho, 1990). Su composición es variada, pero consta principalmente de grupos orgánicos como carboxilos, tioles, fosfatos y aminas (Sforza et al., 2017). Estas sustancias juegan un papel importante en los procesos microbianos, interacción con partículas de sedimentos, protección, control de propiedades físicas de los consorcios microbianos e interacción con metales traza (Decho, 2000). Se ha reportado que estos compuestos facilitan la mineralización de elementos traza a través del secuestro de iones metálicos en solución, proveyendo sitios para la nucleación y crecimiento de minerales (Kedzierski et al., 2015). También se ha reportado que algunos grupos funcionales le dan a las EPS un carácter aniónico (Decho, 2000), por lo que se pueden comportar como complejantes importantes de metales en solución, afectando a la especiación de los elementos traza que adsorbe del medio (Pokrovsky et al., 2000).

Es común que los microorganismos que conforman los tapetes microbianos usen metales como aceptores de electrones, los cuales les proporcionan energía suficiente para mantener el gradiente osmótico interno contra

el medio externo fuertemente salino (Oremland et al., 2005). Esta estrategia otorga a los tapetes microbianos la capacidad de adaptación que les permite desarrollarse en ambientes hipersalinos con altas concentraciones de metales traza. Ejemplo de lo anterior es la salina Salin-de-Giraud (Camargue, Francia; Wieland et al., 2004), en donde crecen tapetes microbianos a una concentración de Fe de $56 \mu\text{mol cm}^{-3}$, la cual es considerada alta con relación a otras zonas en donde prosperan tapetes microbianos, como en Guerrero Negro (México) y Solar Lake (Egipto), en donde se han medido concentraciones de 4.7 y $4.6 \mu\text{mol cm}^{-3}$ de Fe, respectivamente (Wieland et al., 2005). Se ha reportado que los microorganismos que componen a los tapetes microbianos interactúan con los metales, promoviendo sus transformaciones y movilidad, las cuáles a su vez dependen también del pH, naturaleza química del metal y salinidad (El-Karim y Goher, 2016). Por otro lado, un amplio rango de metales (e.g., Fe, Pb, Cd, Cu, Ni, Cr, Co, Zn) pueden estar asociados a las superficies celulares o a sus productos (Sfora et al., 2017) como las EPS. A su vez, la presencia de sulfato, como uno de los componentes mayores del agua de mar, puede capturar metales traza al precipitar en forma de minerales como el sulfato de calcio (Olliver, et al., 1994). A pesar de la importancia biogeoquímica que pudieran tener los metales traza, se han realizado pocos estudios sobre este tema en ambientes hipersalinos y tapetes microbianos asociados (e.g., Taher et al., 1994; Oremland et al., 2005; Wieland et al., 2005; Huerta-Díaz et al., 2011 y 2012; Valdivieso-Ojeda et al., 2014; Glavas et al., 2015; El-Karim y Goher, 2016; Sfora et al., 2017).

Estudios realizados en Guerrero Negro (BCS) han mostrado que existen empobrecimientos de Fe en los tapetes microbianos localizados en esta zona, con factores de enriquecimiento (FE) con respecto a la corteza terrestre de 0.49 ± 0.13 (Huerta-Díaz et al., 2011). También se han reportado enriquecimientos de otros metales traza como Mo, Cd, Pb y Co (Huerta-Díaz et al., 2011; Valdivieso-Ojeda et al., 2014), con valores de FE de 297 ± 135 , 89 ± 27 , 14.5 ± 6.2 y 4.7 ± 1.5 , respectivamente. Sin embargo, los enriquecimientos para Cd, Pb y Co pueden ser explicados por su abundancia natural en los sedimentos y suelos circundantes, así como por procesos biológicos (Huerta-Díaz et al., 2011). En el caso específico del Mo, representa el único elemento que muestra enriquecimientos sustanciales que no pueden ser explicados por su abundancia natural en los sedimentos circundantes presentes en Laguna Ojo de Liebre (Valdivieso-Ojeda et al., 2014). De acuerdo con estos últimos autores, los enriquecimientos de Mo podrían explicarse por tres procesos: (1) evapoconcentración en las fosas de Guerrero Negro (GN), (2) asociación con oxihidróxidos de manganeso y hierro, y (3) por procesos bioquímicos (bioacumulación) de microorganismos asociados a tapetes microbianos. Considerando que el Mo tiene una alta afinidad con la pirita (Huerta-Díaz y Morse, 1992), se esperaría que en un ambiente con altas tasas de reducción de sulfato (Canfield y Des Marais, 1993) y aporte elevado de materia orgánica (como sería el caso de los tapetes microbianos), el reservorio de Mo fuera importante. Sin embargo, únicamente el $9 \pm 4\%$ del Mo presente en los tapetes microbianos

de GN estuvo asociado a la pirita (Valdivieso-Ojeda et al., 2014). Estos resultados se deben a que esta zona hipersalina presenta empobrecimiento de Fe reactivo, lo que ocasiona que haya una baja producción de pirita (Huerta-Diaz et al., 2011) y, por lo tanto, que este reservorio tenga poca importancia en términos de Mo.

De manera similar al Mo, también se ha reportado que el As es uno de los elementos que se encuentran asociados de manera importante a la pirita (Huerta-Diaz y Morse, 1992). Debido a la importancia del As en ciclos biogeoquímicos y metabólicos y a los resultados obtenidos hasta la fecha en estromatolitos fósiles (Sforna et al., 2014), se podría considerar que los tapetes microbianos modernos representen sumideros importantes de As. Finalmente, la coprecipitación de As con pirita o la creación de sulfuros metálicos se consideran como un proceso importante ya que disminuyen la actividad de estos metales en aguas anóxicas (Huerta-Diaz y Morse, 1992). Se han observado bandas de pirita en estromatolitos fósiles a las cuales se encuentran asociadas concentraciones importantes de As (Sforna et al., 2014). Estos resultados sugieren que el arsénico puede jugar un papel importante en los tapetes microbianos modernos, los cuales se pueden considerar como análogos de los estromatolitos antiguos.

Conocer la relación que guarda el As permitirá proponer modelos de transformación y aprovechamiento de elementos tóxicos utilizando tapetes microbianos modernos como análogos de los antiguos, con lo que se tendría una mejor comprensión de la complejidad que tenían los primeros ecosistemas microbianos y su relación con los ciclos biogeoquímicos primitivos (Ruvindi et al., 2016). De esta manera, es importante aportar información que permita comprender mejor el papel que desempeñan los tapetes microbianos pasados y presentes en relación con el ciclo del As. Asimismo, es relevante hacer investigaciones que aporten información útil en la búsqueda de biomarcadores que permitan entender mejor la forma de vida fototrófica representada por estos consorcios microbianos (Grégoire y Poulain, 2016).

Referencias

- Aitken J. D. (1967) Classifications and environmental significance of cryptalgal limestones and dolomites, with illustrations from the Cambrian and Ordovician of southwestern Alberta. *J. Sediment. Petrol.* **37**, 1163-1178.
- Amos H. M., Jacob D. J., Kocman D., Horowitz H. M., Zhang Y., Dutkiewicz S., Hovart M., Corbitt E. S. y Krabbenhoft D. P. (2014) Global biogeochemical implications of mercury discharges from rivers and sediment burial. *Environ. Sci. Technol.* **48**, 9514-9522.

- 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.
- Bender J., Lee R. F. y Phillips P. (1995) Uptake and transformation of metals and metalloids by microbial mats and their use in bioremediation. *J. Ind. Microbiol.* **14**, 113-118.
- 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. En: *Estuaries* (ed. Lauff G.H.). AAAS, Washington. 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 E. K. y Berner R. A. (1996) Global environment water, air, and geochemical cycles. Upper Saddle River. *Prentice Hall*, USA, 376 p.
- Beldowski J. y Pempkowiak J. (2009) Mercury concentration and solid phase speciation changes in the course of early diagenesis in marine coastal sediments (Southern Baltic Sea). *Mar. Freshwater Res.* **60**, 745-757.
- Boesen C. y Postma D. (1988) Pyrite formation in anoxic environments of the Baltic. *Amer. J. Sci.* **288**, 575-603.
- Boszke L., Glosinska G. y Siepak J. (2002) Some aspects of speciation of mercury in a water environment. *Pol. J. Environ. Stud.* **11**, 285-298.
- Borg, H., y Jonsson, P. (1996) Large-scale metal distribution in Baltic Sea sediments. *Marine Pollut. Bull.* **32**, 8-21.
- Burdige D. J. y Gieskes J. M. (1983) A pore water/solid phase diagenetic model for manganese. *Am. J. Sci.* **283**, 29-47.
- Burne R. V. y Moore L. S. (1987) Microbialites: Organosedimentary deposits of benthic microbial communities. *PALAIOS* **2**, 241-254.
- Butler T., Likens G., Cohen M. y Vermeylen F. (2007) Mercury in the environment and patterns of mercury deposition from the NADP/MDN Mercury Deposition Network. *Institute of Ecosystem Studies Final Report to NOAA*. 87 p.
- Cadena-Rodríguez S. (2014) ¿Sabías que existen ambientes hipersalinos?. *Ciencia y Mar, Divulgación* **XX**, 49-53.
- Canfield D. E. y Des Marais D. J. (1991) Aerobic sulfate reduction in microbial mats. *Science* **251**, 1471-1473.
- Canfield D. E. y Des Marais D. J. (1993) Biogeochemical cycles of carbon, sulfur, and free oxygen in a microbial mat. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 3971-3984.
- Carreón-Martínez L. B., Huerta-Díaz M. A., Nava-López C. y Siqueiros-Valencia A. (2001) Mercury and silver concentrations in sediments from the Port of Ensenada, Baja California, México. *Mar. Pollut. Bull.* **42**, 415-418.

- Carreón-Martínez L. B., Huerta-Díaz M. A., Nava-López C., y Siqueiros-Valencia A. (2002) Levels of reactive mercury and silver in sediments from the Port of Ensenada, Baja California, México. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **68**, 138-147.
- Castenholz R. W. (2009) Mats, microbial. En *Encyclopedia of Microbiology* (Third Edition), Academic Press, USA. 278–292 p.
- Castillo-Carbajal L., y Barragán-Huerta B. E. (2011) Aplicaciones biotecnológicas de microorganismos halófilos. *Revista Sistemas Ambientales* **4**, 45-54.
- Chatterjee S., Moogoui R. y Gupta D. K. (2017) Arsenic: Source, occurrence, cycle and detection. En: *Arsenic contamination in the environment* (eds. D. K. Gupta y S. Chatterjee S.). Springer, Switzerland. pp. 13- 29.
- Chen C. Y., Pickhardt P. C., Xu M. Q. y Folt C. L. (2008) Mercury and arsenic bioaccumulation and eutrophication in Baiyangdian Lake, China. *Water Air Soil Pollut.* **190**, 115-127.
- Chivas A. R., Torgersen T. y Polach H. A. (1990) Growth rates and Holocene development of stromatolites from Shark Bay, Western Australia. *Australian Journal of Earth Sciences* **37**, 113-121.
- Cohen Y., Helman Y. y Sigalevich P. (1994) Light-driven sulfate reduction and methane emission in hypersaline cyanobacterial mats. *NATO Adv. Study Inst. Ser. G Ecol. Sci.* **35**, 421–427.
- Colombo M. J., Ha J., Reinfelder J. R., Barkay T., y Yee N. (2013) Anaerobic oxidation of Hg (0) and methylmercury formation by *Desulfovibrio desulfuricans* ND132. *Geochim. Cosmochim. Acta* **112**, 166-177.
- Cossa D., Martin J. M., Takayanagi K. y Sanjuan J. (1997) The distribution and cycling of mercury species in the western Mediterranean. *Deep-Sea Research II* **44**, 721-740.
- DasSarma S., y Arora P. (2001) Halophiles. En *Encyclopedia of Life Sciences*, Nature Publishing Group, Londres. pp. 1-9.
- de Beer D., Glud A., Epping E. y Kühl M. (1997) A fast-responding CO₂ microelectrode for profiling sediments, microbial mats, and biofilms. *Limnol. Oceanogr.* **42**, 1590-1600.
- Decho A. W. (1990) Microbial exopolymer secretions in ocean environments: their role(s) in food webs and marine processes. *Oceanogr. Mar. Biol. Annu. Rev.* **28**, 73-153.
- Decho A. W. (2000) Microbial biofilms in intertidal systems: an overview. *Cont. Shelf Res.* **20**, 1257-1273.
- Des Marais D. J. (1995) The Biogeochemistry of hypersaline microbial mats. En: *Advances in Microbial Ecology* (ed. J. G. Jones). Plenum Press, New York. pp. 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.

- Desnues C., Michotey V.D., Wieland A., Zhizang C., Fourçans A., Duran R. y Bonin P. C. (2007) Seasonal and diel distributions of denitrifying and bacterial communities in a hypersaline microbial mat (Camargue, France). *Water Res.* **41**, 3407-3419.
- Diehl S. F., Goldhaber M. B., Koenig A. E., Lowers H. A. y Ruppert L. F. (2012) Distribution of arsenic, selenium and other trace elements in high pyrite Appalachian coals: Evidence for multiple episodes of pyrite formation. *Int. J. Coal Geol.* **94**, 238-249.
- Dommergue A., Sprovieri F., Pirrone N., Ebinghaus R., Brooks S., Courteaud J. y Ferrari C. P. (2010) Overview of mercury measurements in the Antarctic troposphere. *Atmos. Chem. Phys.* **10**, 3309-3319.
- Dong H. y Yu B. (2007) Geomicrobiological processes in extreme environments: A review. *Episodes*. **30**, 202-216.
- Drewniak L., Krawczyk P. S., Mielnicki S., Adamska D., Sobczak A., Lipinski L., Burec-Drewniak W. y Skiodowska A. (2016) Physiological and metagenomic analyses of microbial mats involved in self-purification of mine waters contaminated with heavy metals. *Front. Microbiol.* **7**, 1-18.
- Driscoll C. T., Otton J. K. y Iverfeldt A. (1994) Trace Metals Speciation and Cycling. En: *Biogeochemistry of Small Catchments: A tool for Environmental Research* (eds. B. Moldan y J. Cerny). John Wiley & Sons, Inglaterra. pp. 299-322.
- Driscoll T. C., Mason R. P., Chan H. M., Jacob D. J. y Pirrone N. (2013) Mercury as a global pollutant: sources, pathways and effects. *Environ. Sci. Technol.* **47**, 4967-4983.
- El-Karim M. S. A. y Goher M. E. (2016) Heavy metal concentrations in cyanobacterial mats and underlying sediments in some northern western desert lakes of Egypt. *J. Fish. Aquat. Sci.* **11**, 163-173.
- Emeis K., Christiansen C., Edelvang K., Jahmlich S., Kozuch J., Laima M., Leipe T., Löffler A., Lund-Hansen L. C., Miltner A., Pazdro K., Pempkowiak L., Pollehne F., Shimmie T., Vozz M. y Witt G. (2002) Material transport from the near shore to the basinal environment in the southern Baltic Sea II: synthesis of data on origin and properties of material. *J. Mar. Syst.* **35**, 151-168.
- EPA (2004) Results of the Lake Michigan mass balance study. En *Mercury Data Report. U. S. Environmental Protection Agency*. Great Lakes National Program Office, USA. 171 p.
- Epping E. H. G., Khalili A. y Thar R. (1999) Photosynthesis and the dynamics of oxygen consumption in a microbial mat as calculated from transient oxygen microprofiles. *Limnol. Oceanogr.* **44**, 1936-1948.
- Falkowski P. G., Fenchel T. y Delong E. F. (2008) The microbial engines that drive Earth's biogeochemical cycles. *Science* **320**, 1034-1039.
- Fernández A. B., Rasuk M. C., Visscher P. T., Contreras M., Novoa F., Poire D., Patterson M. M., Ventosa A. y Farias M. E. (2016) Microbial diversity in sediment ecosystems (Evaporites domes, microbial mats, and crusts) of hypersaline Laguna Tebenquiche, Salar de Atacama, Chile. *Front. Microbiol.* **7**, 1-18.

- Fitzgerald W. F., Lamborg C. H. y Hammerschmidt C. R. (2007) Marine biogeochemistry cycling of mercury. *Chem. Rev.* **107**, 641-662.
- Foster J. S. y Mobberley J. M. (2010) Past, present and future: Microbial mats as models for astrobiological research. En *Microbial Mats. Cellular Origin, Life in Extreme Habitats and Astrobiology* (eds. L. Seckbach y A. Oren). Springer, Dordrecht. pp. 563-582.
- Francesconi K. A. y Edmonds J. S. (1998) Arsenic species in marine samples. *Croatica Chemica Acta* **71**, 343-359.
- Glavas N., Smuc N. R., Dolenc M. y Kovac N. (2015) The seasonal heavy metal signature and variations in the microbial mat (petola) of the Secovlje Salina (northern Adriatic). *J. Soils Sediments* **15**, 2359-2368.
- Glazer B. T., Cary S. C., Hohmann L. y Luther G. W. (2002) In situ sulfur speciation using Au/Hg microelectrodes as an aid to microbial characterization of an intertidal salt marsh microbial mat. En *Environmental Electrochemistry: Analyses of Trace Element Biogeochemistry* (eds. M.T. Taillefert y T. F. Rozan). American Chemical Society Symposium, USA. pp. 283-304.
- Glud R. N., Kühl M., Kohls O. y Ramsing N. B. (1999) Heterogeneity of oxygen production and consumption in a photosynthetic microbial mat as studied by planar optodes. *J. Phycol.* **35**, 270-279.
- Grassi S. y Netti R. (2000) Sea water intrusion and mercury pollution of some coastal aquifers in the province of Grisetto (Southern Tuscany-Italy). *J. Hydrol.* **237**, 198-211.
- Grégoire D. S., y Poulain A. J. (2016) A physiological role for Hg^{II} during phototrophic growth. *Nat. Geosci.* **9**, 121-125.
- Guézennec J., Moppert X., Raguénès G., Richert L., Costa B. y Simon-Collin C. (2011) Microbial mats in French Polynesia and their biotechnological applications. *Process Biochem.* **46**, 16-22.
- Gworek B., Bemowska-Kalabum, Kijenska M. y Wrzosek-Jakubowska J. (2016) Mercury in marine and oceanic Waters – a review. *Water Air Soil Poll.* 227-371.
- Hall B. D., Manolopoulos H., Hurley J. P., Schauer J. J., Louis V. L., Kenski D., Graydon J., Barbiarz C. L., Cleckner L. B. y Keeler G. J. (2005) Methyl and total mercury in precipitation in the Great Lakes region. *Atmos. Environ.* **39**, 7557-7569.
- Hare A. A., Stern G. A., Kuzyk Z. Z. A., MacDonald R. W., Johannessen S. C. y Wang F. (2010) Natural and anthropogenic mercury distribution in marine sediments from Hudson Bay Canada. *Environ. Sci. Technol.* **44**, 5805-5811.
- Hays S. G., Patrick W. G., Ziesack M., Oxman N. y Silver P. A. (2015) Better together: engineering and application of microbial symbioses. *Curr. Opin. Biotechnol.* **36**, 40-49.
- Hazen R. M., Papineau D., Bleeker W., Downs R. T., Ferry J. M., McCoy T. J., Sverjensky D. A. y Yang H. (2008) Mineral evolution. *Am. Mineral.* **93**, 1693-1720.

- Hazen R. M. (2010) Evolution of minerals. *Sci. Am.* **3**, 58-65.
- Hoehler T. M., Bebout B. M. y Des Marais J. D. (2001) The role of microbial mats in the production of reduced gases on the early Earth. *Nature* **412**, 324-327.
- Horodyski R. J., Bloeser B., y Vonder Haar S. (1977) Laminated algal mats from a coastal lagoon Laguna Mormona, Baja California, México. *J. Sediment. Petrol.* **47**, 680-696.
- Huber R., Sacher M., Vollmann A., Huber H. y Rose D. (2000) Respiration of arsenate and selenate by hipertermophilic Archea. *Syst. Appl. Microbiol.* **23**, 305-314.
- Huerta-Diaz M. A., y Morse J. W. (1992) Piritization of trace in anoxic marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 2681-2702.
- Huerta-Diaz M. A., Delgadillo-Hinojosa F., Otero X. L., Segovia-Zavala J. A., Hernández-Ayón J. M., Galindo-Bect M. S., y Amaro-Franco E. (2011) Iron and trace metals in microbial and underlying sediments: Results from Guerrero Negro Saltern, Baja California Sur, México. *Aquat. Geochem.* **17**, 603-628.
- Huerta-Diaz M. A., Delgadillo-Hinojosa F., Siqueiro-Valencia A., Valdivieso-Ojeda J., Reimer J. J., y Segovia-Zavala J. A. (2012) Millimeter-scale resolution of trace metal distributions in microbial mats from a hypersaline environment in Baja California, México. *Geobiology* **10**, 531-547.
- Jahnert R. y Collins L. B. (2012) Characteristics, distribution and morphogenesis of subtidal microbial systems in Shark Bay, Australia. *Mar. Geol.* **303-306**, 115-136.
- 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. En *Trace Inorganics in Water* (ed. R. F. Gould). Adv. Chem. Ser. pp. 337-387.
- 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. y Des Marais D. J. (1990) The diffusive boundary layer of sediments: oxygen microgradients over a microbial mat. *Limnol. Oceanogr.* **35**, 1343-1355.
- Kedzierski A., Uchman A., Sawlowicz Z. y Briguglio A. (2015) Fossilized bioelectric wire- the trace fossil *Trichichnus*. *Biogeosciences* **12**, 2301-2309.
- Krishnamurti G. S. R. y Huang P. M. (1988) Influence of manganese oxide minerals on the formation of iron oxides. *Clays Clay Miner.* **36**, 467-475.
- Kunin V., Raes J., Harris J. K., Spear J. R., Walker J. J., Ivanova N., von Mering C., Bebout B. M., Pace N. R., Bork P. y Hugenholtz P. (2008) Millimeter-scale genetic gradients and community-level molecular convergence in a hypersaline microbial mat. *Mol. Syst. Biol.* **4**, 198.
- Laurier F. J. G., Mason R. P. y Whalin L. (2003) Reactive gaseous mercury formation in the North Pacific Ocean's marine boundary layer: A potential role of halogen Chemistry. *J. Geophys. Res. Atmosphere* **108**, 3-1—3-12.

- Lehnherr I. (2014) Methylmercury biogeochemistry: a review with special reference to Arctic aquatic ecosystems. *Environ. Rev.* **22**, 229-243.
- Lindberg S., Bullock R., Ebinghaus R., Engstrom D., Feng X., Fitzgerald W., Pirrone N., Prestbo E. y Seigneur C. (2007) A synthesis of progress and uncertainties in attribution the sources of mercury in deposition. *Ambio* **36**, 19-32.
- López-Cortés A. (1990) Microbial mats in tidal channels at San Carlos Baja California Sur, Mexico. *Geomicrobiol. J.* **8**, 69-85.
- López-Cortés A., Ochoa J. L. y Vázquez-Duhalt R. (1994) Participation of Halobacteria in crystal formation and the crystallization rate of NaCl. *Geomicrobiol. J.* **12**, 69-80.
- López-Cortés A. y González del Pliego M. (1998) Identification of manganese-oxidizing *Bacillus* spp. from microbial mats at Baja California, México. *Rev. Latinoam. Microbiol.* **40**, 152-157.
- Lowers H. A., Breit G. N., Foster A. L., Whitney J., Yount J., Uddin N. y Muneem A. (2007) Arsenic incorporation into authigenic pyrite, Bengal Basin sediment, Bangladesh. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 2699-2717.
- Luther G. W., III, Glazer B. T., Hohmann L., Popp J. I., Taillefert M., Rozan T. F., Brendel P. J., Theberge S. M. y Nuzzio D. B. (2001) Sulfur speciation monitored in situ with solid state gold amalgam voltammetric microelectrodes: polysulfides as a special case in sediments, microbial mats and hydrothermal vent waters. *J. Environ. Monit.* **3**, 61-66.
- Madigan M., Martinko J. y Parker J. (2003) Brock. Biología de los microorganismos. *Pearson Education*, USA, 1011 p.
- Maher W. y Butler E. (1988) Arsenic in the marine environment. *Appl. Organomet. Chem.* **2**, 191-214.
- Mason R. P. y Sheu G. R. (2002) Role of the ocean in the global cycle. *Global Biogeochem. Cycles* **14**, 40-1—40-13.
- Mason E. P., Choi A. L., Fitzgerald W. F., Hammerschmidt C. R., Lamborg C. H., Sorensen A. L. y Sunderland E. M. (2012) Mercury biogeochemical cycling in the ocean and policy implications. *Environ. Res.* **119**, 101-117.
- Matscullat J. (2000) Arsenic in the geosphere---a review. *Sci. Total Environ.* **249**, 297-312.
- Meng M., Shi J., Yun Z., Zhao Z., Li H., Gu Y., Shao J., Chen B., Li X. y Jiang G. (2014) Distribution of mercury in coastal marine sediments of China: Sources and transport. *Mar. Pollut. Bull.* **88**, 347-353.
- Mir J., Martínez-Alonso M., Caumette P., Guerrero R. y Esteve I. (2002) Sulfide fluxes in a microbial mat from the Ebro Delta, Spain. *Int. Microbiol.* **5**, 133-138.
- Moon-Kyung K. y Kyung-Duk Z. (2012) Fate and transport of mercury in environmental media and human exposure. *J. Prev. Med. Public Health* **45**, 335-343.
- Morse J.W. (1994) Interactions of trace metals with authigenic sulfide minerals: implications for their bioavailability. *Mar. Chem.* **46**, 1-4.

- Morse J. W. y Luther G. W. (1999) Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 3373-3378.
- Neff J. M. (2000) Bioaccumulation in marine organisms: Effect of contaminants from oil well produced water. Elsevier Science, Oxford, UK. 452 p.
- Nisbet E. G. y Fowler C. M. R. (2003) The early history of life. En *Treatise on Geochemistry* (eds. D. H. Holland, K. K. Turekian y W. H. Schlesinger) Elsevier, Oxford. p. 1-39.
- Noffke N. y Awramik S. M. (2013) Stromatolites and MISS-Differences between relatives. *GSA Today* **23**, 4-9.
- Ollivier B., Caumette P., Garcia J. L., y Mah R. A. (1994) Anaerobic bacteria from hypersaline environments. *Microbiol. Rev.* **58**, 27-38.
- Oremland R. S. (1994) Biogeochemical transformations of selenium in anoxic environments. En *Selenium in the environment* (eds. Jr. Frankenberger y U. Karlson). Marcel Dekker, New York, USA. pp. 389-419.
- Oremland R. S. y Stolz J. F. (2003) The ecology of arsenic. *Science* **300**, 939-944.
- Oremland R. S., Kulp T. R., Blum J. S., Hoefft S. E., Baesman S., Miller L. G., y Stolz J. F. (2005) A microbial arsenic cycle in a salt-saturated extreme environment. *Science* **308**, 1305-1308.
- Paerl H. W. y Pinckney J. L. (1996) A mini-review of microbial consortia: Their roles in aquatic production and biogeochemical cycling. *Micro. Ecol.* **31**, 225-247.
- Panagiotaras D., Panagopoulos G., Papoulis D. y Avramidis P. (2012) Arsenic geochemistry in groundwater system. En *Geochemistry- Earth's System Processes* (ed. D. Panagiotaras). INTECH, Croatia. 500 p.
- Pirrone N., Hedgecock I. M. y Sprovieri, F. (2008) New Directions: Atmospheric mercury, easy to spot and hard to pin down: Impasse?. *Atmos. Environ.* **42**, 8549-8551.
- Quémerais B., Cossa D., Rondeau B., Pham T. T. y Fortin B. (1998) Mercury distribution in relation to iron and manganese in the Waters of the St. Lawrence river. *Sci. Total Environ.* **213**, 193-201.
- Rabus R., Venceslau S. S., Wöhlbrand L., Voordouw G., Wall J. D. y Pereira I. A. C. (2015) Chapter Two- A post-Genomic view of the ecophysiology, catabolism and biotechnological relevance of sulphate-reducing prokaryotes. *Adv. Microb. Physiol.* **66**, 55-321.
- Rascovan N., Maldonado J., Vázquez M. P. y Farías M. E. (2015) Metanogenomic study of red biofilms from Diamante Lake reveals ancient bioenergetics in holoarcheas. *The ISME J.* **10**, 299-309.
- Reimer J. J. y Huerta-Díaz M. A. (2011) Phosphorus speciation and sedimentary fluxes in hypersaline sediments of the Guerrero Negro salt evaporation area, Baja California Sur, Mexico. *Est. Coast.* **34**, 514-528.
- Revsbech N. P. y Ward D. M. (1984) Microprofiles of dissolved substances and photosynthesis in microbial mats measured with microelectrodes. En *Microbial Mats: Stromatolites* (eds. Y. Cohen, R. W. Castenholz y H. O. Halvorson). Alan R. Liss, New York, USA. pp. 171-188.

- Riding R. (2011) Microbialites, stromatolites and thrombolites. En: *Encyclopedia of Geobiology* (eds. Reitner J. y Thiel V.) Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 635-654.
- Rodríguez-Martínez M., Menéndez S., Moreno-Eiris E., Calonge A., Perejón A. y Reitner J. (2010) Estromatolitos: las rocas construidas por microorganismos. *Reduca. Serie Paleontología* **2**, 1-25.
- Ruvindi R., White A. R.III, Neilan B. A., y Burns B. P. (2016) Unravelling core microbial metabolism in the hypersaline microbial mats of Shark Bay using high-throughput metagenomics. *The ISME J.* **10**, 183-196.
- Schaefer J. K. (2016) Better living through mercury. *Nature Geosci.* **9**, 94-95.
- Selin N. E. (2009) Global biogeochemical cycling of mercury: A review. *Annu. Rev. Environ. Resour.* **34**, 43-63.
- Sforza M. C., Philippot P., Somogyi A., van Zuilen M. A., Medjoubi K., Schoepp-Cothenet B., Nitzsche W., y Visscher P. T. (2014) Evidence for arsenic metabolism and cycling by microorganisms 2.7 billion years ago. *Nature Geosci.* **7**, 811-815.
- Sforza M. C., Daye M., Philippot P., Somogyi A., van Zuilen M. A., Medjoubi K., Gérard E., Jamme F., Dupraz C., Braissant O., Glunk C. y Visscher P. T. (2017) Patterns of metal distribution in hypersaline microbialites during early diagenesis: Implications for the fossil record. *Geobiology* **15**, 259-279.
- Shi, J. B., Liang, L. N., Yuan, C. G., He, B., y Jiang, G. B. (2005) Methylmercury and total mercury in sediments collected from the East China Sea. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **74**, 980-987.
- Smedley P. L. y Kinniburgh D. G. (2002) A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochem.* **17**, 517-568.
- Smedley P. L. y Kinniburgh D. G. (2005) Arsenic in groundwater and the environment. En *Essentials of medical geology*, (ed. O. Selinus). Springer, Dordrecht. pp. 279-310.
- Sprovieri F., Pirrone N., Ebinghaus R., Kock H. y Dommergue A. (2010) A review of worldwide atmospheric mercury measurements. *Atmos. Chem. Phys.* **10**, 8245-8265.
- Sunderland E. y Mason R. P. (2007) Human impacts on open ocean mercury concentrations. *Global Biogeochem. Cycles* **21**, 1-15.
- Taher A. G., el Wahab S. A., Krumbein W. E., Philip G. y Wali A. M. (1994) On heavy metal concentrations and biogenic enrichment in microbial mat environments. *Miner. Depos.* **29**, 427-429.
- Tribouillard N., Algeo T. J., Luons T. y Riboulleau A. (2006) Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. *Chem. Geol.* **232**, 12-32.
- Valdivieso-Ojeda J. A., Huerta-Díaz M. A. y Delgadillo-Hinojosa F. (2014) High enrichment of molybdenum in hypersaline microbial mats of Guerrero Negro, Baja California Sur, Mexico. *Chem. Geol.* **363**, 341-354.
- Walter M. J. y Tronnes R. G. (2004) Early Earth differentiation. *Earth Planet. Sci. Lett.* **225**, 253-269.
- Warren J. K. (2006) *Evaporites: Sediments, Resources and Hydrocarbons*. Springer: Berlin, 1036 p.

- Watt C. y Le X. C. (2005) Arsenic compounds in water. *Water Encyclopedia* Cap. 2, pp. 7-15.
- Webster-Brown J. G. y Webster K. S. (2007) Trace metals in cianobacterial mats, phytoplankton and sediments of the Lake Vanda región, Antarctica. *Antarct. Sci.* **19**, 311-319.
- Wieland A., Zopfi J., Benthien M. y Kühl M. (2005) Biogeochemistry of an iron-rich hypersaline microbial mat (Camargue, France). *Microb. Ecol.* **49**, 34-49.
- Woebken D., Burow L. C., Behnam F., Mayali X., Schintlmeister A., Fleming E. D., Pruefert-Bebout L., Singer S. W., López-Cortés A., Hoehler T. M., Pett-Ridge J., Spormann A. M., Wagner M., Weber P. y Bebout B. M. (2015) Revisiting N₂ fixation in Guerrero Negro intertidal microbial mats with a functional single-cell approach. *The ISME Journal* **9**, 485-496.
- Wolfe-Simon F., Blum J. S., Kulp T. R., Gordon G. W., Hoeft S. E., Pett-Ridge J., Stolz J. F., Webb S. M., Weber P. K., Davies P. C. W., Anbar A. D., y Oremland R. S. (2011) A bacterium that grow by using arsenic instead of phosphorus. *Science* **332**, 1163-1166.
- Wolthers M., Butler I. B. y Rickard D. (2007) Influence of arsenic on iron sulfide transformations. *Chem. Geol.* **236**, 217-227.
- Yong-Chul J., Yashoda S. y Hwidong K. (2016) Source, distribution, toxicity and remediation of arsenic in the environment—A review. *Int. J. Appl. Environ. Sci.* **11**, 559-581.
- Ziegler, A. M., G. Eshel, McAllister R. P., Rothfus T. A., Rowley D. B. y Sunderlin D. (2003) Tracing the tropics across land and sea: Permian to present. *Lethaia* **36**, 227-254.

CAPÍTULO 2. Calibración de un equipo portátil de fluorescencia de rayos-X para análisis geoquímicos de muestras con matrices carbonatadas

2.1 Introducción

Las técnicas más habituales utilizadas actualmente en los laboratorios para la determinación de la concentración de elementos mayores, menores y traza en matrices carbonatadas son caros, tediosos y requieren de la destrucción total o parcial de las muestras (e.g., [Arcega-Cabrera et al., 2014](#); [Mejía-Piña et al., 2016](#); [De Winter y Claeys, 2016](#); [De Winter et al., 2017](#)). Sin embargo, las determinaciones obtenidas con equipos portátiles de fluorescencia de rayos-X (pXRF) pueden proveer una gran cantidad de mediciones preservando la integridad de la muestra ([De Winter y Claeys, 2016](#)). Estos instrumentos son muy eficientes para la obtención de datos cuantitativos en análisis de composición elemental ([Brand y Brand, 2014](#); [Sinnesael et al., 2018](#)) en el laboratorio y en el campo, por lo que este equipo cada vez es más utilizado en análisis geoquímicos ([Cohen et al., 2017](#)). Las principales ventajas que ofrece el pXRF son: (1) es una técnica no destructiva, lo que permite aplicarla a materiales raros o escasos, muestras de rocas, suelos, sedimentos, esqueletos de coral y conchas de bivalvos (entre otras), que pueden entonces ser preservadas y utilizadas posteriormente para otros análisis ([De Winter y Claeys, 2016](#)); (2) a pesar de su bajo costo de operación, el equipo tiene la capacidad de identificar anomalías geoquímicas en muestras a través de análisis multielementales *in situ* y en tiempo real ([Cohen et al., 2017](#); [Liao et al., 2017](#)); (3) optimiza el tiempo de análisis ya que puede llevar a cabo determinaciones simultáneas de más de 30 elementos de manera rápida (minutos) y sin sacrificar la calidad de las mediciones ([Mejía-Piña et al., 2016](#)); y (4) la determinación *in situ* minimiza la posibilidad de contaminación durante el manejo, empaquetamiento, transporte, almacenamiento y pre-tratamiento de las muestras ([Liao et al., 2017](#)).

Existe una amplia variedad de materiales con matrices carbonatadas (e.g., sedimentos, corales, fósiles, moluscos, huesos, huevos, espeleotemas; [Canudo, 2002](#); [Rodríguez-Navarro et al., 2008](#); [Moreno et al., 2013](#); [D'Elia et al., 2016](#); [Periasamy et al., 2016](#); [De Winter y Claeys, 2016](#)) que pueden incorporar elementos traza durante su desarrollo, reflejando las condiciones ambientales al momento de su formación ([D'Elia et al., 2016](#); [De Winter y Claeys, 2016](#)). Por ejemplo, el análisis de elementos traza por pXRF en conchas fósiles del Cretácico permitió reconstruir las condiciones paleoclimáticas durante su periodo de desarrollo ([De Winter y Claeys, 2016](#)). En el caso de los corales, los niveles de metales traza presentes en sus esqueletos los convierten en buenos trazadores de contaminantes para ambientes marinos ([Esslemont, 1999](#); [Ali et al., 2011](#); [Al-Roussan et al., 2012](#); [Saha et al., 2016](#)).

A pesar de que esta técnica analítica presenta ventajas considerables, son pocos los estudios en muestras carbonatadas utilizando fluorescencia de rayos-X (e.g., [De Winter y Claeys, 2016](#); [De Winter et al., 2017](#)) y aún más escasos los que usan equipos pXRF (e.g., [Quye-Sawyer et al., 2015](#); [Cohen et al., 2017](#); [Sinnesael et al., 2018](#)). Este último equipo analítico ya fue utilizado anteriormente en matrices carbonatadas, específicamente en el estudio de estratos con y sin fósiles ([Quye-Sawyer et al., 2015](#); [Cohen et al., 2017](#)). Sin embargo, es importante desarrollar nuevas estrategias para hacer más eficiente la determinación de elementos menores y mayores en matrices carbonatadas, reduciendo al mismo tiempo los costos iniciales, especialmente tomando en consideración que los carbonatos funcionan como diluyentes de elementos traza ([Rubio et al., 2000](#); [Huber et al., 2016](#)). En el presente trabajo se desarrolló una nueva técnica de calibración utilizando un equipo pXRF para analizar elementos mayores, menores y traza en matrices carbonatadas. Para lograr este objetivo, se implementó un nuevo esquema de calibración sencillo y económico, el cual involucra la utilización de mezclas sólidas hechas a partir de un material certificado de referencia y, como diluyente, un reactivo de CaCO_3 grado analítico. Nuestro método puede ser utilizado de manera independiente o en combinación con otras técnicas de calibración más costosas, como las desarrolladas por [Quye-Sawyer et al. \(2015\)](#) y [Sinnesael et al. \(2018\)](#). Considerando que las mediciones con pXRF pueden ser obtenidas a lo largo de estructuras carbonatadas intactas (e.g., fósiles, conchas, corales, o estratos sedimentarios calcáreos) se determinó experimentalmente la resolución de las mediciones de nuestro equipo de pXRF. Finalmente, se aplicó la técnica de calibración desarrollada en este trabajo en sedimentos de la Plataforma Continental de Yucatán, los cuales son ricos en carbonatos.

2.2 Metodología

2.2.1 Determinación del diámetro del haz de rayos-X

La resolución espacial de las mediciones del pXRF se estableció experimentalmente para determinar la distancia mínima necesaria para obtener lecturas independientes entre dos puntos de análisis. Para lograr este objetivo se utilizó una placa de aluminio de 16 mm de anchura, 20 mm de longitud y 0.4 mm de grosor, la cual se colocó sobre una hoja de papel milimétrico de 50 mm x 100 mm ([Figura 2.1](#)). Se realizaron mediciones a lo largo de un transecto recto a intervalos de 1 mm, comenzando 20 mm antes y terminando 15 mm después de la placa, manteniendo la ventana del pXRF a aproximadamente 1 mm de distancia de la superficie de análisis. La resolución del equipo es proporcionada por el fabricante (2.8 mm, equivalentes a 25 mm^2 , suponiendo un área de haz de rayos-X circular), pero en términos generales para todos los equipos de la línea de analizadores portátiles XRF Delta™ ([Innov-X Systems, 2010](#)), sin embargo, se aconseja determinarla experimentalmente para cada equipo. La

determinación de la resolución de las mediciones del pXRF es de especial relevancia ya que nos permite establecer el nivel de detalle que se puede alcanzar en estudios de estructuras carbonatadas en el laboratorio, o in situ en el campo.

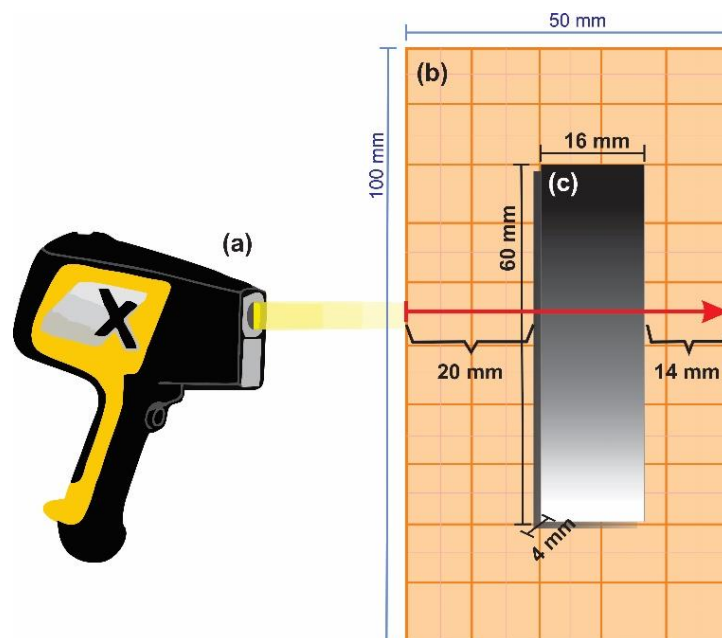


Figura 2.1. Esquema del montaje de la placa de aluminio utilizada para determinar el diámetro (resolución) del haz de rayos-X. Se muestra la dirección del transecto (flecha roja) que siguió el equipo de fluorescencia de rayos-X (a) sobre el papel milimétrico (b) y la placa de aluminio (c).

2.2.2 Calibración del equipo portátil de fluorescencia de rayos-X

Los análisis se realizaron con un equipo portátil de fluorescencia de rayos-X (pXRF) marca Olympus Delta Premium, con calibración interna con base en una pieza de acero inoxidable (estándar SS316). Este equipo consta de un tubo de rayos X con 4 W de potencia, un detector de deriva de silicio de alta resolución, ánodo de rodio y corriente máxima de 200 μ A. Para evitar superposición de picos espectrales, el instrumento utiliza dos haces de rayos-X emitidos uno después de otro (Kalnicky y Singhvi, 2001; Mejía-Piña et al., 2016). Las condiciones de operación seleccionadas para el pXRF fueron las recomendadas por Mejía-Piña et al. (2016), quienes sugirieron tiempos de exposición de 180 s para cada haz de rayos-X en análisis multielementales. Estándares de referencia y muestras utilizados en la calibración fueron colocados en un contenedor marca Chemplex® (31.2 mm diámetro y 21.3 mm de profundidad), cubierto en su parte basal con una película de poliéster Mylar® de 3.6 μ m de espesor constante y 63.5 mm de diámetro, mientras que la parte superior del contenedor fue cubierta con una película de parafilm.

Para el caso particular de matrices carbonatadas, en donde el CaCO_3 actúa como diluyente de los metales traza, el proceso de calibración debe tener un enfoque diferente al propuesto por [Mejía-Piña et al. \(2016\)](#) para sedimentos. Resultados preliminares utilizando la técnica recomendada por estos autores, en donde se utiliza un número elevado de materiales certificados de referencia (CRM) para la construcción de la curva de calibración, no produjo resultados satisfactorios. Como se verá más adelante, los valores de algunos elementos obtenidos con esta técnica en muestras con matriz de CaCO_3 generalmente quedaban completa o parcialmente fuera del límite inferior del rango lineal operacional de las curvas de calibración, en donde la incertidumbre de las mediciones es mayor. Para solucionar este problema, se construyeron curvas de calibración utilizando mezclas sólidas preparadas con diferentes porcentajes en peso del CRM PACS-3 (National Research Council of Canada) y un reactivo de carbonato de calcio en polvo (Mallinckrodt Lab Guard, lote 4072, grado reactivo) como diluyente. El CaCO_3 fue secado a 60°C en un horno de convección durante 3 h y, posteriormente, se prepararon las mezclas sólidas utilizando diferentes porcentajes en peso de CaCO_3 y PACS-3, las cuales abarcaron el rango 100% a 0% de CaCO_3 (y 0% a 100% de PACS-3, respectivamente) a intervalos de 10%. De esta manera, la primera muestra en la curva de calibración fue CaCO_3 puro, la segunda 90% de carbonato y 10% de PACS-3, y así sucesivamente hasta llegar a 100% de PACS-3 para el último punto de la calibración. El peso final de cada una de las 11 mezclas utilizadas en la curva de calibración fue de ~2.0 g.

Digestiones totales, llevadas a cabo de acuerdo con el método reportado por [Carignan y Tessier \(1988\)](#), se aplicaron a las 11 mezclas para medir las concentraciones de metales traza en el reactivo de CaCO_3 puro y para un duplicado del juego de las 11 mezclas gravimétricas. Estas concentraciones se utilizaron para compararlas con las obtenidas por el pXRF, verificar la precisión y exactitud de las mediciones por espectrofotometría de absorción atómica (AAS), y para calcular los porcentajes de recuperación de metales traza para el CRM PACS-3 en las mezclas sólidas, las cuales abarcaron del 20% al 100% de este CRM. Las concentraciones de metales traza totales selectos en todos los digeridos se analizaron por AAS (Varian model AA240FS) con flama (Al, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn) o con horno de grafito (Mo, V), dependiendo de los límites de detección de cada elemento ([Tabla 2.1](#)).

Tabla 2.1. Regresiones lineares (con intercepto en el origen), incluyendo las pendientes ($m \pm$ error estándar) y coeficientes de correlación (R), de las concentraciones de elementos traza selectos (obtenidos por espectrofotometría de absorción atómica, EAA) vs las concentraciones gravimétricas calculadas de 10 mezclas preparadas con el material certificado de referencia (CRM) PACS-3 y reactivo CaCO_3 . Las concentraciones obtenidas de las mezclas, rango de 20 a 100% PACS-3, fueron utilizadas para calcular los porcentajes de recuperación promedio ($\pm$ desviación estándar, $n = 9$) para este CRM (P

<0.001 en todos los casos). Los límites de detección (LD) del EAA, y las concentraciones de los elementos en las impurezas del reactivo de CaCO_3 (R_{carb}) se presentan en las segunda y última columnas, respectivamente.

Elemento	EAA-LD ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	R	m	% Recuperación	R_{carb} ($\mu\text{mol g}^{-1}$)
Al	0.72	0.999	1.010 ± 0.013	98.5 ± 4.4	1224.35
Cu	0.052	1.00	0.9897 ± 0.0093	98.8 ± 5.1	2.59
Fe	0.046	0.998	0.994 ± 0.019	99.0 ± 4.7	361.71
Mn	0.026	1.00	1.0819 ± 0.0068	91.6 ± 2.4	3.62
Mo	2.0	0.998	0.928 ± 0.018	104.7 ± 8.0	0.033
Pb	0.043	0.997	0.975 ± 0.023	97.7 ± 9.5	0.49
V	19	0.999	0.981 ± 0.011	103.6 ± 5.3	1.30
Zn	0.12	0.999	1.011 ± 0.012	100.9 ± 5.4	2.93

2.2.3 Procesamiento de datos

Las curvas de calibración del pXRF fueron construidas comparando las concentraciones de las mezclas sólidas de PACS-3/ CaCO_3 , calculadas gravimétricamente, con sus valores correspondientes obtenidos con el pXRF. Los análisis de regresión lineal simple obtenidos, calculados con y sin intercepto en el eje de la variable independiente, fueron realizados utilizando los programas Excel® y SigmaPlot®. Los límites de detección para cada elemento medido con el pXRF fueron calculados como tres veces la desviación estándar del promedio de todas las desviaciones estándar obtenidas de las mediciones realizadas para cada curva de calibración (Kalnicky y Singhvi, 2001).

Aplicación de la técnica desarrollada en este trabajo se llevó a cabo utilizando 28 muestras de sedimentos carbonatados superficiales (<250 m de profundidad del agua) provenientes de la Plataforma Continental de Yucatán (YCS), México. Estas muestras, recolectadas entre noviembre 2015 y septiembre 2016, fueron obtenidas con un nucleador de caja o, alternativamente, con una draga Smith-McIntyre® a bordo del B/O Riviera Maya durante las campañas oceanográficas GOMEX-04 y GOMEX-05. De acuerdo con García-Orozco (2019), las concentraciones de CaCO_3 estuvieron en el rango de 67.0% a 96.7%, con un valor promedio de $91.8\% \pm 5.4\%$.

2.3 Resultados y discusiones

2.3.1 Diámetro del haz de rayos-X

La resolución espacial del pXRF, calculada a través de los resultados de la placa de aluminio, tuvo un valor promedio de 6.25 ± 0.55 mm, correspondiente al diámetro del haz y equivalente a un área de 30.68 ± 0.24 mm². Este resultado se obtuvo después de analizar el comportamiento en función de la distancia de las concentraciones de seis (Al, Ca, Cu, Fe, Mn, Zn) de 23 elementos medidos, los cuales demostraron tener patrones representativos. Estos patrones mostraron cinco zonas a lo largo del transecto (Figura 2.2): zona inicial (Z1), en donde las concentraciones esencialmente permanecían sin cambio, otra zona en la cual las concentraciones comenzaban a incrementarse o a disminuir gradualmente (Z2), hasta alcanzar una meseta estable (Z3). Posteriormente, las concentraciones vuelven a disminuir o incrementarse gradualmente (Z4), hasta alcanzar finalmente valores similares a los medidos en la Z1 (Z5). La distancia promedio de las zonas de transición Z2 y Z4 fue la que se utilizó para calcular el diámetro del haz, ya que representan los puntos comprendidos entre la detección inicial de la placa y la meseta (Z3), que es en donde el haz de rayos-X cubre completamente a la placa. El promedio obtenido para Z2 y Z4 fue 6.25 ± 0.55 mm de longitud ($n=12$), aunque para fines prácticos este valor puede ser redondeado a 6 mm. Este valor es el que determinará la distancia mínima que debe de existir entre dos puntos consecutivos de análisis para obtener lecturas independientes con el pXRF. Este experimento puede ser repetido fácilmente para establecer la resolución de otros modelos de equipos pXRF.

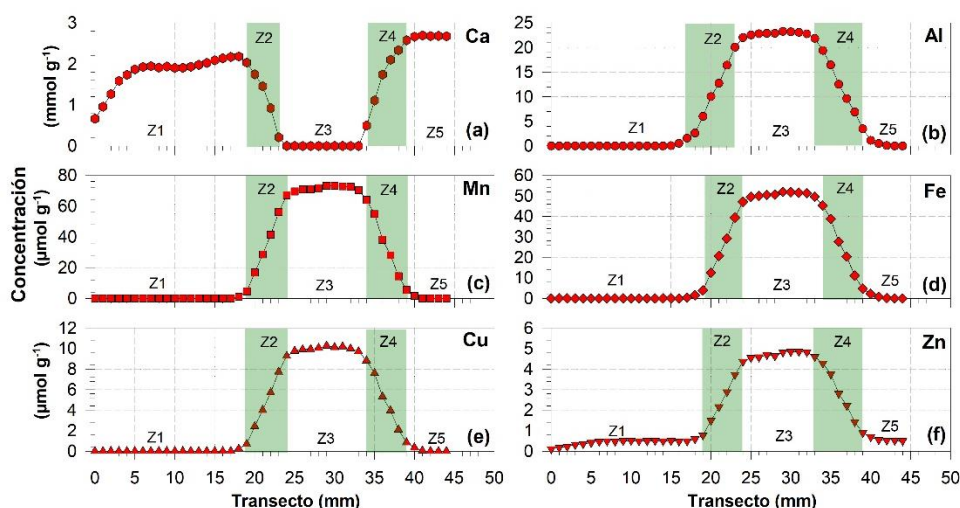


Figura 2.2. Concentraciones no calibradas de elementos selectos utilizados para establecer el diámetro del haz del equipo de fluorescencia de rayos-X portátil (pXRF). Las áreas verdes (Z2, Z4) representan la zona de transición entre el papel (Z1, Z5) y la placa de aluminio (Z3) utilizada como referencia. Las lecturas del pXRF (símbolos rojos) realizadas cada mm, siguieron la dirección del transecto Z1 a Z5.

2.3.2 Análisis de metales traza selectos por espectrofotometría de absorción atómica

Con el propósito de determinar el grado de impurezas en el reactivo de CaCO_3 se midieron sus concentraciones de metales traza por AAS, las cuales fueron (en $\mu\text{mol g}^{-1}$): 0.0082 (V), 0.020 (Cu), 0.034 (Zn), 0.069 (Mn), 0.17 (Fe), 0.21 (Co), 0.35 (Ni) y 9.8 (Al). En general, las impurezas representaron entre el 0.2% (Fe) y el 8.9% (Mn) de las concentraciones de la mezcla gravimétrica más baja del PACS-3 (10%).

Las concentraciones de Al, Cu, Fe, Mn, Mo, Pb, V y Zn medidas por AAS en las 11 mezclas utilizadas para calibrar al pXRF fueron comparadas con las calculadas gravimétricamente mediante un análisis de regresión lineal para cada elemento. Los resultados obtenidos mostraron buen ajuste, con coeficientes de correlación (R) entre 0.997 y 1.00, $P < 0.001$, y pendientes muy cercanas a la unidad, con valores en el rango 0.975 ± 0.023 (Pb) a 1.0819 ± 0.0068 (Mn), excepto para Mo que presentó una pendiente de 0.928 ± 0.018 (Tabla 2.1). El intervalo de porcentajes de recuperación obtenidos de las concentraciones de metales traza de las mezclas que abarcaron 20% a 100% ($n = 9$) en peso del CRM PACS-3 (Tabla 2.1), estuvo en el rango 91.6 ± 2.4 (Mn) a 104.7 ± 8.0 (Mo), con una precisión de 2.4% (Mn) a 9.5% (Pb). Es importante mencionar que las mediciones por AAS estuvieron limitadas por el número de elementos que pudieron ser medidos con nuestro equipo de absorción atómica; sin embargo, este número puede ser incrementado si se utilizan otras técnicas de medición multielementales (e.g., ICP-MS, ICP-OES).

2.3.3 Curvas de calibración para el pXRF

De los 31 elementos detectados por el pXRF en las 11 mezclas sólidas de CaCO_3 y PACS-3, únicamente se obtuvieron regresiones lineales significativas ($P < 0.001$) para 20 de ellos (Tabla 2.2; Al, As, Ca, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, P, Pb, S, Si, Sr, Ti, Zn, K, V, Rb, Y, Zr). Los primeros 17 elementos presentaron un número de observaciones (n) superior a diez (excepto K y V con $n = 9$) y valores de $R > 0.90$ (Tabla 2.2). Los límites de detección calculados estuvieron en el rango 0.29×10^{-3} a $13 \mu\text{mol g}^{-1}$ para Hg y Ca, respectivamente, los cuales en todos los casos fueron menores que los reportados por el fabricante (Innov-X Systems, 2010; Tabla 2.2). Para las regresiones lineales ajustadas al origen, los valores de R estuvieron en el intervalo de 0.924 (Mo) a 1.000 (Zn), con pendientes que abarcaron 0.628 ± 0.021 (Al) a 3.51 ± 0.40 (P), mientras que para el caso de las calculadas interceptando la ordenada sus valores estuvieron entre 0.823 (V) a 0.999 (Pb, Sr), con pendientes entre 0.561 ± 0.033 y 1.509 ± 0.090 , para Al y P, respectivamente (Tabla 2.2). Estos resultados indican que el pXRF puede ser utilizado de manera confiable para medir al menos 17 elementos en matrices carbonatadas. La decisión de cual tipo de regresión lineal utilizar (i.e., con y sin intercepto en eje de las ordenadas) deberá ser hecha en base a los valores de R y P que se obtengan en

cada caso. Es importante considerar que posiblemente se obtengan valores ligeramente distintos a los reportados en este trabajo si se utiliza un equipo de pXRF diferente. Sin embargo, para el presente trabajo nuestros resultados sugieren que es mejor utilizar los valores obtenidos con regresiones lineales forzadas al origen (e.g., [Tabla 2.2](#)).

Tabla 2.2. Regresiones lineales (ajustada con y sin intercepto en el eje de las ordenadas) de las curvas de calibración construidas a partir de las concentraciones elementales medidas en mezclas sólidas entre el material de referencia PACS-3 y un reactivo de CaCO₃. Para cada curva el número de observaciones (*n*), coeficiente de correlación (*R*), significancia estadística (*P*), pendiente (*m*), intercepto en el eje de las ordenadas (*b*) cuando la regresión lineal no fue forzada al origen, error estándar (*EE*) asociado con la pendiente y el intercepto, rango lineal operacional (LWR) así como los límites de detección calculados (LD_{cal}) y los reportados por el fabricante LD_{XRF}; [Innov-X Systems, 2010](#)) son reportados. (na = no disponible).

Elemento	<i>n</i>	<i>R</i>	<i>P</i>	<i>m</i> ± <i>EE</i>	<i>b</i> ± <i>EE</i>	LWR (μmol g ⁻¹)	LD _{cal} (μmol g ⁻¹)	LD _{XRF} (μmol g ⁻¹)
Al	11	0.994	<0.001	0.628 ± 0.021	-----	(0.098-24.4)x10 ²	3.7	na
		0.985	<0.001	0.561 ± 0.033	115 ± 47			
As	11	0.993	<0.001	0.930 ± 0.035	-----	(<0.76-40.4)x10 ⁻²	0.76x10 ⁻²	0.09
		0.985	<0.001	0.803 ± 0.046	(3.6 ± 1.1)x10 ⁻²			
Ca	11	0.999	<0.001	1.093 ± 0.011	-----	(4.7-99.9)x10 ²	13	na
		0.998	<0.001	1.092 ± 0.024	6 ± 145			
Cu	11	0.999	<0.001	1.187 ± 0.019	-----	<0.024-5.15	0.024	0.68
		0.996	<0.001	1.144 ± 0.032	0.16 ± 0.10			
Fe	11	0.999	<0.001	1.284 ± 0.020	-----	<1.4-736	1.4	1.80
		0.998	<0.001	1.211 ± 0.028	38 ± 12			
Hg	11	0.944	<0.001	2.86 ± 0.32	-----	(<0.29-14.9)x10 ⁻³	0.29x10 ⁻³	0.06
		0.917	<0.001	1.36 ± 0.20	(1.57 ± 0.17)x10 ⁻²			
K	9	0.989	<0.001	0.739 ± 0.039	-----	<0.60-317	0.60	na
		0.990	<0.001	0.962 ± 0.053	-50 ± 11			
Mn	11	0.996	<0.001	1.064 ± 0.030	-----	0.069-7.74	0.033	0.51
		0.995	<0.001	0.931 ± 0.030	0.72 ± 0.14			
Mo	11	0.924	<0.001	2.17 ± 0.28	-----	(<1.1-61.5)x10 ⁻³	1.1x10 ⁻³	0.07
		0.835	<0.01	0.83 ± 0.18	(5.75 ± 0.66)x10 ⁻²			
P	11	0.940	<0.001	3.51 ± 0.40	-----	<0.41-29.4	0.41	8.1x10 ²
		0.984	<0.001	1.509 ± 0.090	41.1 ± 1.6			
Pb	11	0.999	<0.001	(95.71 ± 0.80)x10 ⁻²	-----	(<0.35-90.7)x10 ⁻²	0.35x10 ⁻²	0.06
		0.999	<0.001	0.987 ± 0.012	-(1.89 ± 0.65)x10 ⁻²			

Table 2.2. Cont.

Elemento	<i>n</i>	<i>R</i>	<i>P</i>	<i>m</i> ± <i>SE</i>	<i>b</i> ± <i>SE</i>	ROT (μmol g ⁻¹)	DL _{cal} (μmol g ⁻¹)	DL _{XRF} (μmol g ⁻¹)
S	10	0.998	<0.001	0.868 ± 0.016	-----	<0.72-374	0.72	4.1x10 ²
		0.997	<0.001	0.935 ± 0.025	-17.7 ± 5.8			
Si	11	0.996	<0.001	0.680 ± 0.019	-----	(<0.089-92.9)x10 ²	8.9	na
		0.991	<0.001	0.617 ± 0.028	408 ± 154			
Sr	11	0.999	<0.001	0.983 ± 0.015	-----	0.80-3.06	3.6x10 ⁻³	0.06
		0.999	<0.001	0.856 ± 0.012	0.280 ± 0.025			
Ti	10	0.992	<0.001	0.951 ± 0.041	-----	<0.15-91.9	0.15	3.10
		0.988	<0.001	0.738 ± 0.041	13.7 ± 2.3			
V	9	0.973	<0.001	1.69 ± 0.14	-----	<0.048-2.53	0.048	na
		0.823	<0.001	1.00 ± 0.26	1.24 ± 0.43			
Zn	10	1.000	<0.001	(96.02 ± 0.84)x10 ⁻²	-----	0.034-5.80	0.019	0.31
		0.998	<0.001	0.947 ± 0.019	0.052 ± 0.067			
Rb	10	1.000	<0.001	(7.485 ± 0.049)x10 ⁻³	-----	-----	2.0x10 ⁻³	na
		1.000	<0.001	(7.259 ± 0.066)x10 ⁻³	(1.58 ± 0.41)x10 ⁻²			
Y	11	0.998	<0.001	(1.280 ± 0.024)x10 ⁻²	-----	-----	3.0x10 ⁻⁴	na
		0.992	<0.001	(1.287 ± 0.054)x10 ⁻³	(4.41 ± 0.32)x10 ⁻²			
Zr	11	0.998	<0.001	(1.280 ± 0.024)x10 ⁻²	-----	-----	1.5x10 ⁻³	na
		0.998	<0.001	(11.76 ± 0.25)x10 ⁻³	(7.3 ± 1.5)x10 ⁻²			

Para el caso especial de Rb, Y y Zr, no se reportan sus valores certificados en el CRM PACS-3; sin embargo, mostraron elevados coeficientes de correlación ($0.992 \leq R \leq 1.000$; [Tabla 2.2](#)) en relación con los porcentajes de mezcla de PACS-3 (e.g., [Figura 2.3](#)). Los resultados mostrados en la [Tabla 2.2](#) sugieren que, si los valores certificados de Rb, Y y Zr fueran conocidos, se obtendrían curvas de calibración con elevados valores de ajuste, incrementando a 20 el número de elementos medibles con nuestra técnica de calibración. Para estudios enfocados en el análisis de Rb, Y y Zr, se recomienda el uso de mezclas sólidas utilizando un CRM diferente de PACS-3 que incluya valores certificados de estos tres elementos. Para los elementos Cl y Co, presentaron en el reactivo de CaCO_3 similares o mayores a las presentes en PACS-3, razón por la cual no fueron considerados para la presente investigación. Sin embargo, utilización de otras matrices de CaCO_3 de mayor pureza podría elevar a 22 el número de elementos medidos de manera confiable por pXRF. Otros elementos que fueron detectados en las 11 mezclas se excluyeron de este trabajo por no presentar tendencias lineales (Cr, Th, Se) o porque el número de mediciones por arriba del límite de detección no fue lo suficientemente elevado (Mg, Ag, Sn, Sb, W). Estos últimos resultados muestran que algunos elementos no pueden ser detectados debido al efecto de dilución producido por el carbonato.

Los resultados obtenidos en el presente trabajo son comparables con los obtenidos por otros por [Quye-Sawyer et al. \(2015\)](#) y [Sinnesael et al. \(2018\)](#) quienes construyeron curvas de calibración para matrices carbonatadas utilizando equipos pXRF. Sin embargo, sus curvas de calibración presentan valores que tienden a acumularse en los extremos de las curvas, con amplias zonas intermedias en donde no se obtienen mediciones. En este trabajo, la dilución gradual del CRM con el reactivo de CaCO_3 evita esta acumulación, permitiendo así una distribución uniforme de las mediciones y un buen ajuste lineal ([Tabla 2.2](#)). Es más, como resultado del mejor ajuste de las curvas de calibración obtenidas en este trabajo, se obtuvieron pendientes cuyos errores estándar ([Tabla 2.2](#)) fueron 1.1 a 7.4 veces menores que los obtenidos por [Sinnesael et al. \(2018\)](#) para Mn, Sr, Fe, Ti y Ca. Adicionalmente, nuestra estrategia de calibración tiene la ventaja de obtener resultados equivalentes a los reportados en trabajos previos en donde se utilizaron estándares certificados múltiples de CaCO_3 , pero con un menor costo, ya que nuestra calibración requiere de un solo CRM. Finalmente, en este trabajo se presentan resultados para 20 elementos mayores y menores, mientras que [Quye-Sawyer et al. \(2015\)](#) y [Sinnesael et al. \(2018\)](#) reportan resultados únicamente para los componentes mayores de las matrices carbonatadas. Las determinaciones de elementos traza en matrices carbonatadas son importantes ya que tienen aplicaciones en estudios ambientales, paleoceanográficos y paleoambientales ([Yao et al., 2017](#)), por lo

que es importante promover sus análisis de una manera sencilla y barata. Una vez establecidas las concentraciones de elementos traza en el CRM y en el reactivo de CaCO_3 , las mezclas pueden continuar guardadas en sus contenedores Chemplex® por tiempo indefinido y utilizarse cuantas veces sea necesario para calibrar el pXRF en el laboratorio o en el campo.

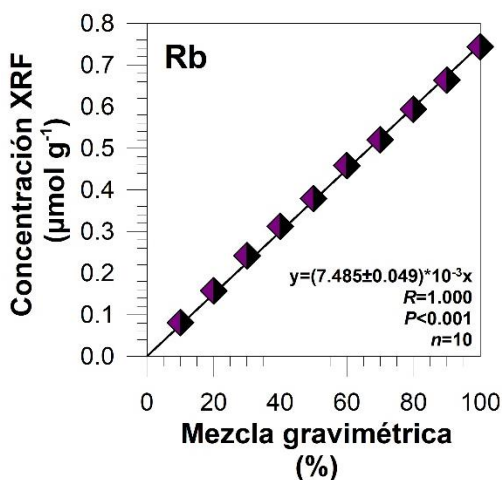


Figura 2.3. Curva de calibración para Rb, en donde se observa la relación existente entre las concentraciones obtenidas con el equipo de fluorescencia de rayos-X y los porcentajes de las mezclas gravimétricas, las cuales fueron preparadas en laboratorio utilizando diferentes proporciones en peso del material certificado de referencia PACS-3 y un reactivo de CaCO_3 . El valor de 100% corresponde a PACS-3 puro.

2.3.4 Aplicación de la técnica de calibración al estudio de la composición elemental de los sedimentos carbonatados de la Plataforma Continental de Yucatán

Se detectaron en total 15 elementos en las muestras de los sedimentos carbonatados ($91.8\% \pm 5.4\%$ en peso de CaCO_3) de la Plataforma Continental de Yucatán (YCS) en donde el elemento más abundante fue el Ca con un rango de concentración de 63×10^2 a $91.1 \times 10^2 \mu\text{mol g}^{-1}$ y concentración promedio de $(8.58 \pm 0.50) \times 10^3 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Tabla 2.3). El siguiente elemento más abundante fue Al, que presentó una concentración promedio de $(2.6 \pm 3.3) \times 10^2 \mu\text{mol g}^{-1}$ y valores que oscilaron entre 0.69×10^2 y $11.7 \times 10^2 \mu\text{mol g}^{-1}$. Finalmente, Hg fue el elemento que presentó las concentraciones más bajas, con un intervalo de 4.2×10^{-3} a $7.74 \times 10^{-3} \mu\text{mol g}^{-1}$ y valor promedio de $(5.28 \pm 0.91) \times 10^{-3} \mu\text{mol g}^{-1}$ (Tabla 2.3).

Tabla 2.3. Rangos de linealidad operativos (LWR) de las curvas de calibración desarrolladas en este estudio comparadas con las reportadas por [Mejía-Piña et al. \(2016\)](#). Se presentan los rangos de concentración elementales y promedios ($\pm$ error estándar) obtenidos con la calibración desarrollada en el presente trabajo, se incluyen 28 muestras de sedimento de la plataforma de Yucatán (YCS). Adicionalmente se incluyen, los porcentajes de los valores para YCS que estuvieron por debajo (BLWR), dentro (DLWR) y arriba (ALWR) de los LWR obtenidos para cada curva de calibración de los 15 elementos detectados en las muestras de sedimentos con el equipo de fluorescencia de rayos-X portátil. Para algunos elementos, el límite inferior de LWR está representado por su límite de detección (<LD).

Elemento	Este estudio				Mejía-Piña et al. (2016)				YCS	
	LWR ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	BLWR (%)	ALWR (%)	WLWR (%)	LWR ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	BLWR (%)	ALWR (%)	WLWR (%)	Range ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Average ($\mu\text{mol g}^{-1}$)
Al	(0.098-24.4) $\times 10^2$	0	0	100	(1.5-26.6) $\times 10^2$	50	0	50	(0.69-11.7) $\times 10^2$	(2.6 $\pm$ 3.3) $\times 10^2$
As	(<0.76-40.4) $\times 10^{-2}$	0	0	100	0.069-3.10	50	0	50	(4.5-11.4) $\times 10^{-2}$	(7.2 $\pm$ 1.8) $\times 10^{-2}$
Ca	(4.7-99.9) $\times 10^2$	0	0	100	(0.35-33.2) $\times 10^2$	0	100	0	(6.3-9.11) $\times 10^3$	(8.58 $\pm$ 0.50) $\times 10^3$
Cu	<0.024-5.15	0	0	100	0.14-5.37	64	0	36	(5.1-32.1) $\times 10^{-2}$	(14.3 $\pm$ 7.0) $\times 10^{-2}$
Fe	<1.4-736	22	0	78	(0.022-16.2) $\times 10^2$	41	0	59	0.51-253	25 $\pm$ 50
Hg	(<0.29-14.9) $\times 10^{-3}$	0	0	100	0.011-0.367	100	0	0	(4.2-7.74) $\times 10^{-3}$	(5.28 $\pm$ 0.91) $\times 10^{-3}$
Mn	0.069-7.74	0	5	95	0.99-399	73	0	27	0.28-7.97	1.4 $\pm$ 2.0
Mo	(<1.1-61.5) $\times 10^{-3}$	0	0	100	0.018-0.439	21	0	79	(1.3-6.05) $\times 10^{-2}$	(2.59 $\pm$ 0.96) $\times 10^{-2}$
P	<0.41-29.4	0	0	100	91-253	100	0	0	13-18.2	14.8 $\pm$ 1.2
Pb	(<0.35-90.7) $\times 10^{-2}$	0	0	100	0.019-0.911	11	0	89	(1.8-5.55) $\times 10^{-2}$	(2.81 $\pm$ 0.88) $\times 10^{-2}$
S	<0.72-374	0	0	100	44-457	4	0	96	44-111	72 $\pm$ 16
Si	(<0.089-92.9) $\times 10^2$	0	0	100	(60-124) $\times 10^2$	100	0	0	(1.3-26.7) $\times 10^2$	(4.3 $\pm$ 5.0) $\times 10^2$
Sr	0.80-3.06	0	100	0	0.92-2.88	0	100	0	27-77.6	41 $\pm$ 11
Ti	<0.15-91.9	0	0	100	17-156	96	0	4	2.7-28.4	5.9 $\pm$ 4.9
Zn	0.034-5.80	0	0	100	0.071-7.09	67	0	33	0.045-0.549	0.14 $\pm$ 0.20

Los resultados obtenidos para los sedimentos carbonatados de la YCS utilizando el método desarrollado en este trabajo presentaron ventajas importantes con relación al método de calibración reportado por [Mejía-Piña et al. \(2016\)](#), ilustrando los efectos de dilución por los carbonatos producidos para algunos elementos. Por ejemplo, se puede observar que los rangos de linealidad operativos (LWR) obtenidos con nuestro método para los 15 elementos detectados ([Tabla 2.3](#), [Figura 2.4](#)) son generalmente más amplios que los obtenidos por [Mejía-Piña et al. \(2016\)](#). Como resultado de estas diferencias en las amplitudes de los rangos, prácticamente todas las concentraciones elementales en sedimentos carbonatados medidas con nuestro método (100% de los valores, excepto Mn con 95%) se encontraron dentro (WLWR) de sus respectivos LWR. Es importante considerar que el límite inferior del LWR para un elemento dado no puede ser menor que su límite de detección, razón por la cual se utilizó este límite para algunos de los rangos obtenidos ([Tabla 2.3](#), [Figura 2.4](#)). Las concentraciones de Sr y algunas de Mn fueron las únicas que no cayeron WLWR, ya que el 100% y 5%, respectivamente, de sus valores estuvieron por arriba (ALWR) de este rango ([Tabla 2.3](#)). De esta manera, ninguna de las concentraciones medidas en los sedimentos de YCS, a excepción del Fe, se encontraron por debajo (BLWR) del LWR de nuestro método de calibración. Estos resultados sugieren que la calibración propuesta por [Mejía-Piña et al. \(2016\)](#) pudiera no ser la más adecuada para ser utilizada en matrices carbonatadas, ya que puede requerir la utilización de extrapolaciones innecesarias para algunos elementos (i.e., Ca, Si, P, Ti, Hg; [Tabla 2.3](#), [Figura 2.4](#)). Es importante observar que, para Sr ninguna de las dos calibraciones fue capaz de medir sus concentraciones WLWR, ya que en todos los casos el 100% de los valores se detectaron ALWR ([Tabla 2.3](#), [Figura 2.4](#)). Con base en estos resultados, sería entonces recomendable realizar mezclas sólidas utilizando algún CRM con valores elevados de Sr que permitieran construir una curva de calibración capaz de medir sus concentraciones de manera confiable, en caso de que la medición de Sr fuera necesaria o importante.

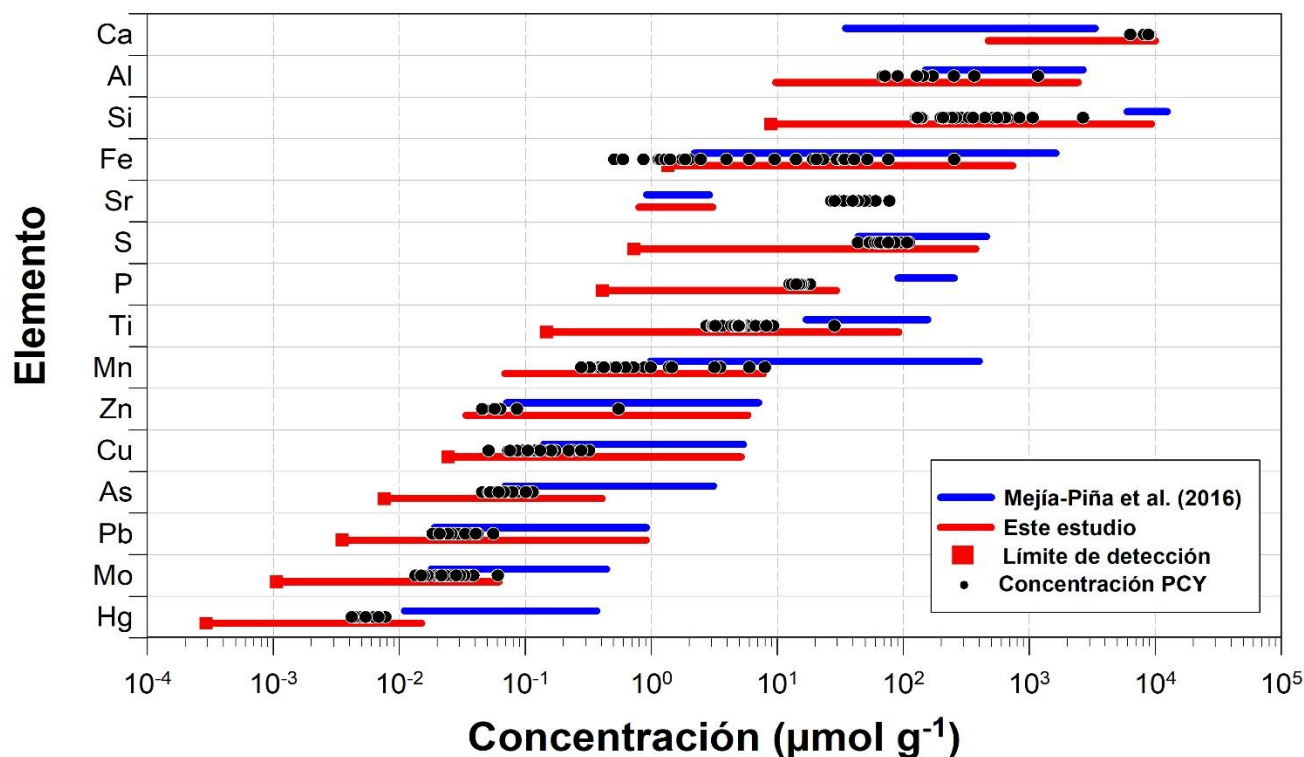


Figura 2.4. Rangos lineales operacionales (LWR) calculados de las curvas de calibración construidas por [Mejía-Piña et al. \(2016\)](#) comparados con los obtenidos en este estudio (líneas azules y rojas, respectivamente). Para algunos elementos, el límite inferior del LWR está representado por sus respectivos límites de detección (símbolos cuadrados). Se incluyen las concentraciones obtenidas para los sedimentos de la Plataforma Continental de Yucatán (YCS), obtenidas con el método desarrollado en este estudio (símbolos negros).

En comparación con el método de calibración desarrollado por [Mejía-Piña et al. \(2016\)](#), entre 0% y 96% de las concentraciones de los sedimentos de la YCS hubieran estado WLWR, con 11 de los 15 elementos detectados presentando valores de entre 0% - 50% y cuatro (Mo, Pb, Fe, S) entre 59% - 96% ([Tabla 2.3](#), [Figura 2.4](#)). Todos los elementos, excepto Sr y Ca (0% para ambos casos), habrían presentado concentraciones BLWR, con valores en el rango de 0% - 50% para ocho de los 15 elementos detectados, mientras que para los siete elementos restantes estos valores hubieran estado en el rango 64% a 100%. Para el caso de Sr y Ca, el 100% de sus concentraciones habrían estado ALWR ([Tabla 2.3](#)). Los resultados obtenidos son particularmente importantes para el caso del Ca, ya que en nuestro método las concentraciones de este elemento cayeron siempre dentro del LWR, mientras que los que se hubieran medido con el método de calibración de [Mejía-Piña et al. \(2016\)](#) hubieran estado siempre ALWR ([Tabla 2.3](#), [Figura 2.4](#)).

2.4 Conclusiones

- 1) El diámetro del haz de nuestro pXRF, equivalente a su resolución, fue de 6.25 ± 0.55 mm y la calibración desarrollada demostró ser adecuada para el análisis de matrices carbonatadas.
- 2) La calibración desarrollada utilizando mezclas gravimétricas del CRM PACS-3 y un reactivo de CaCO_3 permitió determinar de manera confiable 20 elementos (Al, As, Ca, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, P, Pb, S, Si, Sr, Ti, Zn, K, V, Rb, Y, Zr).
- 3) Aplicación de esta técnica a muestras de sedimentos carbonatados de la Plataforma Continental de Yucatán permitió medir las concentraciones de 15 diferentes elementos (Hg, Mo, Pb, As, Cu, Zn, Mn, Ti, Fe, P, S, Sr, Si, Al, Ca), todos los cuales (excepto Sr) estuvieron dentro del rango de linealidad operativo de nuestro método.
- 4) El método de calibración desarrollado en este trabajo demostró ser adecuado para el análisis de matrices carbonatadas, aunque también puede ser utilizado en combinación con otras metodologías desarrolladas previamente.

Referencias

- Ali A., Hamed M., y Abd El-Azim H. (2011) Heavy metals distribution in the coral reef ecosystems of the Northern Red Sea. *Helgol. Mar. Res.* **65**, 67–80.
- Al-Rousan S., Al-Shloul R., Al-Horani F., y Abu-Hilal A. (2012) Heavy metals signature of human activities recorded in coral skeletons along the Jordanian coast of the Gulf of Aqaba, Red Sea. *Environ. Earth Sci.* **67**, 2003–2013.
- Arcega-Cabrera F., Noreña-Barroso E., y Ocegüera-Vargas I. (2014) Lead from hunting activities and its potential environmental threat to wildlife in a protected wetland in Yucatan, Mexico. *Ecotoxicol. Environ. Safety*. 100: 251-257.
- Brand N. W., y Brand C. J. (2014) Performance comparison of portable XRF instruments: a mineral exploration industry prospective. *Geochem.: Explor. Environ. Anal.* **14**, 125-138.
- Canudo J. I. (2002) Algas Calcáreas. En: Micropaleontología, (ed. E. Molina). Colección de Textos Docentes, Capítulo 19, p. 385-364.
- Carignan, R., y Tessier A. (1988) The co-diagenesis of sulfur and iron in acid lake sediments of southwestern Quebec. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 1179-1188.
- Cohen D. R., Cohen E. J., Graham I. T., Soares G. G., Hand S. J., y Archer M. (2017) Geochemical exploration for vertebrate fossils using field portable XRF. *J. Geochem. Explor.* **181**, 1-9.

- D'Elia M., Blanco A., Galiano A., Orfino V., Fonti S., Mancarella F., y Guido A. (2016) A comparative SEM morphological study of biogenic and abiogenic carbonates for the search for biostructures on Mars. *Mem. S. A. It.* **87**, 97-103.
- DeWinter N. J., y Claeys P. (2016) Micro X-ray fluorescence (μ XRF) line scanning on Cretaceous rudist bivalves: A new method for reproducible trace element profiles in bivalve calcite. *Sedimentology* **64**(1), 1-21.
- DeWinter N. J., Sinnesael M., Makarona C., Vansteenberge S., y Claeys P. (2017) Trace element analysis of carbonates using portable and micro-X-ray fluorescence: performance and optimization of measurement parameters and strategies. *J. Anal. At. Spectrom.* **32**, 1211-1223.
- Esslemont G. (1999) Heavy Metals in Corals from Heron Island and Darwin Harbour, Australia. *Mar. Pollut. Bull.* **38**, 1051-1054.
- García-Orozco J. (2019) Hierro reactivo en sedimentos profundos (>1200 m) del Golfo de México: influencia de procesos físicos y biogeoquímicos. Tesis de Maestría, Universidad Autónoma de Baja California, 64 p.
- Huber M., Badenberg S. C., Wulff M., Drewes J. E., y Helmreich B. (2016) Evaluation of factors influencing lab-scale studies to determine heavy metal removal by six sorbents for stormwater treatment. *Water* **8**, 1-19.
- Innov-X Systems. (2010) User Manual for Delta™ Family: Handheld XRF Analyzers. MA. Olympus Corporation. (Product number 103201).
- Kalnicky D. J., y Singhvi R. (2001) Field portable XRF analysis of environmental samples. *J. Hazard. Mater.* **83**, 93-122.
- Liao S., Tao C., Li H., Zhang G., Liang J., y Yang W. (2017) Use of portable X-ray fluorescence in the analysis of surficial sediments in the exploration of hydrothermal vents on the Southwest Indian Ridge. *Acta Oceanol. Sin.* **7**, 66-76.
- Mejía-Piña K. G., Huerta-Díaz M. A., y González-Yajimovich O. (2016) Calibration of handheld X-ray fluorescence (XRF) equipment for optimum determination of elemental concentrations in sediments samples. *Talanta* **161**, 359-367.
- Moreno A., Belmonte A., Bartolomé M., Sancho C., Oliva B., Stoll H., Edwards L. R., Cheng H., y Hellstrom J. (2013) Formación de espeleotemas en el Noreste Peninsular y su relación con las condiciones climáticas durante los últimos ciclos glaciares. *Cuadernos de Investigación Geográfica* **39**, 25-47.
- Quye-Sawyer J., Vandeginste V., y Johnston K. J. (2015) Application of handheld energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry to carbonate studies: opportunities and challenges. *J. Anal. At. Spectrom.* **30**, 1490-1499.
- Periasamy A., Chang-Ho K., Yu-Jin S., y Jae-Seong S. (2016) Formations of calcium carbonate minerals by bacteria and its multiple applications. *SpringerPlus* 5-250.

- Rodríguez-Navarro A., Jimenez-Lopez C., Hernandez-Hernandez A., Checa A., y García-Ruiz J. M. (2008) Nanocrystalline structures in calcium carbonate biominerals. *J. Nanophotonics* **2**, 021935.
- Rubio B., Nombela M. A., y Vilas F. (2000) Heavy metals pollution in the Galician Rías Baixas: new background values for Ría Vigo (NW Spain). *J. Iber. Geol.* **26**, 121-149.
- Saha N., Webb G.E., y Zhao J.X. (2016) Coral skeletal geochemistry as a monitor of inshore water quality. *Sci. Total Environ.* **566–567**, 652–684.
- Sinnesael M., de Winter N. J., Snoeck C., Montanari A., y Claeys P. (2018) An integrated pelagic carbonate multi-proxy study using portable X-ray fluorescence (pXRF): Maastrichtian strata from the Bottoccione George, Gubbio, Italy. *Cretac. Res.* **91**, 20-32.
- Yao C., Guo E., Liu J., y Li H. (2017) Multiple proxies on the paleoenvironment of the Early Cambrian marine black rock series in the Tarim Basin, NW China: molybdenum isotope and trace element evidence. *Int. J. Geosci.* **8**, 965-983.

CAPÍTULO 3. Análisis de elementos traza en estructuras carbonatadas de estromatolitos fósiles

3.1 Introducción

La importancia de los metales traza en el estudio de variables ambientales ha ido en aumento, ya que se ha observado que están presentes tanto en los componentes bióticos (e.g., biomoléculas) como abióticos (e.g., disueltos en agua, sedimentos), de manera que, en el ambiente marino pueden jugar un papel importante en los ciclos biogeoquímicos globales de los elementos (Algeo et al., 2012). Algunos metales traza (e.g., Mo, Fe, V, etc.) responden cambios en las condiciones redox por lo que son potenciales fuentes de información (proxys) de las condiciones ambientales en estudios paleoceanográficos (Anbar et al., 2007; Lyons et al., 2009; Algeo et al., 2012) y paleoambientales (Yao et al., 2017). La resolución temporal de los metales traza como proxys abarca desde fenómenos geológicos de larga duración (e.g., evolución de sistemas biogeoquímicos; Algeo et al., 2012) hasta la identificación de factores que afectan el desarrollo y formación de estructuras mineralizadas biogénicas modernas (De Winter y Claeys, 2016).

Para lograr las mejores aproximaciones geoquímicas en las muestras, actualmente se utilizan una serie de técnicas para el análisis de metales traza entre las cuales se encuentran principalmente las siguientes: espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS), espectrometría de masas ablación láser con plasma de acoplamiento inductivo (LA-ICP-MS), espectrometría de emisión óptica y espectrometría de emisión atómica, ambas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES y ICP-AES) y absorción atómica (AA), entre otras. Estas técnicas presentan como desventaja la necesidad de hacer tratamientos que pueden ser total o parcialmente destructivos para las muestras, además de no poder ser utilizadas *in situ* (Mejía-Piña et al., 2016; De Winter y Claeys, 2016).

Recientemente han tomado auge los equipos portátiles de XRF (pXRF), ya que son herramientas efectivas para la obtención de datos cuantitativos en análisis de composición elemental (Brand y Brand, 2014; Cohen et al., 2017). Las principales ventajas que ofrece un pXRF son; 1) se trata de una técnica no destructiva, lo que permite su aplicación en materiales raros, piezas valiosas de museo o muestras que serán usadas para otros análisis (De Winter y Claeys, 2016). 2) Permite identificar anomalías geoquímicas *in situ* a través de análisis multielementales, en tiempo real y a bajo costo (Cohen et al., 2017; Liao et al., 2017), con lo cual se eficientizan recursos durante la prospección y exploración de campo, así como en análisis de laboratorio (Liao et al., 2017). 3) Tiene la capacidad para detectar y analizar simultáneamente más de 30 elementos directamente de una muestra sin necesidad de pretratamiento (Mejía-Piña et al., 2016), y 4) reduce de la posibilidad de contaminación de muestras durante el manejo, empaquetamiento, transporte y almacenamiento (Liao et al., 2017).

Las características de un equipo pXRF permiten su uso una amplia variedad de sustratos y materiales como rocas, suelos, sedimentos, conchas de bivalvos, artefactos arqueológicos, madera, líquidos, productos sólidos y semisólidos, alimentos, drogas e instrumental médico (Mejía-Piña et al., 2016). Entre estos sustratos algunos de especial interés son los fósiles de estromatolitos cuyas estructuras biogénicas resultantes, pueden asociar elementos traza durante su formación lo que puede ser el reflejo de su respuesta a condiciones ambientales específicas (e.g. cambios estacionales, temperatura, salinidad, disponibilidad de elementos en el ambiente, entre otras; D'Elia et al., 2016; De Winter y Claeys, 2016). La resistencia que estas estructuras presentan a la meteorización e intemperismo a través de largos periodos, incrementa la posibilidad de su preservación durante la fosilización (Árpád, 2011) y por lo tanto, de los elementos traza asociados. Por lo anterior, los estromatolitos tienen una gran importancia paleobiológica, ya que han existido desde hace 3700 Ma (Nutman, et al., 2016), y se consideran como un almacén de información genética, fisiológica, isotópica y biogeoquímica asociada a la evolución de la Tierra y la biósfera (Bebout et al., 2002). Los estudios que se han llevado a cabo en relación con los metales traza en estructuras estromatolíticas son escasos, entre ellos se encuentran algunos artículos publicados acerca de la presencia de As (Sforza et al., 2017; Sancho-Tomás et al., 2018), Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cr, y algunas tierras raras (Petrash et al., 2016; Sforza et al., 2017) en estromatolitos y microbialitas.

A través del análisis de las concentraciones y distribución de elementos traza en estructuras carbonatadas biogénicas modernas, utilizadas como análogos de estructuras carbonatadas antiguas en el registro fósil (D'Elia et al., 2016), potencialmente se pueden reconstruir perfiles geoquímicos para hacer caracterizaciones paleoambientales (De Winter y Claeys, 2016). Debido a la importancia de preservar las piezas fósiles, la utilización de pXRF podría ser una importante herramienta en el estudio de estromatolitos fósiles y recientes, y de los metales traza asociados a su estructura. Sin embargo, una de las principales complicaciones en la determinación de metales traza por medio de pXRF en estromatolitos y matrices carbonatadas en general, es que el carbonato funciona como un diluyente de elementos metálicos (Rubio et al., 2000; Huber et al., 2016) enmascarando las concentraciones de metales traza. Este efecto de dilución provoca que las concentraciones de metales traza se encuentren muy cercanas a su límite de detección, por lo que algunos elementos pueden no ser detectados. A este respecto, recientes estudios se han enfocado en aumentar la precisión y exactitud en los análisis *in situ* realizados con pXRF para muestras con matrices carbonatadas, uno de los cuales pudo determinar a elementos traza como proxys litológicos (Cohen et al., 2017) en rocas carbonatadas del Oligoceno. La precisión y exactitud del equipo pXRF puede mejorar, de aquí que se vuelve relevante considerar nuevas estrategias para el análisis de metales traza en muestras con matriz carbonatada. Entre las estrategias que ya han sido propuestas, están

aquellas enfocadas en utilizar muestras maceradas de las rocas de estudio (Fajber y Simandl, 2012) de manera que se utilicen estándares similares a la matriz (Kalnicky y Singhvi, 2001; Fajber y Simandl, 2012). Estas estrategias tienen el fin de disminuir el límite de detección y construir un modelo de calibración confiable (Kalnicky y Singhvi, 2001).

Tomando en consideración el potencial de la técnica de fluorescencia de rayos-X para analizar metales traza en estructuras carbonatadas, el principal objetivo de este trabajo es realizar un análisis elemental en muestras de estromatolitos fósiles procedentes de Carborca, (Sonora, México). Mediante la utilización de la técnica de calibración explicada en el capítulo 2 de este trabajo, se obtendrá la mayor eficiencia con la técnica pXRF lo cual proporcionará información sobre elementos traza que permita conocer mejor el ambiente donde se desarrollaron estos consorcios microbianos hace 800 Ma.

3.2 Área de estudio

La localidad Cerro de la Milla se localiza en la ciudad de Caborca, Sonora, México (Figura 3.1), se trata de un afloramiento del Precámbrico y es parte de la Formación Capas Gamuza (Longoria-González, 1979), la cual presenta afloramientos en toda la región (Weber et al., 1979; Stewart y Poole, 2002). La secuencia estratigráfica en Cerro de la Milla consiste en una secuencia conformada por dolomitas masivas bandeadas color gris claro, encajonadas en una caliza arenosa que portan estromatolitos columnares de color rosáceo (Cevallos-Ferriz y Weber, 1980). Sobreyaciendo las dolomitas hay calizas con estructuras algales (Weber et al., 1979) seguidas de una secuencia de pedernales. Subsecuentemente, reaparecen las calizas y dolomitas con biohermas algales seguidos de dolomitas color gris oscuro que contienen columnas de los estromatolitos *Conophyton* y *Jacutophyton*. Finalmente coronando la secuencia, se encuentran más dolomitas con estromatolitos no identificados (Weber et al., 1979). Los estudios paleoambientales indican que los estromatolitos se desarrollaron en un cuerpo de agua marina de baja energía y con condiciones relativamente estables (Weber et al., 1979; Cevallos-Ferriz y Weber, 1980). Tomando en consideración la presencia de *Jacutophyton* (fósil indicador de tiempo geológico), así como la ausencia de fósiles indicadores del Ediacarano (Sour-Tovar et al., 2007), se considera el Cerro de la Milla pertenece al Precámbrico Tardío (Weber et al., 1979), con una edad estimada entre 800 a 635 Ma (i.e., entre el Toniano Tardío al Cryogeniano Tardío). Estas condiciones ambientales son consistentes con los eventos de fragmentación del super continente Rodinia hace 800 Ma, la cual pudo causar incursiones de agua marina, creando las condiciones ideales para el desarrollo de los estromatolitos (González-León, 2011).

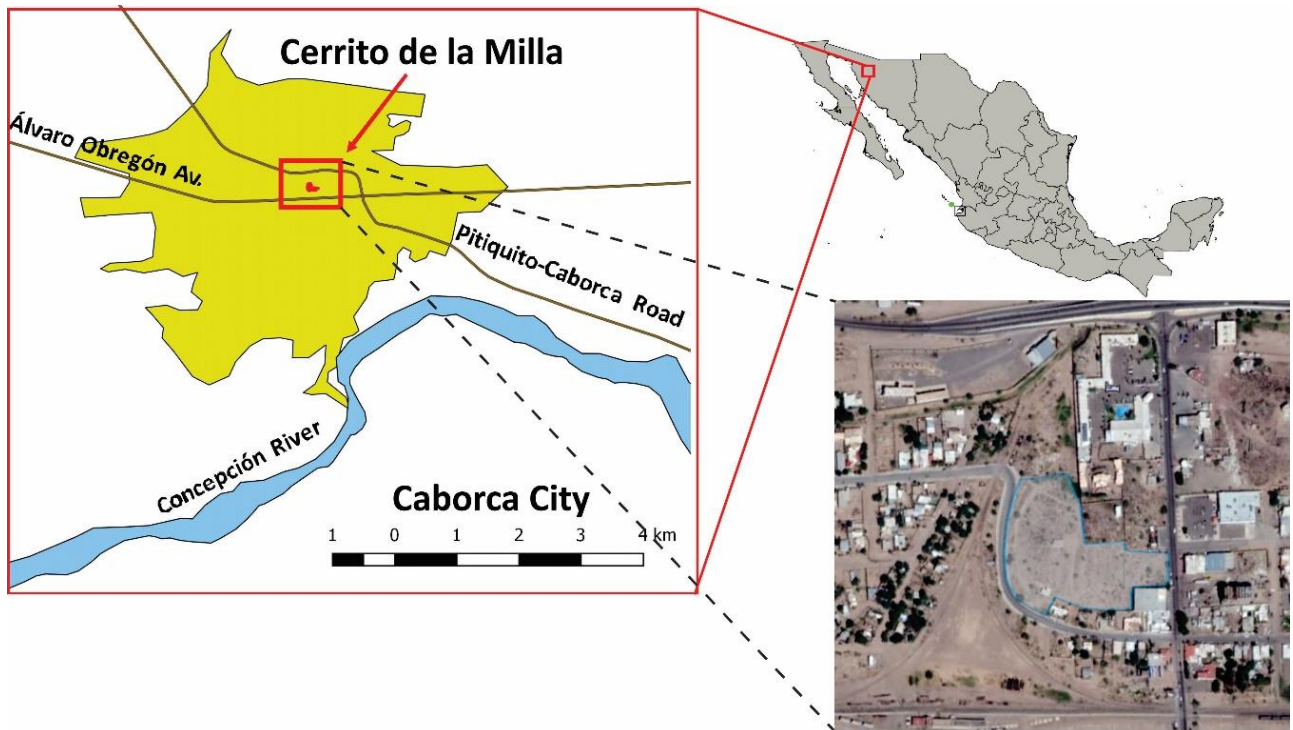


Figura 3.1. Localización de los sitios de muestreo de los estromatolitos fósiles recolectados en el Cerrito de la Milla, ubicado en el centro de la Ciudad de Caborca, Sonora.

3.3 Metodología

3.3.1 Recolección de muestras

Las muestras de estromatolitos fósiles fueron recolectadas en la localidad conocida como Cerro de la Milla en la ciudad de Caborca, Sonora, México (30°43' N y 112°08' O; **Figura 3.1**) en mayo del 2008, mediante extracción manual utilizando picas geológicas. Una vez extraídas las muestras fueron colocadas en bolsas de plástico ziplock libre de metales, debidamente etiquetadas y transportadas al laboratorio para su análisis. Con el propósito de evitar la contaminación por metales de las muestras de estromatolitos, todos los materiales que fueron utilizados para la recolección de las muestras y su procesamiento fueron lavados con jabón libre de fosfatos, secado tres veces con agua destilada, puestos en solución de HCl grado metal traza al 5%, de nuevo enjuagados otras tres veces con agua desionizada ($> 18.2 \text{ M } \Omega \text{ cm}^{-1}$), y finalmente, fueron secados a temperatura ambiente dentro de una campana de flujo laminar.

3.3.2 Calibración del equipo de fluorescencia de rayos-X

Para los análisis de las muestras se utilizó un equipo portátil de fluorescencia de rayos-X (pXRF) Olympus Delta Premium. Este equipo consta de un tubo de rayos X con 4 W de potencia, un detector de deriva de silicio de alta resolución, ánodo de rodio y corriente máxima de 200 μ A (Mejía-Piña et al., 2016). El equipo emite dos haces de rayos-X uno después del otro para evitar superposición de picos espectrales de elementos, ya que el detector es incapaz de separarlos (Kalnicky y Singhvi, 2001; Mejía-Piña et al., 2016). Las condiciones de operación del pXRF fueron las recomendadas por Mejía-Piña et al. (2016), que indican tiempos de exposición de 180 s para cada haz de rayos-X en análisis multielementales. La construcción de la curva de calibración se realizó siguiendo el método de mezclas sólidas graduales entre CRM PACS-3 (National Research Council of Canada), utilizando como diluyente del CRM un reactivo de carbonato de calcio en polvo (Mallinckrodt Lab Guard, lote 4072, grado analítico), siguiendo los procedimientos descritos en el capítulo 2 y reportados por Arenas-Islas et al. (2019).

3.3.3 Preparación de muestras de estromatolitos fósiles

Se seleccionaron tres secciones cada una de diferentes estromatolitos fósiles, las cuales fueron cortadas de las muestras originales utilizando una cortadora de roca con un disco de filo diamante, las cuales fueron denominadas CM01, CM06 y CM07. Con el propósito de eliminar grasas e impurezas (e.g., polvo, marcas de tinta) que se pudieran encontrar en sus superficies, con un algodón limpio se les aplicó alcohol etílico de 96° y después acetona (grado técnico al 99.5%). Para cada sección se definió lo que denominaremos piso (i.e., la parte más antigua del fósil) y techo (i.e., la parte más reciente del fósil), utilizando como referencia la morfología cónica de los estromatolitos y su crecimiento en capas. Posteriormente se estableció un transecto en dirección piso a techo para cada muestra, procurando abarcar todas las capas del estromatolito (Figuras 2a a 2c). La identificación taxonómica de los estromatolitos fósiles va más allá de los fines de este trabajo, aunque es posible que CM01 y CM07 sean conferidos a *Conophyton*, mientras que CM06 correspondería a *Patella*.

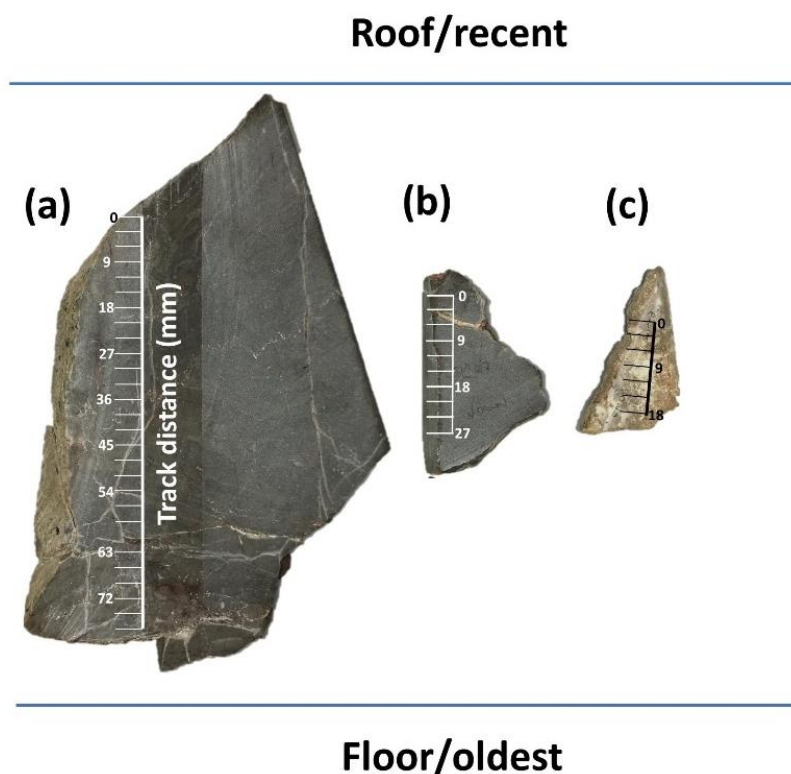


Figura 3.2. Transectos (líneas con escala) asociados a las muestras de los estromatolitos (a) CM01 (82 mm); (b) CM07 (21 mm) y (c) CM06 (27 mm). Los análisis del equipo de fluorescencia de rayos-X portátil se realizaron sobre los transectos, en dirección techo/reciente (parte más reciente del estromatolito) a piso/antiguo (parte más antigua).

3.3.4 Análisis de muestras

Para cada una de las muestras analizadas de estromatolitos fósiles y corales se establecieron transectos a lo largo de los cuales se realizaron las mediciones con el pXRF. El espaciamiento de las mediciones se realizó cada 3 mm, de acuerdo con los resultados obtenidos en la determinación del diámetro del haz de rayos-X ([Ver Capítulo 2](#)). Cada punto de inicio de las mediciones se hizo coincidir con el centro de la ventana del pXRF, manteniendo una separación de 1 mm entre esta ventana y la superficie de la muestra. Para aumentar la precisión en la distancia entre puntos de análisis, se construyó una plataforma móvil utilizando placas de madera, a una de las cuales se le fijó un calibrador vernier para medir la distancia entre cada medición con el XRF a lo largo del transecto de la muestra ([Figura 3.2](#)). Para mantener constante la distancia entre la muestra y el haz de rayos X, las muestras fueron montadas en plastilina.

3.3.5 Determinación de las concentraciones totales y enriquecimiento de metales

Las curvas de calibración fueron construidas comparando las concentraciones calculadas gravimétricamente de las mezclas sólidas de PACS-3/CaCO₃ (variable independiente) con sus valores correspondientes obtenidos del pXRF (variable dependiente). Los análisis de regresión lineal simple obtenidos, en los cuales se consideró tanto el origen como el intercepto en el eje de la variable independiente, fueron realizados utilizando los programas Excel® y SigmaPlot®. Los límites de detección para cada elemento fueron calculados como tres veces la desviación estándar del promedio de todas las mediciones realizadas en cada curva de calibración (Kalnicky y Singhvi, 2001) y fueron (en µmol g⁻¹): 3.7 (Al), 0.0077 (As), 13 (Ca), 0.025 (Cu), 1.7 (Fe), 0.0037 (Hg), 0.033 (Mn), 0.0010 (Mo), 0.27 (P), 0.0030 (Pb), 0.78 (S), 11.3 (Si), 0.0036 (Sr), 0.14 (Ti) y 0.019 (Zn). Los análisis de correlación de Pearson fueron realizados utilizando el programa SigmaPlot®.

Los factores de enriquecimiento (EF_{Me}) de cada metal (Me) fueron calculados utilizando la siguiente ecuación (Wedepohl, 1971, 1991; McLennan, 2001; Huerta-Diaz et al., 2008):

$$EF_{Me} = \frac{\left(\frac{Me}{Al}\right)_{sample}}{\left(\frac{Me}{Al}\right)_{background}} . \quad (1)$$

en donde los sufijos *sample* y *background* representan la concentración del metal normalizado con Al de la muestra analizada y la razón Me/Al del valor de fondo, respectivamente. Valores de EF>1 indican enriquecimiento del elemento, mientras que valores de EF<1 representan empobrecimientos. En este estudio se utilizaron tres diferentes valores de la razón Me/Al de fondo, para calcular los EF_{Me} en los estromatolitos. Los dos primeros conjuntos de valores utilizados fueron los reportados por Turekian y Wedepohl (1961) para las concentraciones promedio de arcillas y carbonatos (en consideración a la matriz carbonatada de las muestras para este trabajo). Para el tercer tipo de matriz mineral o de concentraciones de fondo, se consideraron valores de Me/Al provenientes de la edad de las muestras de estromatolitos fósiles. Por lo anterior, se utilizaron dos bases de datos correspondientes a: (1) arcillas del Proterozoico (~811 Ma) reportados por Sperling et al. (2013) para el Grupo Fifteenmile (Montañas Ogilvie, Yukon, Canadá). (2) Arcillas negras de 650 a 825 Ma de edad recolectadas en diferentes partes del mundo. Estos datos fueron proporcionados por el Dr. Ross Large (datos no publicados). Para normalizar los datos obtenidos se seleccionó al Al que es un agente normalizados ampliamente utilizado para concentraciones elementales de sedimentos y rocas sedimentarias. Entre las ventajas que destacan al As como normalizador se encuentran que es un elemento conservativo, fácilmente detectable y medible, es abundante, normalmente no es afectado por procesos diagenéticos ni gradientes REDOX y generalmente no es afectado por aportes antropogénicos (Van der Weijden, 2002; Ho et al., 2012). Además de lo ya mencionado, el Al es

considerado un proxy de la concentración de minerales arcillosos (Kersten y Smedes, 2002). De esta manera, la normalización con Al compensa tanto la variabilidad mineralógica como la ocasionada por el tamaño de grano (Loring, 1991; Birch, 2003).

3.4 Resultados y discusiones

3.4.1 Curvas de calibración

Con el objetivo de mejorar la resolución de las mediciones y aumentar la linealidad de las curvas de calibración, para construirlas se utilizó una matriz similar a la de muestras carbonatadas en donde se incorporaron las mezclas sólidas de un reactivo de carbonato de calcio y el CRM PACS-3. A partir de los datos obtenidos con las curvas de calibración, los elementos elegidos para ser determinados en las muestras de estromatolitos se seleccionaron con base en los siguientes parámetros: (1) número de observaciones superiores a diez, (2) coeficiente de correlación >0.90 , y (3) $P < 0.001$. Como se muestra en la **Tabla 3.1**. De los 31 elementos detectados, únicamente 15 (Al, As, Ca, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, P, Pb, S, Si, Sr, Ti, Zn) cumplieron con estos requisitos (**Tabla 3.1**).

Tabla 3.1. Resultados de la regresión lineal forzada al origen obtenidos de las curvas de calibración para diferentes elementos construidas con mezclas sólidas del material certificado de referencia PACS-3 y el reactivo de CaCO₃. Se incluyen los valores de las pendientes (*m*), el número de observaciones (*n*), coeficientes de correlación (*R*), significancia estadística (*P*), error estándar asociado a la pendiente (SE), error estándar relativo (RSE), rango lineal operacional (OLWR), límite de detección calculado (DL_{cal}) y el reportado por el fabricante (DL_{XRF}; [Innov-X Systems, 2010](#)). Nota: en todos los valores *P*<0.001, na=no disponible.

Elemento	<i>n</i>	<i>R</i>	<i>m</i> ± SE	RSE (%)	OLWR (μmol g ⁻¹)	DL _{cal} (μmol g ⁻¹)	DL _{XRF} (μmol g ⁻¹)
Al	10	0.994	1.574±0.056	3.6	(0.21-1.46)×10 ³	3.7	na
As	11	0.993	1.061±0.039	3.7	0.037-0.363	0.0077	0.09
Ca	11	0.999	0.9142±0.0095	1.0	(0.50-11.3)×10 ³	13	na
Cu	11	0.999	0.840±0.013	1.5	0.12-6.09	0.025	0.68
Fe	11	0.999	0.777±0.012	1.6	0.44-912	1.7	1.80
Hg	11	0.944	0.311±0.034	11	(1.4-3.43)×10 ⁻²	0.0037	0.06
Mn	11	0.996	0.932±0.026	2.8	0.42-7.65	0.033	0.51
Mo	11	0.924	0.395±0.051	13	0.057-0.125	0.0010	0.07
P	11	0.940	0.252±0.029	12	39-87.0	0.27	8.1×10 ²
Pb	10	1.000	1.0441±0.0092	0.9	0.10-0.878	0.0030	0.06
S	10	0.998	(11.49±0.21)×10 ⁻⁵	1.9	(0.17-3.41)×10 ²	0.78	4.1×10 ²
Si	11	0.996	(14.59±0.41)×10 ⁻⁵	2.8	(0.082-60.8)×10 ²	11.3	na
Sr	11	0.999	1.014±0.016	1.6	0.93-2.88	0.0036	0.06
Ti	10	0.992	1.034±0.045	4.3	14-80.6	0.14	3.10
Zn	10	1.000	1.0408±0.0091	0.9	0.56-5.56	0.019	0.31

3.4.2 Concentraciones de metales totales en estromatolitos

Las tres muestras (CM01, CM06 y CM07) de estromatolitos fósiles mostraron concentraciones de Ca en el rango 4.55 a 7.83 mmol g⁻¹ y un promedio de 5.85±0.67 mmol g⁻¹ (Figura 3.3, Tabla 3.2). Estos elevados valores demuestran que efectivamente nuestros fósiles se encuentran embebidos en una matriz carbonatada. Debido a estos elevados niveles de carbonatos que los valores de los elementos detectados en las muestras de estromatolitos fósiles serán presentados como concentraciones libres de carbonatos (e.g., Figuras 3.4 a 3.6). En estas figuras se puede observar que los elementos Al, Cu, Si, Ti y Zn muestran concentraciones elevadas al inicio del perfil (techo), al menos para el caso de los estromatolitos fósiles CM01 y CM07. Sin embargo, el estromatolito CM06 presenta un comportamiento opuesto. Adicionalmente, a este último estromatolito fue el único en el cual se detectó Hg y P (Figura 3.5) y el que en general se observan las mayores concentraciones elementales (Tabla 3.2). Cabe destacar que este comportamiento diferencial podría ser el reflejo de dos ambientes sedimentarios diferentes, lo cual es consistente con lo reportado por Cevallos-Ferris et al. (1981) quienes describieron dos géneros de estromatolitos *Patella* y *Conophyton* desarrollados en ambientes sedimentarios distintos. *Patella* se desarrollaba en un ambiente costero, mientras que *Conophyton* era intermareal (Cevallos-Ferriz et al., 1981) por lo que posiblemente cada estromatolito capturó y preservó elementos característicos de su ambiente de desarrollo (D'Eelia et al., 2016; De Winter y Claeys, 2016). Por lo tanto, el análisis elemental podría aportar información de utilidad que permita diferenciar mejor entre ambos géneros durante un estudio taxonómico o paleoambiental.

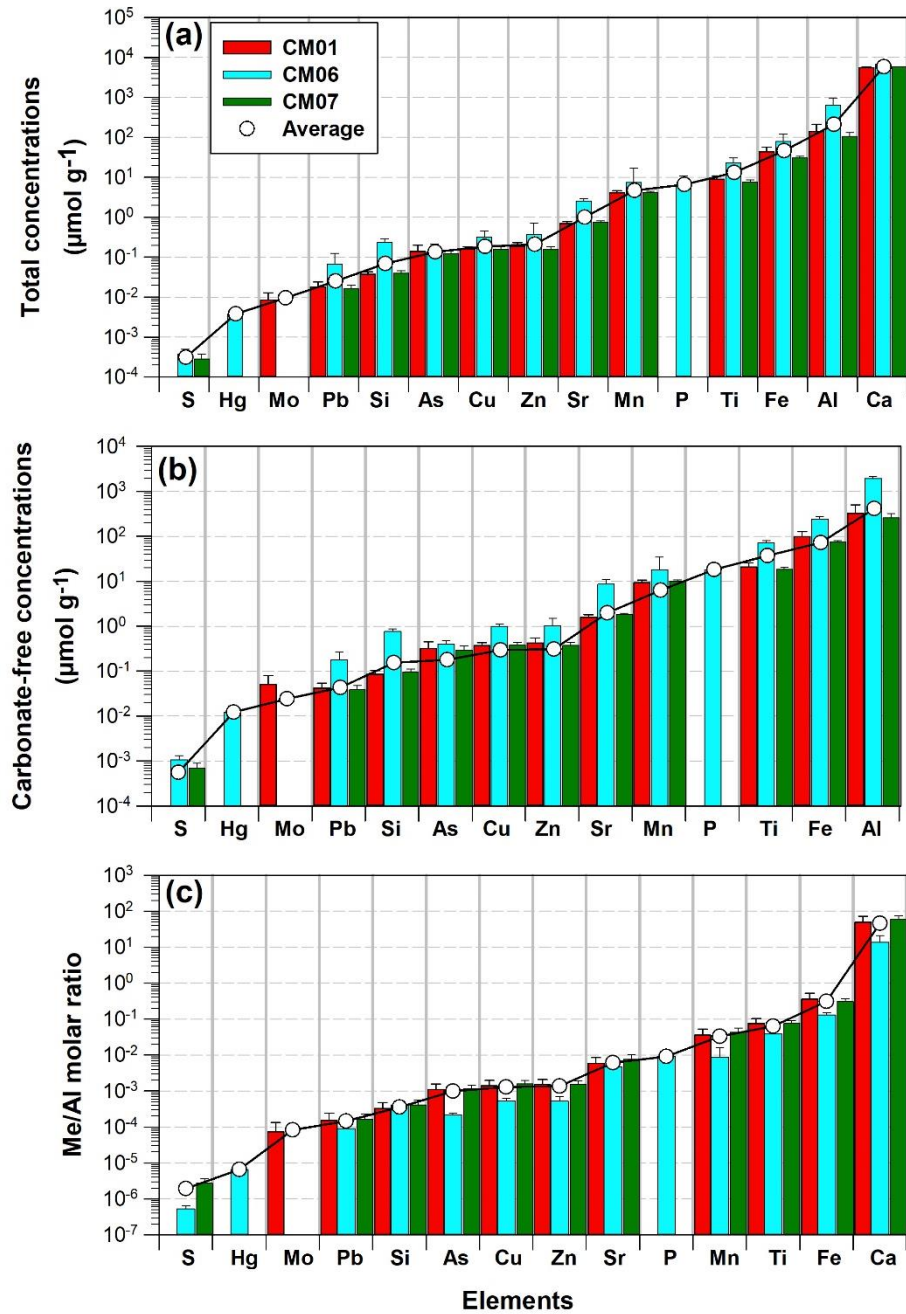


Figura 3.3. Elementos medidos en los tres estromatolitos fósiles (CM01, CM06 y CM07) con sus valores graficados de acuerdo con el orden de abundancia establecido por los valores de CM01 (barras rojas) para: (a) concentraciones totales, (b) concentraciones libres de carbonatos, y (c) razones metal:aluminio (Me/Al). Los símbolos blancos representan el promedio de todos los estromatolitos combinados y las barras de error representan ± 1 desviación estándar, mientras que los espacios vacíos indican que el elemento no fue detectado en la muestra.

Tabla 3.2. Número de observaciones (*n*) y promedios (± 1 desviación estándar) de las concentraciones totales de elementos traza (Me) y razones Me/Al y *Me/Ca para estromatolitos fósiles (CM01, CM06, CM07, todos combinados) respectivamente. También se muestran las concentraciones libres de carbonatos.

Elemento	Muestra	<i>n</i>	Promedio concentración total ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Promedio concentración libre de carbonato ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Promedio razón Me/Al o *Me/Ca (razón molar)
Al	CM01	27	141 $\pm$ 70	(3.3 $\pm$ 1.8) $\times 10^2$	--
Al	CM06	7	(6.4 $\pm$ 3.3) $\times 10^2$	(19.1 $\pm$ 2.5) $\times 10^2$	--
Al	CM07	10	106 $\pm$ 27	256 $\pm$ 66	--
Al	Todos	44	(2.1 $\pm$ 2.3) $\times 10^2$	(5.6 $\pm$ 6.2) $\times 10^2$	--
As	CM01	27	0.140 $\pm$ 0.061	0.32 $\pm$ 0.14	(1.10 $\pm$ 0.46) $\times 10^{-3}$
As	CM06	7	0.136 $\pm$ 0.078	0.404 $\pm$ 0.067	(2.12 $\pm$ 0.27) $\times 10^{-4}$
As	CM07	10	0.122 $\pm$ 0.029	0.295 $\pm$ 0.073	(1.18 $\pm$ 0.27) $\times 10^{-3}$
As	Todos	44	0.135 $\pm$ 0.058	0.33 $\pm$ 0.12	(0.98 $\pm$ 0.51) $\times 10^{-3}$
Ca	CM01	27	(56.0 $\pm$ 2.3) $\times 10^2$	--	49 $\pm$ 23
Ca	CM06	7	(68 $\pm$ 13) $\times 10^2$	--	13.8 $\pm$ 7.3
Ca	CM07	10	(58.5 $\pm$ 1.1) $\times 10^2$	--	59 $\pm$ 16
Ca	Todos	44	(58.5 $\pm$ 6.7) $\times 10^2$	--	46 $\pm$ 24
Cu	CM01	27	0.161 $\pm$ 0.022	0.368 $\pm$ 0.065	(1.38 $\pm$ 0.59) $\times 10^{-3}$
Cu	CM06	7	0.32 $\pm$ 0.13	1.00 $\pm$ 0.13	(0.53 $\pm$ 0.10) $\times 10^{-3}$
Cu	CM07	10	0.158 $\pm$ 0.026	0.381 $\pm$ 0.059	(1.56 $\pm$ 0.39) $\times 10^{-3}$
Cu	Todos	44	0.185 $\pm$ 0.079	0.47 $\pm$ 0.24	(1.29 $\pm$ 0.60) $\times 10^{-3}$
Fe	CM01	27	43 $\pm$ 14	98 $\pm$ 31	0.36 $\pm$ 0.16
Fe	CM06	7	80 $\pm$ 40	243 $\pm$ 31	0.128 $\pm$ 0.021
Fe	CM07	10	30.9 $\pm$ 2.5	74.7 $\pm$ 6.2	0.305 $\pm$ 0.061
Hg	CM01	--	--	--	--
Hg	CM06	5	(3.80 $\pm$ 0.58) $\times 10^{-3}$	(1.21 $\pm$ 0.46) $\times 10^{-2}$	(0.65 $\pm$ 0.33) $\times 10^{-5}$
Hg	CM07	--	--	--	--
Hg	Todos	5	(3.80 $\pm$ 0.58) $\times 10^{-3}$	(1.21 $\pm$ 0.46) $\times 10^{-2}$	(0.65 $\pm$ 0.33) $\times 10^{-5}$
Mn	CM01	27	4.11 $\pm$ 0.50	9.4 $\pm$ 1.1	0.036 $\pm$ 0.017
Mn	CM06	7	7.5 $\pm$ 9.6	18 $\pm$ 17	(0.88 $\pm$ 0.73) $\times 10^{-2}$
Mn	CM07	10	4.18 $\pm$ 0.33	10.09 $\pm$ 0.71	0.042 $\pm$ 0.013
Mn	Todos	44	4.7 $\pm$ 3.8	10.9 $\pm$ 7.0	0.033 $\pm$ 0.018
Mo	CM01	24	(9.6 $\pm$ 3.2) $\times 10^{-3}$	0.056 $\pm$ 0.025	(0.82 $\pm$ 0.56) $\times 10^{-4}$
Mo	CM06	--	--	--	--
Mo	CM07	--	--	--	--
Mo	Todos	24	(9.6 $\pm$ 3.2) $\times 10^{-3}$	0.056 $\pm$ 0.025	(0.82 $\pm$ 0.56) $\times 10^{-4}$

Tabla 3.2 (cont).

Elemento	Muestra	<i>n</i>	Promedio concentración total ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Promedio concentración libre de carbonato ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Promedio razón Me/Al o *Me/Ca (razón molar)
P	CM01	--	--	--	--
P	CM06	6	6.6 $\pm$ 4.3	18.2 $\pm$ 6.6	(0.91 $\pm$ 0.27) $\times 10^{-2}$
P	CM07	--	--	--	--
P	Todos	6	6.6 $\pm$ 4.3	18.2 $\pm$ 6.6	(0.91 $\pm$ 0.27) $\times 10^{-2}$
Pb	CM01	27	(1.81 $\pm$ 0.58) $\times 10^{-2}$	0.041 $\pm$ 0.013	(1.54 $\pm$ 0.87) $\times 10^{-4}$
Pb	CM06	7	0.066 $\pm$ 0.059	0.177 $\pm$ 0.083	(0.91 $\pm$ 0.33) $\times 10^{-4}$
Pb	CM07	10	(1.59 $\pm$ 0.45) $\times 10^{-2}$	0.038 $\pm$ 0.010	(1.62 $\pm$ 0.71) $\times 10^{-4}$
Pb	Todos	44	0.025 $\pm$ 0.029	0.062 $\pm$ 0.060	(1.46 $\pm$ 0.80) $\times 10^{-4}$
S	CM01	--	--	--	--
S	CM06	5	(3.7 $\pm$ 1.3) $\times 10^{-4}$	(1.05 $\pm$ 0.25) $\times 10^{-3}$	(0.52 $\pm$ 0.12) $\times 10^{-6}$
S	CM07	9	(2.82 $\pm$ 0.88) $\times 10^{-4}$	(6.8 $\pm$ 2.1) $\times 10^{-4}$	(2.70 $\pm$ 0.86) $\times 10^{-6}$
S	Todos	14	(0.31 $\pm$ 0.11) $\times 10^{-3}$	(8.1 $\pm$ 2.8) $\times 10^{-4}$	(0.19 $\pm$ 0.13) $\times 10^{-5}$
Si	CM01	27	0.0374 $\pm$ 0.0054	0.086 $\pm$ 0.017	(0.32 $\pm$ 0.15) $\times 10^{-3}$
Si	CM06	7	0.233 $\pm$ 0.057	0.76 $\pm$ 0.11	(4.07 $\pm$ 0.90) $\times 10^{-4}$
Si	CM07	10	(3.98 $\pm$ 0.65) $\times 10^{-2}$	0.096 $\pm$ 0.015	(0.41 $\pm$ 0.16) $\times 10^{-3}$
Si	Todos	44	0.069 $\pm$ 0.075	0.20 $\pm$ 0.25	(0.36 $\pm$ 0.15) $\times 10^{-3}$
Sr	CM01	27	0.692 $\pm$ 0.090	1.58 $\pm$ 0.24	(0.59 $\pm$ 0.26) $\times 10^{-2}$
Sr	CM06	7	2.57 $\pm$ 0.36	8.7 $\pm$ 2.2	(0.47 $\pm$ 0.17) $\times 10^{-2}$
Sr	CM07	10	0.757 $\pm$ 0.045	1.83 $\pm$ 0.12	(0.77 $\pm$ 0.24) $\times 10^{-2}$
Sr	Todos	44	1.00 $\pm$ 0.70	2.8 $\pm$ 2.7	(0.61 $\pm$ 0.26) $\times 10^{-2}$
Ti	CM01	27	9.0 $\pm$ 1.8	20.7 $\pm$ 4.9	0.075 $\pm$ 0.027
Ti	CM06	7	22.7 $\pm$ 8.0	72.2 $\pm$ 7.5	(3.85 $\pm$ 0.78) $\times 10^{-2}$
Ti	CM07	10	7.7 $\pm$ 0.9	18.6 $\pm$ 2.0	0.076 $\pm$ 0.015
Ti	Todos	44	10.9 $\pm$ 6.2	28 $\pm$ 20	0.069 $\pm$ 0.026
Zn	CM01	27	0.186 $\pm$ 0.047	0.43 $\pm$ 0.12	(1.52 $\pm$ 0.57) $\times 10^{-3}$
Zn	CM06	7	0.38 $\pm$ 0.35	1.01 $\pm$ 0.50	(0.51 $\pm$ 0.19) $\times 10^{-3}$
Zn	CM07	10	0.155 $\pm$ 0.030	0.374 $\pm$ 0.065	(1.53 $\pm$ 0.39) $\times 10^{-3}$
Zn	Todos	44	0.21 $\pm$ 0.15	0.51 $\pm$ 0.30	(1.36 $\pm$ 0.61) $\times 10^{-3}$

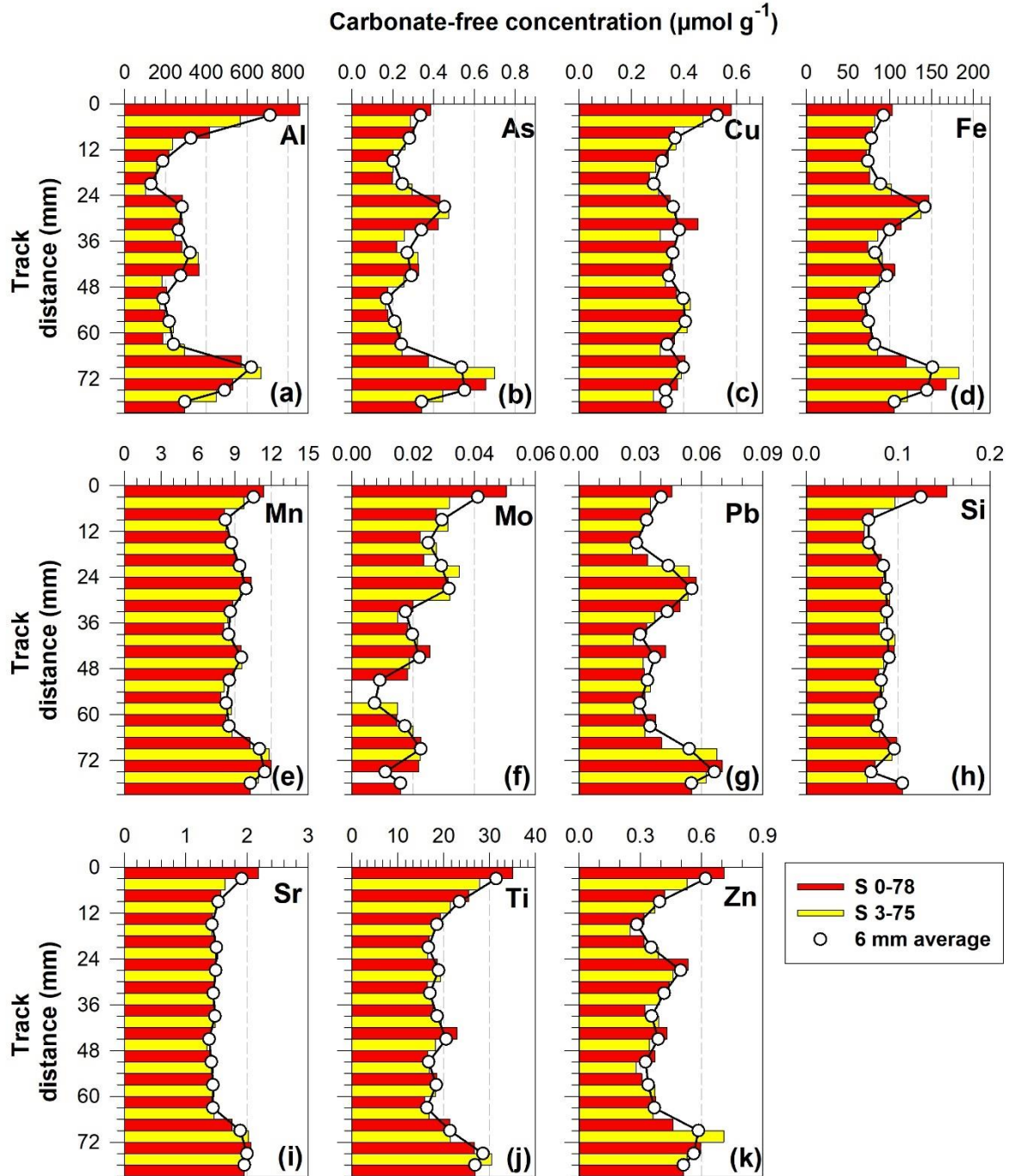


Figura 3.4. Concentraciones elementales libres de carbonatos para el estromatolito fósil CM01 donde cada transecto incluye lecturas realizadas cada 3 mm, pero compuestas de dos series (S), cuyas mediciones fueron hechas cada 6 mm (barras en la figura, series 0-78 y 3-75). Se incluyen también los valores calculados en base al promedio de las dos series antes mencionadas (símbolos blancos). El espacio vacío corresponde al valor de Mo no detectado por el equipo.

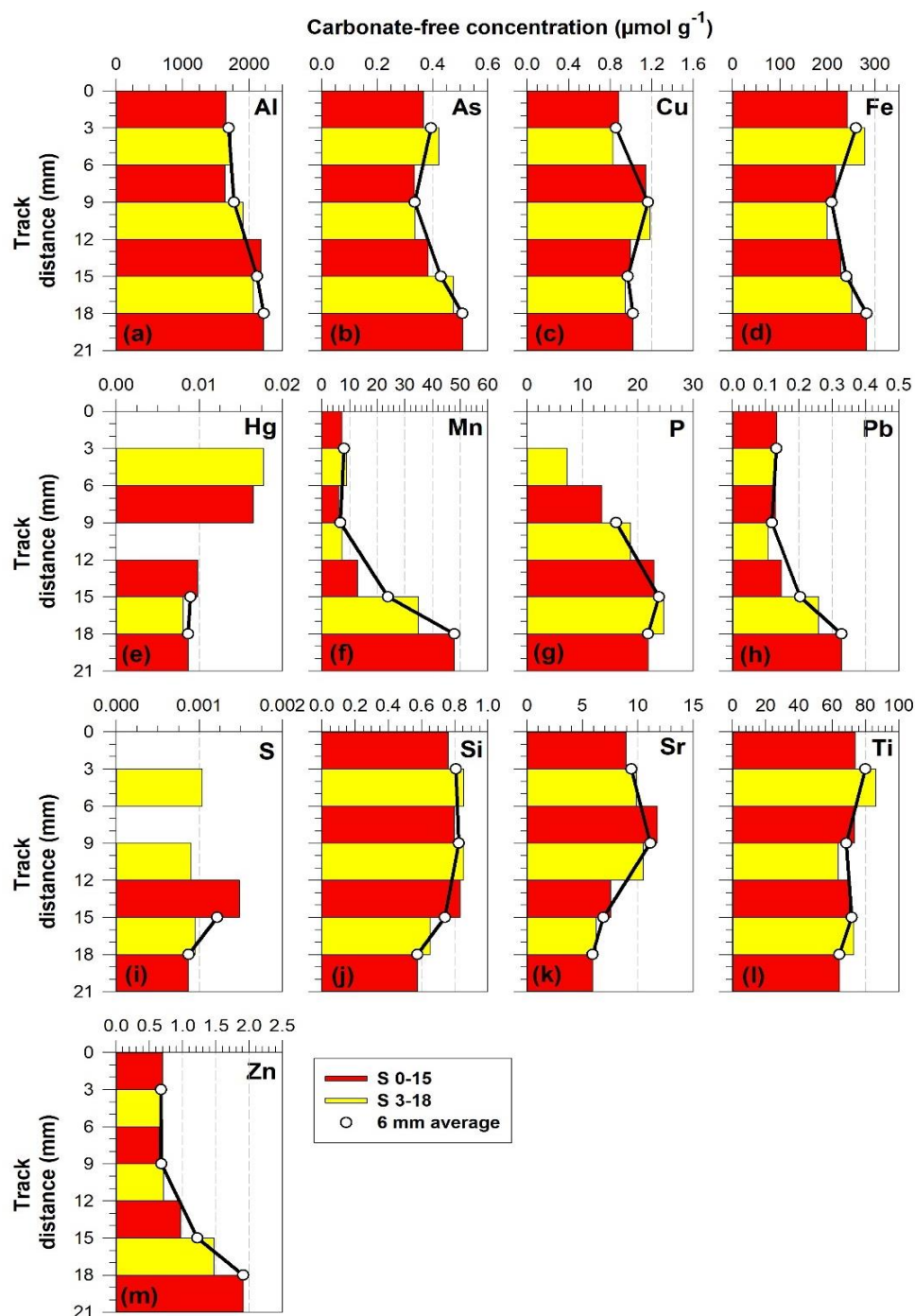


Figura 3.5. Concentraciones elementales libres de carbonatos para el estromatolito fósil CM06 donde cada transecto incluye lecturas realizadas cada 3 mm, pero compuestas de dos series (S), cuyas mediciones fueron hechas cada 6 mm (barras en la figura, series 0-18 y 3-15). Se incluyen también los valores calculados en base al promedio de las dos series antes mencionadas (símbolos blancos). Los espacios vacíos corresponden a los valores no detectados por el equipo.

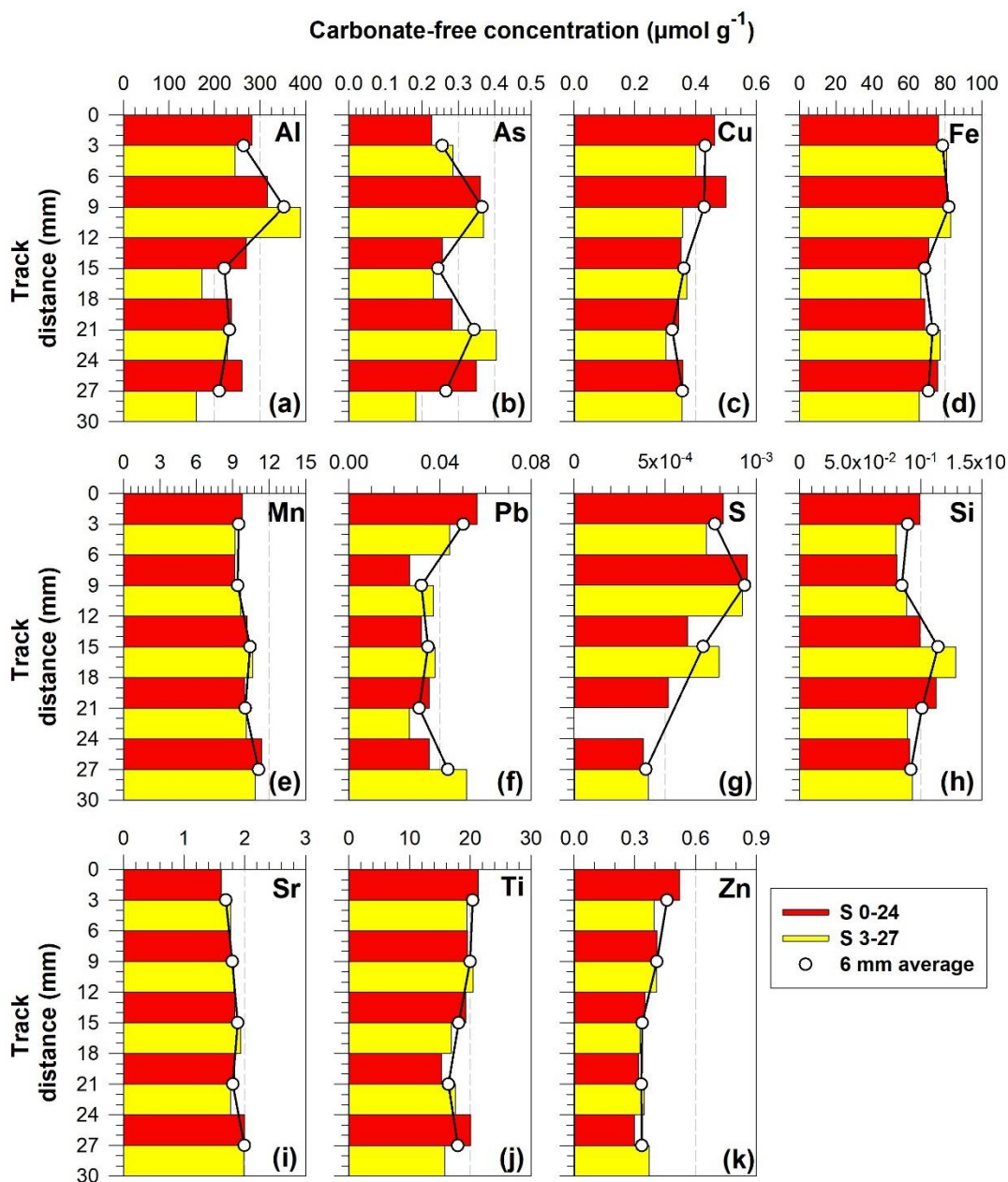


Figura 3.6. Concentraciones elementales libres de carbonatos para el estromatolito fósil CM07 donde cada transecto incluye lecturas realizadas cada 3 mm, pero compuestas de dos series (S), cuyas mediciones fueron hechas cada 6 mm (barras en la figura, series 0-24 y 3-27). Se incluyen también los valores calculados en base al promedio de las dos series antes mencionadas (símbolos blancos). El espacio vacío corresponde al valor de S no detectado por el equipo.

Como se puede observar en la [Figura 3.3a](#), el orden de abundancia de las concentraciones totales promedio de los tres estromatolitos combinados fue $\text{S} < \text{Hg} < \text{Mo} < \text{Pb} < \text{Si} < \text{As} < \text{Cu} \approx \text{Zn} < \text{Sr} < \text{Mn} \approx \text{P} \approx \text{Ti} < \text{Fe} < \text{Al} < \text{Ca}$. En esta secuencia,

el elemento que presentó la menor concentración promedio fue el S $[(3.1 \pm 1.1) \times 10^{-4} \mu\text{mol g}^{-1}]$, mientras que el más abundante fue el Ca $[(5.85 \pm 0.67) \times 10^3 \mu\text{mol g}^{-1}]$. Es convenientes señalar que las concentraciones de S, Hg y P fueron detectadas únicamente en CM06, las de S en CM06 y CM07 y la de Mo en CM01. La dominancia de la matriz carbonatada se ve reflejada en que las mayores concentraciones observadas están representadas por el Ca para todas las muestras, lo cual soporta la utilización de los estándares carbonatados utilizados para este estudio. Para el caso de las concentraciones elementales libres de carbonato ([Figura 3.3b](#)), el orden de abundancia fue el mismo que para las concentraciones totales (excepto que en este caso $\text{Mn} < \text{P}$), con S y Ca mostrando la menor y mayor concentración $[(5.6 \pm 4.1) \times 10^{-4}$ y $(9 \pm 11) \times 10^2 \mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente]. Finalmente, los resultados obtenidos para concentraciones promedio totales y libres de carbonatos muestran que el estromatolito CM06 casi siempre presentó las concentraciones más elevadas ([Figuras 3.3a, b](#)).

Para el análisis de correlación de Pearson se combinaron las concentraciones de los elementos de los tres estromatolitos con dos propósitos que son: (1) analizar la posibilidad de que existan procesos geoquímicos comunes a todos los estromatolitos. (2) Utilizar una matriz con un número (n) elevado de observaciones ($n=44$ en este caso) que permitieran encontrar una mayor cantidad de correlaciones significativas para cada elemento. Los resultados de este ejercicio ([Tabla 3.3](#)) mostraron que del total de correlaciones ($n=105$), el 50% ($n=48$) fueron significativas a $P < 0.001$, el 23% ($n=22$) a $P < 0.01$ y el 17% ($n=16$) a $P < 0.05$. De esta manera, el 72% ($n=90$) de todas las correlaciones fueron significativas. Las correlaciones significativas pueden indicar procesos u orígenes comunes de los elementos analizados. Por ejemplo, el Al presenta correlaciones altamente significativas ($P < 0.001$) que son comunes a los tres estromatolitos ($n=27$; [Tabla 3.3](#)) para el caso de elementos normalmente asociados a los aluminosilicatos (Cu, Fe, Mn, Pb, Si, Sr, Ti, Zn). También se puede observar que los elementos Fe y Mn se encuentran significativamente correlacionados ($P < 0.001$), resultado que indica que ambos elementos pasan por procesos de óxido-reducción a través de los cuales precipitan en forma de pirita ([Boesen y Postma, 1988](#); [Huerta-Díaz y Morse, 1990](#); [Suits y Wilkin, 1998](#) y [Huerta-Díaz et al., 2012](#)) y de oxihidróxidos de Fe y Mn ([Huerta-Díaz et al., 2012](#)). Es precisamente por esta razón que los metales Fe y Mn muestran correlaciones altamente significativas con Cu, Pb y Zn, los cuales generalmente se encuentran asociados a estos minerales ([Huerta-Díaz y Morse, 1992](#); [Huerta-Díaz et al., 2012](#)). Por ejemplo, en el caso del As este elemento muestra una correlación altamente significativa ($R = 0.71$, $P < 0.001$; [Tabla 3.3](#)) con el Fe,

resultado consistente con la elevada afinidad del As por los oxihidróxidos de Fe (Maher y Butler, 1988; Sullivan y Aller, 1996) y por la pirita (Belzile y Lebel, 1986; Huerta-Díaz y Morse, 1992). Es posible que el As también pueda estar asociado a los óxidos de Mn ($R=0.54$, $P<0.001$; Tabla 3.3), aunque en menor grado que con los óxidos de Fe debido a que presenta una correlación más baja.

Tabla 3.3. Correlación de Pearson para concentraciones de las muestras de los estromatolitos fósiles analizados (CM01, CM06 y CM07 combinados). En general, para todos los casos el número de muestras (n) considerado fue de 44, excepto cuando se señala lo contrario. Nota: a: $n=25$, b: $n=14$, c: $n=6$, d: $n=5$, e: $n=3$; $P<0.001=***$, $P<0.01=**$, $P<0.05=*$, ns=no significativo.

	As	Ca	Cu	Fe	Mn	Mo	P	Pb	S	Si	Sr	Ti	Zn
Al	0.41**	0.14 ^{ns}	0.95***	0.88***	0.76***	0.56 ^{a,**}	0.97 ^{c,**}	0.91***	0.63 ^{b,**}	0.92***	0.89***	0.86***	0.88***
As		-0.41**	0.32*	0.71***	0.54***	0.27 ^{a, ns}	0.93 ^{c,**}	0.49***	0.57 ^{b,*}	0.14 ^{ns}	0.15 ^{ns}	0.13 ^{ns}	0.60***
Ca			0.048 ^{ns}	-0.12 ^{ns}	-0.46**	0.083 ^{a, ns}	-0.96 ^{c,**}	-0.18 ^{ns}	-0.19 ^{b, ns}	0.41**	0.49***	0.35*	-0.31*
Cu				0.82***	0.79***	0.53 ^{a,**}	0.95 ^{c,**}	0.91***	0.64 ^{b,**}	0.88***	0.84***	0.84***	0.88***
Fe					0.81***	0.44 ^{a,*}	0.90 ^{c,*}	0.91***	0.61 ^{b,**}	0.74***	0.72***	0.66***	0.91***
Mn						0.49 ^{a,*}	0.89 ^{c,*}	0.94***	0.54 ^{b,*}	0.55***	0.49***	0.59***	0.96***
Mo								0.50 ^{a,*}	0.88 ^{e, ns}	0.52 ^{a,**}	0.40 ^{a, ns}	0.40 ^a	0.53 ^{a,**}
P								0.90 ^{c,*}	0.84 ^{d, ns}	0.97 ^{c,**}	0.93 ^{c,**}	0.93 ^{c,**}	0.92 ^{c,**}
Pb									0.59 ^{b,**}	0.78***	0.74***	0.78***	0.97***
S										0.57 ^{b,*}	0.51 ^{b,*}	0.61 ^{b,*}	0.63 ^{b,**}
Si											0.98***	0.93***	0.68***
Sr												0.91***	0.63***
Ti													0.66***

Para tener un mejor panorama de la distribución de datos y sus correlaciones, se aplicó un análisis de componentes principales (PCA por sus siglas en inglés), que es una herramienta del análisis factorial la cual transforma datos en componentes, es decir, forma grupos de datos altamente correlacionados (Berg et al., 1994). Una vez que forman los grupos con datos que se correlacionan mejor se da el primer componente, este explica la mayor parte de la variabilidad de los datos (Berg et al., 1994; Slavković et al., 2004). Posteriormente se proporciona un segundo componente que explica la variabilidad no explicada por el primer componente y así sucesivamente. El objetivo del PCA es encontrar el mínimo de componentes que expliquen la mayor parte de la variabilidad en un conjunto de datos (Berg et al., 1994). La aplicación de un ACP utilizando las concentraciones totales mostró la existencia de cuatro grupos principales de metales (Figura 3.7). El primer grupo está conformado por los metales Pb, Mn, Fe, As, Sr y Zn. Esta agrupación puede ser explicada debido a que estos elementos (a excepción del Sr) presentan una asociación con los óxidos de Fe y Mn, y hasta cierto punto con pirita. En el caso particular del Sr potencialmente puede estar asociado a minerales que incluyan Zn, Fe y Pb (Tabla S3). La segunda agrupación está conformada por Al, Ti, Si y Cu, la cual puede ser explicada debido a la asociación del Cu y Ti con aluminosilicatos, posiblemente de origen terrígeno considerando que el Ti se encuentra incluido en este grupo. Los dos grupos restantes están conformados por Mo y Ca, respectivamente. El caso del Mo nos indica que su comportamiento es muy diferente al observado para los otros elementos (excepto Ca), lo cual podría indicar que se encuentra en estado reducido formando asociaciones principalmente con pirita (Huerta-Diaz y Morse, 1992; Valdivieso-Ojeda et al., 2014), materia orgánica (Tribovillard et al., 2004; Valdivieso-Ojeda et al., 2014) o como sulfuros discretos (MoS_2). Finalmente, el cuarto grupo formado por Ca puede ser explicado sencillamente porque representa la matriz carbonatada producida por los estromatolitos.

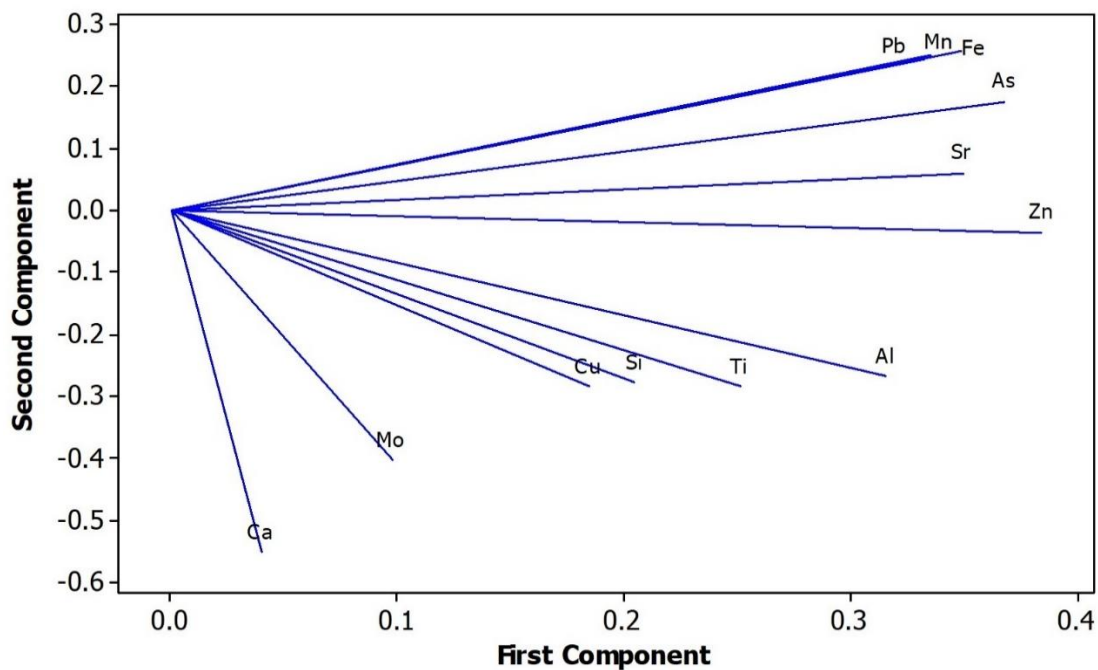


Figura 3.7. Análisis de componentes principales aplicado a las concentraciones totales de los doce elementos medidos en CM01, el estromatolito fósil fue que tiene el registro de datos más completo de todas las muestras analizadas. En este análisis se incluyeron únicamente aquellos elementos para los que se obtuvieron más de 24 observaciones.

3.4.3 Razones Me/Al y factores de enriquecimiento en estromatolitos

La normalización con Al (Me/Al) permite compensar los aportes de elementos traza producidos por aluminosilicatos, así como el efecto granulométrico y mineralógico que afecta las concentraciones de metales traza en el sedimento y los aportes antropogénicos o aquellos de origen biogeoquímico natural (Van der Weijden, 2002; Ho et al., 2012). Como se puede observar en la Figura 3.3c, esta normalización eliminó las concentraciones elevadas que consistentemente se habían encontrado en el estromatolito CM06, sugiriendo que estas diferencias posiblemente fueron ocasionadas por aportes más elevados de arcillas. Estos resultados dan apoyo adicional a nuestra hipótesis de que CM06 se desarrolló en un ambiente más cercano a la costa que en el caso de los otros dos estromatolitos. De acuerdo con la Figura 3.3c, las razones molares promedio Me/Al de los tres estromatolitos combinados, presentan el siguiente orden: $S < Hg < Mo < Pb < Si < As < Cu \approx Zn < Sr < P < Mn < Ti < Fe < Ca$, en donde el valor mínimo correspondió al S $[(1.9 \pm 1.3) \times 10^{-3}]$ y el máximo al Ca (46 ± 24). Este orden es esencialmente el mismo que para las

concentraciones totales libres de carbonato, excepto que para Me/Al el $P < \text{Mn}$. Aplicación de un análisis de correlación de Pearson (Tabla 3.4) mostró que, del total de correlaciones ($n=66$), el 99% ($n=65$) fueron significativas a $P < 0.001$ y el 1% ($n=1$) a $P < 0.01$, lo que indicó que todos los elementos estuvieron correlacionados de manera significativa. Estas altas correlaciones entre la mayoría de los elementos podrían tener una implicación en los procesos biogeoquímicos, ya que con la normalización se descartó que fueran el resultado del aporte de arcillas. Ya que los elementos parecen estar muy relacionados unos con otros, una posible explicación es su asociación a minerales autigénicos o sustratos orgánicos, los que pudieron jugar un papel determinante en el ciclo de estos elementos al interior del estromatolito.

Tabla 3.4. Correlación de Pearson de las concentraciones normalizadas con Al de las muestras combinadas (CM01, CM06, CM07) de estromatolitos fósiles. Nota: $P < 0.001 = ***$, $P < 0.01 = **$, $P < 0.05 = *$; a: $n=44$, b: $n=24$.

	Ca/Al	Cu/Al	Fe/Al	Mn/Al	Mo/Al	Pb/Al	Si/Al	Sr/Al	Ti/Al	Zn/Al
As/Al	0.77 ^{a,***}	0.70 ^{a,***}	0.91 ^{a,***}	0.89 ^{a,***}	0.79 ^{b,***}	0.74 ^{a,***}	0.35 ^{a,*}	0.62 ^{a,***}	0.75 ^{a,***}	0.86 ^{a,***}
Ca/Al		0.95 ^{a,***}	0.83 ^{a,***}	0.95 ^{a,***}	0.86 ^{b,***}	0.78 ^{a,***}	0.67 ^{a,***}	0.91 ^{a,***}	0.95 ^{a,***}	0.88 ^{a,***}
Cu/Al			0.79 ^{a,***}	0.90 ^{a,***}	0.81 ^{b,***}	0.76 ^{a,***}	0.62 ^{a,***}	0.83 ^{a,***}	0.90 ^{a,***}	0.87 ^{a,***}
Fe/Al				0.87 ^{a,***}	0.87 ^{b,***}	0.88 ^{a,***}	0.54 ^{a,***}	0.73 ^{a,***}	0.86 ^{a,***}	0.93 ^{a,***}
Mn/Al					0.89 ^{b,***}	0.86 ^{a,***}	0.61 ^{a,***}	0.85 ^{a,***}	0.92 ^{a,***}	0.93 ^{a,***}
Mo/al						0.87 ^{b,***}	0.87 ^{b,***}	0.88 ^{b,***}	0.87 ^{b,***}	0.85 ^{b,***}
Pb/Al							0.66 ^{a,***}	0.79 ^{a,***}	0.80 ^{a,***}	0.91 ^{a,***}
Si/Al								0.87 ^{a,***}	0.64 ^{a,***}	0.51 ^{a,***}
Sr/Al									0.86 ^{a,***}	0.75 ^{a,***}
Ti/Al										0.88 ^{a,***}

El cálculo de las razones Me/Al tiene como objetivo poder determinar los factores de enriquecimiento ([ver ecuación 1](#)) de los diferentes elementos analizados. Sin embargo, este cálculo plantea dos problemas relacionados con los valores de fondo. El primero tiene que ver con las razones Me/Al presentes a finales del Proterozoico (de aquí en adelante serán referidos como antiguos), tiempo en el que desarrollaron los estromatolitos fósiles analizados en este estudio, debido a que podrían haber sido diferentes de los valores actuales. Para tratar de resolver este problema se utilizaron dos bases de datos, ambas correspondientes a arcillas del Proterozoico. La primera corresponde a muestras de aproximadamente 811 Ma ([Sperling et al. 2013](#)) y la segunda a muestras dentro del rango de 650 a 825 Ma la cual fue determinada en arcillas negras ([Ross Large, datos no publicados](#)) recolectadas de todo el mundo. Se utilizó principalmente la primera base de datos, la segunda fue utilizada para complementar los datos de aquellos metales que no se encontraban reportados en la primera (Hg y S). Finalmente, el Si no se incluye para los cálculos del Proterozoico debido a que en ninguna de las dos bases de datos fue reportado. Los resultados de este ejercicio muestran que los valores de la razón Me/Al de los elementos analizados en las muestras antiguas ([Sperling et al., 2013](#); [Ross Large, datos no publicados](#)) son relativamente similares a los valores de Me/Al para arcillas que denominaremos como modernas ([Turekian y Wedepohl, 1961](#)), excepto posiblemente para los casos Fe, Hg y Mo. Además, el único elemento cuyo valor de fondo fue completamente diferente fue el S ([Figura 3.8](#)).

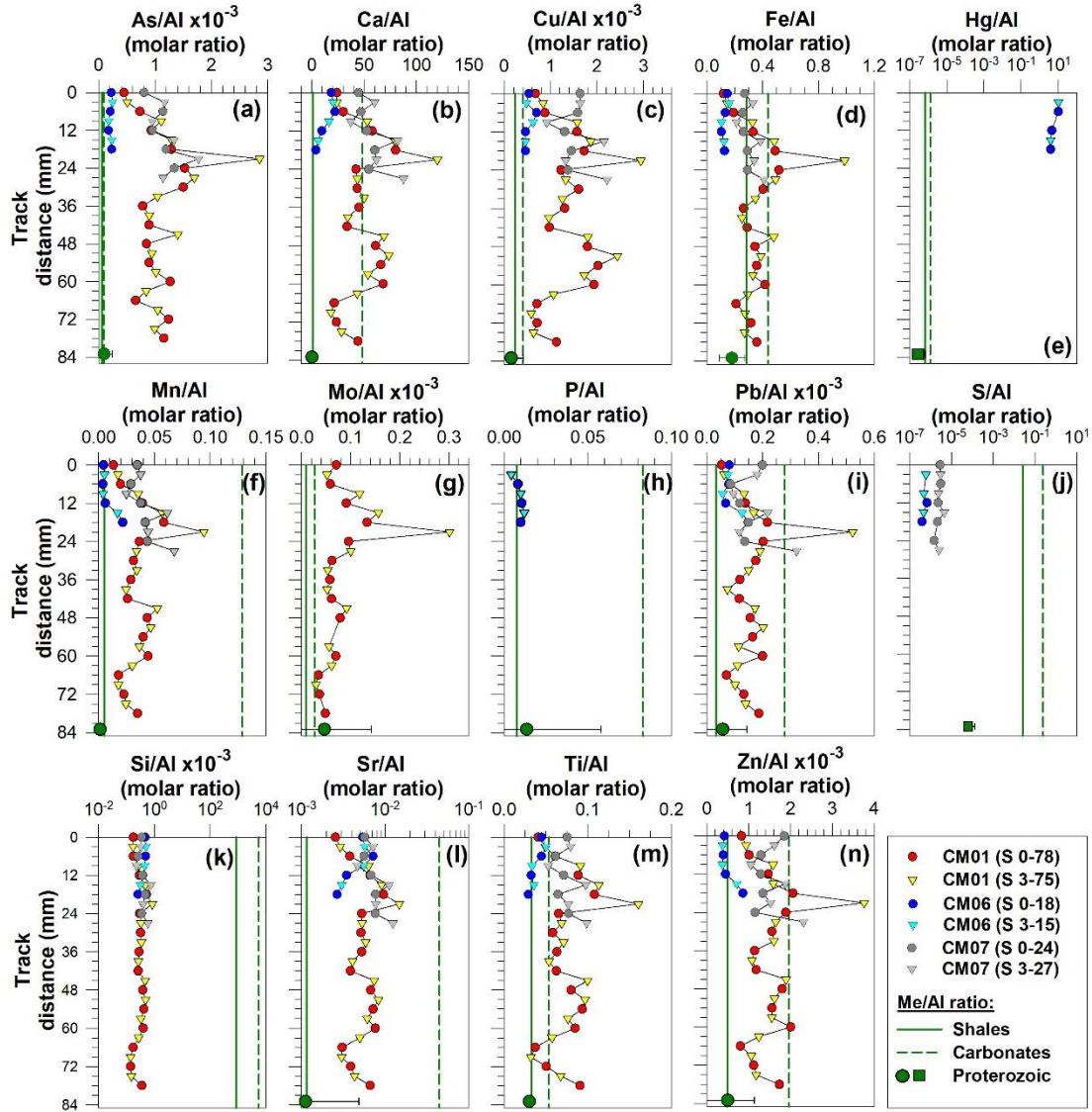


Figura 3.8. Razones Me/Al calculados en base a las concentraciones totales de los elementos medidos en cada uno de los tres estromatolitos fósiles (CM01, CM06, CM07). Cada transecto incluye lecturas realizadas cada 3 mm, pero compuestas de dos series (S), cuyas mediciones fueron hechas cada 6 mm (símbolos circulares y triangulares). Para fines comparativos, se incluyen los valores de fondo de arcillas y carbonatos modernos (Turekian y Wedepohl, 1961), así como de arcillas del Proterozoico. Estos valores (± 1 desviación estándar) fueron tomados de Sperling et al. (2013) y de datos no publicados de Ross Large (símbolos verdes redondos y cuadrados, respectivamente). Los valores del Proterozoico para Si no fueron reportados por ninguna de las dos fuentes utilizadas en este trabajo.

El segundo problema está relacionado con la matriz de los estromatolitos fósiles, ya que generalmente se utilizan como valores promedio de fondo modernos los reportados para arcillas de la corteza terrestre. Sin embargo, la naturaleza carbonatada de la matriz de las muestras de estromatolitos sugiere la posibilidad de utilizar

los valores reportados para rocas carbonatadas (e.g., Turekian y Wedepohl, 1961; para ambos casos). De esta manera, las razones Me/Al estarán referidas a tres diferentes valores de fondo: (1) arcillas antiguas (de finales del Proterozoico), (2) modernos para arcillas y, (3) modernos para carbonatos (Figura 3.8). Es interesante observar que los tres valores de fondo utilizados son muy parecidos para el caso de As, Cu, Hg y Mo, mientras que, para Ca, Fe, Mn, P, Pb, Sr, Ti y Zn coinciden los valores antiguos y modernos para arcillas, pero el valor para carbonatos es diferente. Únicamente para el caso del S los tres valores de fondo fueron completamente diferentes, mientras que para el Si no se encontraron valores antiguos y sus otros dos valores de fondo fueron diferentes (Figura 3.8).

Para fines prácticos, serán descritos únicamente los resultados obtenidos para las razones Me/Al del perfil correspondiente al estromatolito CM01, ya que es el de mayor longitud. El comportamiento de prácticamente todos los transectos (perfiles) de la razón Me/Al es muy similar para todos los metales (Figura 3.3), esto sugiere una potencial consecuencia de las interacciones entre microorganismos y minerales (Visscher et al., 1998; Visscher et al., 2000; Dupraz y Visscher, 2005; Visscher y Stolz, 2005; Sforza et al., 2017), las cuales promueven la formación de la estructura laminar del estromatolito. Alternativamente, las diferencias en las razones Me/Al de estos perfiles podrían ser un reflejo de cambios ambientales que afectaron las funciones del estromatolito, lo que a su vez promovió la fijación (o remoción) de elementos en las capas del estromatolito (Sforza et al., 2017; Fadel et al., 2017). Los valores máximos y mínimos localizados alrededor de los 20 mm y 42 mm de distancia, respectivamente, podrían haber sido ocasionados por las vetas de material presentes en CM01 (Figura 3.2). Finalmente, en la parte basal de CM01 se observan ligeros incrementos en los últimos 15 mm de distancia (65-80 mm), posiblemente ocasionados por la influencia del sustrato al que se fijó el estromatolito (Figura 3.8). Es interesante observar que los máximos localizados a los 15 mm de distancia en CM07 no eran visibles en los perfiles de concentraciones totales libres de carbonatos (Figura 3.6), sino que se hicieron evidentes cuando se normalizaron con Al, lo cual sugiere que este cambio fue ocasionado por la actividad bacteriana de este estromatolito.

El cálculo de los factores de enriquecimiento (EF_{Me} ; valores por muestra Figuras 3.9 a 3.11) utilizando la ecuación (1). Los resultados de estos cálculos, que se pueden ver en la Figura 3.12, muestran que el orden de enriquecimiento para todos los estromatolitos combinados (arreglado de acuerdo con EF_{Me} de carbonatos) es $S < Si < Sr < Mn < Pb \approx Zn < Fe < Ca < As < Ti$ (Tabla 3.5). Una de las principales características que se deben destacar es que, independientemente de la razón Me/Al de fondo utilizadas para calcular los enriquecimientos (promedio de la corteza terrestre para arcillas, carbonatos y arcillas del Proterozoico), los elementos As, Cu, Mo, Ti (y, tal vez, Hg) prácticamente siempre se encuentran enriquecidos en las muestras de estromatolitos (Figura 3.12). Además, independientemente del valor de la razón Me/Al de fondo que se utilizara, los factores de enriquecimiento

promedio que se obtuvieron para estos elementos estuvieron en el rango (Tabla 3.5, Figura 3.12) 11.4 ± 5.9 - 16.7 ± 8.7 , 3.2 ± 1.5 - 10.7 ± 5.0 , 3.1 ± 2.1 - 9.0 ± 6.1 (CM01 únicamente), 1.29 ± 0.49 - 2.30 ± 0.87 y 5.1 ± 2.6 - 32 ± 16 (CM06 únicamente), respectivamente. Estos resultados hasta cierto punto son congruentes con los obtenidos por el ACP (Figura 3.7), ya que implica que los enriquecimientos de As, Cu, Mo y Ti fueron producidos posiblemente por diferentes procesos geoquímicos. El As por su conocida asociación con oxihidróxidos de Fe (Chaillou et al., 2013; Sancho-Tomás et al., 2018) y el Cu aparentemente por estar asociado con aluminosilicatos. El Mo en ambientes óxicos, está asociado a óxidos de Mn (Golberg y Forster, 1998; Valdivieso-Ojeda et al., 2014). Sin embargo, esta asociación no se refleja claramente en el análisis de componentes principales, por lo que posiblemente el enriquecimiento sea producido por su afinidad por la pirita (Huerta-Diaz y Morse, 1992; Valdivieso-Ojeda et al., 2014) o la materia orgánica (Tribovillard et al., 2004). El elevado valor de EF_{Hg} (5.1 ± 2.6 - 9.7 ± 4.9 ; Tabla 3.5), al igual que para el Mo, pudiera haber sido producido por su asociación con la pirita (Huerta-Diaz y Morse, 1992; Morse, 1994; Morse y Luther, 1999), aunque desafortunadamente no se obtuvieron suficientes datos para realizar un ACP para este elemento. Finalmente, el Ti se utiliza como proxy de aportes terrígenos (Fleury et al., 2015), por lo que sus enriquecimientos (1.29 ± 0.49 - 2.30 ± 0.87 , dependiendo del valor de fondo utilizado; Tabla 3.5) podrían indicar que la zona de desarrollo de los estromatolitos estaba expuesta a aportes continentales.

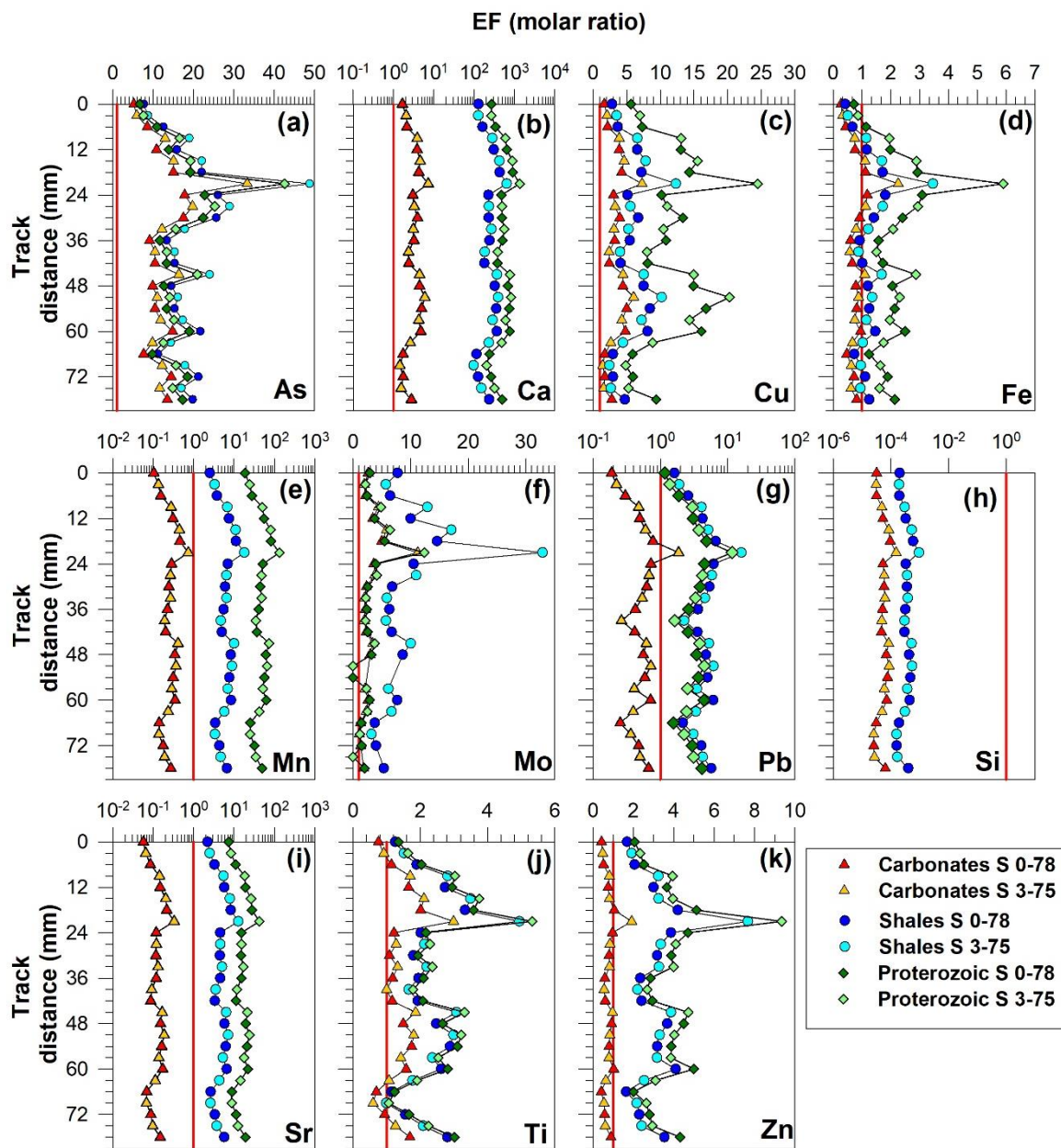


Figura 3.9. Factores de enriquecimiento (EF) para el estromatolito fósil CM01, en donde cada transecto incluye lecturas realizadas cada 3 mm, pero compuestas de dos series (S), cuyas mediciones fueron hechas cada 6 mm. Los EFs fueron calculados con base a las razones metal:aluminio para rocas carbonatadas y arcillas modernas (Carbonates y Shales, respectivamente; [Turekian y Wedepohl, 1961](#)), así como para arcillas del Proterozoico ([Sperling et al., 2013](#)). Los valores del Proterozoico para Si no fueron reportados por ninguna de las dos fuentes utilizadas en este trabajo. Se incluyen únicamente aquellos elementos que fueron detectados en CM01. La línea continua vertical representa cuando EF=1. Nótese que algunas de las escalas son logarítmicas.

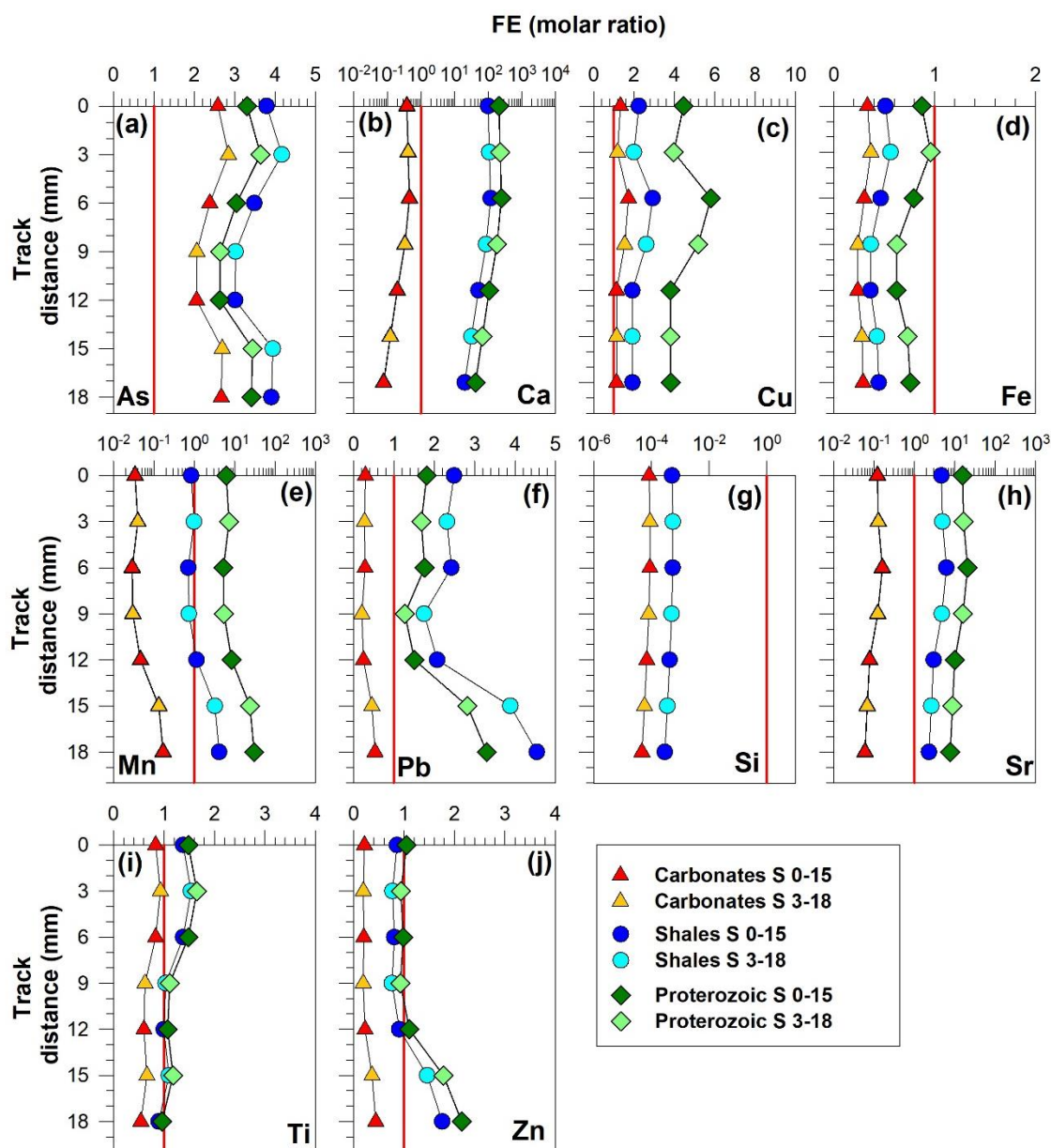


Figura 3.10. Factores de enriquecimiento (EF) para el estromatolito fósil CM06, en donde cada transecto incluye lecturas realizadas cada 3 mm, pero compuestas de dos series (S), cuyas mediciones fueron hechas cada 6 mm. Los EFs fueron calculados con base a las razones metal:aluminio para rocas carbonatadas y arcillas modernas (Carbonates y Shales, respectivamente; [Turekian y Wedepohl, 1961](#)), así como para arcillas del Proterozoico ([Sperling et al., 2013](#)). Los valores del Proterozoico para Si no fueron reportados por ninguna de las dos fuentes utilizadas en este trabajo. Se incluyen únicamente aquellos elementos que fueron detectados a todo lo largo del transecto de CM06. La línea continua vertical representa cuando $EF=1$. Nótese que algunas de las escalas son logarítmicas.

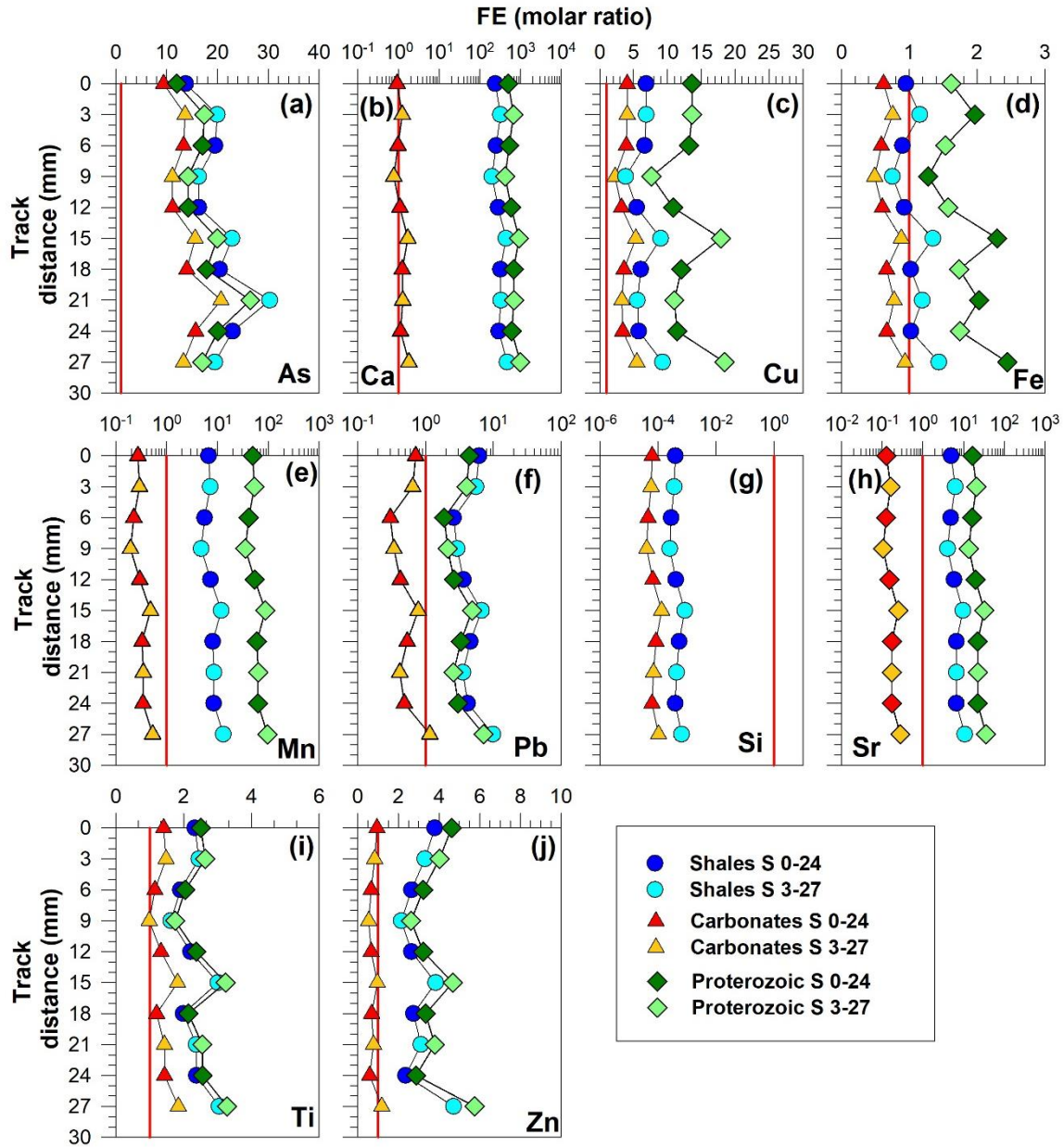


Figura 3.11. Factores de enriquecimiento (EF) para el estromatolito fósil CM07, en donde cada transecto incluye lecturas realizadas cada 3 mm, pero compuestas de dos series (S), cuyas mediciones fueron hechas cada 6 mm. Los EFs fueron calculados con base a las razones metal:aluminio para rocas carbonatadas y arcillas modernas (Carbonates y Shales, respectivamente; Turekian y Wedepohl, 1961), así como para arcillas del Proterozoico (Sperling et al., 2013). Los valores del Proterozoico para Si no fueron reportados por ninguna de las dos fuentes utilizadas en este trabajo. Se incluyen únicamente aquellos elementos que fueron detectados a todo lo largo del transecto de CM07. La línea continua vertical representa cuando EF=1. Nótese que algunas de las escalas son logarítmicas.

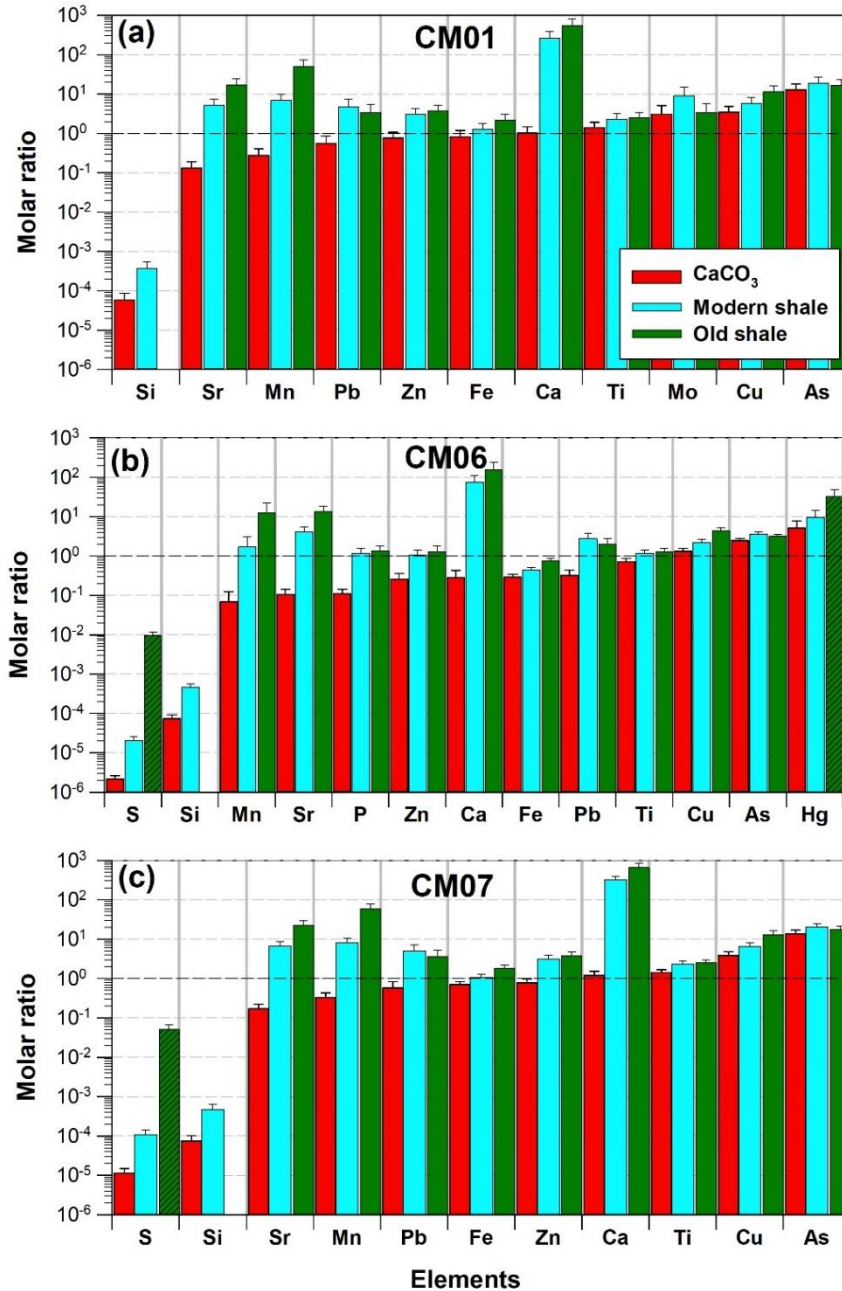


Figura 3.12. Factores de enriquecimiento (EF) promedio (± 1 desviación estándar) para los tres estromatolitos fósiles (CM01, CM06, CM07). Los valores fueron ordenados de manera ascendente con base en los EFs calculados utilizando la razón metal:aluminio (Me/Al) para rocas carbonatadas (CaCO₃; Turekian y Wedepohl, 1961). Se incluyen también los valores de EF calculados con base a las razones Me/Al para arcillas modernas (Turekian y Wedepohl, 1961) y del Proterozoico (Sperling et al., 2013; Ross Large, datos no publicados, barras achuradas). La línea discontinua representa EF=1. Los espacios vacíos corresponden a valores no detectados por el equipo.

Tabla 3.5. Número de observaciones (*n*) y promedios (± 1 desviación estándar) de los factores de enriquecimiento (FE) calculados para cada uno de los estromatolitos fósiles analizados (CM01, CM06, CM07) y para todos combinados. Para el cálculo de los FE se utilizaron diferentes razones metal:aluminio (Me/Al) de fondo, en donde: ¹Me/Al para arcillas y carbonatos modernos (Turekian y Wedepohl, 1961), ²Me/Al para arcillas reportadas por Sperling et al. (2013) y *datos no publicados de Ross Large, ambos para el Proterozoico.

Elemento	Muestra	<i>n</i>	Promedio FE arcillas ¹ (razón molar)	Promedio FE carbonatos ¹ (razón molar)	Promedio FE arcillas del Proterozoico ² (razón molar)
As	CM01	27	18.9 $\pm$ 7.9	12.9 $\pm$ 5.4	16.5 $\pm$ 6.9
As	CM06	7	3.62 $\pm$ 0.46	2.47 $\pm$ 0.31	3.16 $\pm$ 0.40
As	CM07	10	20.2 $\pm$ 4.6	13.8 $\pm$ 3.1	17.6 $\pm$ 4.0
As	Todos	44	16.7 $\pm$ 8.7	11.4 $\pm$ 5.9	14.6 $\pm$ 7.6
Ca	CM01	27	(2.7 $\pm$ 1.2) $\times 10^2$	1.02 $\pm$ 0.48	(5.5 $\pm$ 2.6) $\times 10^2$
Ca	CM06	7	74 $\pm$ 39	0.28 $\pm$ 0.15	155 $\pm$ 82
Ca	CM07	10	316 $\pm$ 85	1.21 $\pm$ 0.33	(6.6 $\pm$ 1.8) $\times 10^2$
Ca	Todos	44	(2.5 $\pm$ 1.3) $\times 10^2$	0.94 $\pm$ 0.50	(5.2 $\pm$ 2.8) $\times 10^2$
Cu	CM01	27	5.8 $\pm$ 2.5	3.4 $\pm$ 1.4	11.5 $\pm$ 4.9
Cu	CM06	7	2.22 $\pm$ 0.40	1.31 $\pm$ 0.24	4.41 $\pm$ 0.80
Cu	CM07	10	6.5 $\pm$ 1.6	3.9 $\pm$ 1.0	13.0 $\pm$ 3.2
Cu	Todos	44	5.4 $\pm$ 2.5	3.2 $\pm$ 1.5	10.7 $\pm$ 5.0
Fe	CM01	27	1.26 $\pm$ 0.57	0.82 $\pm$ 0.37	2.1 $\pm$ 1.0
Fe	CM06	7	0.451 $\pm$ 0.073	0.294 $\pm$ 0.047	0.77 $\pm$ 0.12
Fe	CM07	10	1.07 $\pm$ 0.21	0.70 $\pm$ 0.14	1.82 $\pm$ 0.36
Fe	Todos	44	1.09 $\pm$ 0.54	0.71 $\pm$ 0.35	1.85 $\pm$ 0.92
Hg	CM01	-	--	--	--
Hg	CM06	5	9.7 $\pm$ 4.9	5.1 $\pm$ 2.6	32 $\pm$ 16*
Hg	CM07	-	--	--	--
Hg	Todos	5	9.7 $\pm$ 4.9	5.1 $\pm$ 2.6	32 $\pm$ 16*
Mn	CM01	27	6.8 $\pm$ 3.2	0.28 $\pm$ 0.13	50 $\pm$ 24
Mn	CM06	7	1.7 $\pm$ 1.4	0.068 $\pm$ 0.057	12 $\pm$ 10
Mn	CM07	10	8.1 $\pm$ 2.6	0.33 $\pm$ 0.10	60 $\pm$ 19
Mn	Todos	44	6.3 $\pm$ 3.5	0.26 $\pm$ 0.14	46 $\pm$ 26
Mo	CM01	24	9.0 $\pm$ 6.1	3.1 $\pm$ 2.1	3.4 $\pm$ 2.3
Mo	CM06	-	--	--	--
Mo	CM07	-	--	--	--
Mo	Todos	24	9.0 $\pm$ 6.1	3.1 $\pm$ 2.1	3.4 $\pm$ 2.3
P	CM01	-	--	--	--
P	CM06	6	1.19 $\pm$ 0.35	0.110 $\pm$ 0.033	1.38 $\pm$ 0.41
P	CM07	-	--	--	--
P	Todos	6	1.19 $\pm$ 0.35	0.110 $\pm$ 0.033	1.38 $\pm$ 0.41

Tabla 3.5 cont.

Elemento	Muestra	<i>n</i>	Promedio FE Arcillas ¹ (razón molar)	Promedio FE carbonatos ¹ (razón molar)	Promedio FE arcillas del Proterozoico ² (razón molar)
Pb	CM01	27	4.7±2.7	0.55±0.31	3.4±1.9
Pb	CM06	7	2.8±1.0	0.32±0.12	2.02±0.75
Pb	CM07	10	5.0±2.2	0.58±0.26	3.6±1.6
Pb	Todos	44	4.5±2.5	0.52±0.29	3.2±1.8
S	CM01	-	--	--	--
S	CM06	5	(2.06±0.46)×10 ⁻⁵	(2.17±0.48)×10 ⁻⁶	(9.8±2.2)×10 ^{-3*}
S	CM07	9	(1.07±0.34)×10 ⁻⁴	(1.12±0.36)×10 ⁻⁵	0.051±0.016*
S	Todos	14	(0.76±0.51)×10 ⁻⁴	(0.80±0.53)×10 ⁻⁵	0.036±0.024*
Si	CM01	27	(0.37±0.17)×10 ⁻³	(0.59±0.28)×10 ⁻⁴	--
Si	CM06	7	(0.46±0.10)×10 ⁻³	(0.74±0.16)×10 ⁻⁴	--
Si	CM07	10	(0.46±0.18)×10 ⁻³	(0.74±0.28)×10 ⁻⁴	--
Si	Todos	44	(0.41±0.17)×10 ⁻³	(0.65±0.27)×10 ⁻⁴	--
Sr	CM01	27	5.1±2.2	0.132±0.058	17.1±7.5
Sr	CM06	7	4.1±1.4	0.105±0.037	13.6±4.8
Sr	CM07	10	6.6±2.1	0.171±0.054	22.2±7.0
Sr	Todos	44	5.3±2.2	0.137±0.057	17.7±7.4
Ti	CM01	27	2.31±0.85	1.40±0.51	2.49±0.91
Ti	CM06	7	1.19±0.24	0.72±0.15	1.28±0.26
Ti	CM07	10	2.33±0.45	1.41±0.27	2.51±0.48
Ti	Todos	44	2.14±0.81	1.29±0.49	2.30±0.87
Zn	CM01	27	3.1±1.2	0.77±0.29	3.8±1.4
Zn	CM06	7	1.05±0.40	0.261±0.099	1.27±0.48
Zn	CM07	10	3.12±0.79	0.78±0.20	3.8±1.0
Zn	Todos	44	2.8±1.3	0.69±0.31	3.4±1.5

Otro grupo de elementos estuvo comprendido por aquellos (Ca, Fe, Mn, Pb, Sr, Zn) que generalmente se encontraban enriquecidos cuando se utilizaban los valores de fondo para las arcillas, pero que si se utilizaban los valores para carbonatos entonces se mostraban empobrecidos (Figura 3.12, Tabla 3.5). Por ejemplo, el rango de los factores de enriquecimiento para el primer caso utilizando valores de los tres estromatolitos combinados va de 1.09±0.54 (Fe valores modernos) a (5.5±2.6)×10² (Ca valores antiguos), mientras que para el segundo caso el rango va de 0.137±0.057 (Sr) a 0.94±0.50 (Ca). Los únicos dos elementos que demostraron estar siempre empobrecidos, independientemente del valor de fondo utilizado, fueron el Si y el S que siempre mostraron valores <(0.46±0.18)×10⁻³ (Figuras 3.8 y 3.12, Tabla 3.6).

Nuestros resultados de factores de enriquecimiento sugieren la conveniencia de utilizar tanto los valores de fondo de arcillas como los de carbonatos, ya que proveen diferentes tipos de información. Por un lado, las arcillas pueden indicar los enriquecimientos producidos por la parte reactiva de los diferentes elementos analizados, a diferencia de la parte refractaria representada por los aluminosilicatos. Por otro lado, el valor de fondo de carbonatos puede proporcionar información acerca de los empobrecimientos elementales producidos por la dilución que provoca la matriz carbonatada. Finalmente, el valor tan cercano a la unidad (0.94 ± 0.50) obtenido para Ca cuando se utiliza el valor de fondo moderno para carbonatos sugiere que la razón Ca/Al de [Turekian y Wedepohl \(1961\)](#), pueda ser aplicada indistintamente a rocas del Proterozoico.

3.5 Conclusiones

Se estableció experimentalmente que el área del haz del pXRF era de $30.68 \pm 0.24 \text{ mm}^2$, lo que equivale a una resolución de 6 mm, aunque la distancia recomendable se determinó que era de 3 mm. Adicionalmente, se desarrolló un nuevo método de calibración específico para estructuras carbonatadas que fue aplicado a estromatolitos fósiles (aunque puede ser aplicado a corales y conchas, entre otros), basada en la preparación de mezclas de sólidos utilizando un CRM (PACS-3, aunque es posible utilizar otros) y un reactivo de CaCO_3 en polvo. Con la utilización de estas mezclas se obtuvieron curvas de calibración con coeficientes de correlación >0.90 ($P < 0.001$) para 15 elementos (Al, As, Ca, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, P, Pb, S, Si, Sr, Ti, Zn). La aplicación de estas técnicas mostró que las concentraciones elementales libres de carbonatos en los estromatolitos tenían un amplio rango de variación, con valores que van de $(3.1 \pm 1.1) \times 10^{-4}$ a $(5.85 \pm 0.67) \times 10^3 \mu\text{mol g}^{-1}$. Considerando el tipo de roca (arcillas vs. carbonatos modernos; [Turekian y Wedepohl, 1961](#)) y la edad geológica representada por las estructuras fósiles (arcillas proterozoicas; [Spearling et al., 2013](#) y [Ross Large](#), datos no publicados), se utilizaron tres diferentes bases de datos para calcular los factores de enriquecimiento (FE_{Me}). Los resultados de FE_{Me} indicaron que algunos elementos están enriquecidos (rango de 2.1 ± 1.5 a 16.7 ± 8.7 , para Mo y As, respectivamente) en todas las muestras sin importar los valores de fondo que se utilicen (As, Cu, Mo, Ti y, tal vez, Hg), mientras que otros elementos (Ca, Fe, Mn, Pb, Sr, Zn) mostraron enriquecimientos relativos a las arcillas [1.09 ± 0.54 a $(5.2 \pm 2.8) \times 10^2$ para Fe y Ca respectivamente], pero empobrecimientos para carbonatos (0.137 ± 0.057 a 0.94 ± 0.50 para Sr y Ca respectivamente). Estos resultados y el análisis de ACP sugieren que durante el desarrollo de los estromatolitos se presentaron aportes terrígenos importantes, pero que los carbonatos pudieron causar diluciones considerables para algunos elementos traza.

Los análisis de metales traza en fósiles marinos podrían ser aplicados a estudios paleocenográficos como lo sugieren nuestros resultados y la aplicación de diferentes valores de fondo para el cálculo de factores de

enriquecimiento. Análisis de correlación de Pearson y de ACP, sugieren que los elementos analizados se encuentran asociados principalmente a oxihidróxidos de Fe y Mn, aluminosilicatos, pirita y carbonatos. Estos resultados y el hecho de que las muestras CM01 y CM07 mostraran diferencias en sus concentraciones totales en relación a CM06, pero valores de Me/Al similares, podrían sugerir que estos estromatolitos se desarrollaron en diferentes ambientes. Por ejemplo, en base a nuestros resultados se podría especular que CM06 (posiblemente del género *Patella*) se desarrolló en un ambiente cercano a la costa, mientras que CM01 y CM07 (posiblemente del género *Conophyton*) se desarrollaron en un hábitat con menos aportes terrígenos. No se encontró una razón Ca/Al de fondo del Proterozoico para carbonatos; sin embargo, los valores de FE_{Ca} cercanos a la unidad (0.94 ± 0.50) obtenidos para calcio sugieren que la razón Ca/Al moderna puede ser aplicada para estromatolitos proterozoicos. Finalmente, se recomienda que para el cálculo de factores de enriquecimiento de estromatolitos fósiles se utilicen valores de fondo, tanto de arcillas (modernas o antiguas) como de carbonatos, ya que proveen diferentes tipos información en relación con elementos mayores y traza.

Referencias

- Algeo T. J., Morford J. L., y Cruse A. (2012) Reprint of: New applications of trace metals as proxies in marine paleoenvironments. *Chem. Geol.* **324-325**, 1-5.
- Ali A., Hamed M. y Abd El-Azim H. (2011) Heavy metals distribution in the coral reef ecosystems of the Northern Red Sea. *Helgo Mar Res.* **65**, 67–80.
- Allison, N. (1996) Geochemical anomalies in coral skeletons and their possible implications for palaeoenvironmental analyses. *Mar. Chem.* **55**, 367-379.
- Al-Rousan S.A., Al-Shloul R.N., Al-Horani F.A. y Abu-Hilal, A.H. (2007) Heavy metal contents in growth bands of Porites corals: Record of anthropogenic and human developments from the Jordanian Gulf of Aqaba. *Mar Pollut Bull.* **54**, 1912–1922.
- Al-Rousan S., Al-Shloul R., Al-Horani F. y Abu-Hilal A. (2012) Heavy metals signature of human activities recorded in coral skeletons along the Jordanian coast of the Gulf of Aqaba, Red Sea. *Environ Earth Sci.* **67**, 2003–2013.
- Alvarez-Filip L., Carricart-Ganivet J.P., Horta-Puga G. y Iglesias-Prieto R. (2013) Shifts in coral-assemblage composition do not ensure persistence of reef functionality. *Sci. Rep.* **3**, 3486.
- Arenas-Islas D., Huerta-Diaz M. A., Norzagaray-López C. O., Mejía-Piña K.G., Valdivieso-Ojeda J. A., Otero X. L., y Arcega-Cabrera F. (2019) Calibration of portable X-ray fluorescence equipment for the geochemical análisis of carbonate matrices. *Sed. Geol.* **391**, 1-7.
- Árpád D. (2011) Paleontology. Szerzői jog. EKF ttk, Universidad de Debrecen, Hungría. 49 pp.

- Basaham A. (2010) Distribution and partitioning of heavy metals in subtidal sediments of the Arabian Gulf coast of Saudi Arabia. *Earth Sci.* **21**, 201-222.
- Bastidas C. y García E. M. (2004) Sublethal effects of mercury and its distribution in the coral *Porites astreoides*. *Mar Ecol Prog Ser.* **267**, 133–143.
- Belzile N., y Lebel J. (1986) Capture of arsenic by pyrite in near-shore marine sediments. *Chem Geol.* **54**, 279-281.
- Berg T., Royset O., Steinnes E. (1994) Principal component analysis of data for trace elements and main components in precipitation falling on Norway. *Environ. Monit. Assess.* **31**, 259-273.
- Birch G. F. (2003) A test of normalization methods for marine sediment, including a new post-extraction normalization (PEN) technique. *Hydrobiologia* **492**, 5-13.
- Boesen C., y Postma D. (1988) Pyrite formation in anoxic environments of the Baltic. *Am J Sci.* **288**, 575-603.
- Brand N. W. y Brand C. J. (2014) Performance comparison of portable XRF instruments: a mineral exploration industry prospective. *Geochem. Explor. Environ. Anal.* **14**, 125-138.
- Budd A.F., Mann K.O. y Guzmán H.M. (1993) Environmental interpretation using insoluble residues within reef coral skeletons: problems, pitfalls, and preliminary results. *Coral Reefs.* **12**, 31-42.
- Canudo J. I. (2002) Algas Calcáreas. En: Micropaleontología, (ed. E. Molina). Colección de Textos Docentes, Capítulo 19, p. 385-364.
- Carignan, R y Tessier A. (1988) The co-diagenesis of sulfur and iron in acid lake sediments of southwestern Quebec. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 1179-1188.
- Carricart-Ganivet J.P. y Barnes, D.J. (2007) Densitometry from digitized images of X-radiographs: Methodology for measurement of coral skeletal density. *J Exp Mar Biol Ecol.* **344**, 67-72.
- Carricart-Ganivet J.P., Cabanillas-Terán N., Cruz-Ortega I. y Blanchon P. (2012) Sensitivity of calcification to thermal stress varies among genera of massive reef-building corals. *PLoS ONE* **7**, e32859.
- Carriquiry J.D. y Horta-Puga G. (2010) The Ba-Ca record of corals from the Southern Gulf of Mexico: Contributions from land-use changes, fluvial discharge and oil-drilling muds. *Mar Poll Bull.* **60**, 1625–1630.
- Castillo M. y Muñoz-Salinas E. (2017) Controls on peak discharge at the lower course of Ameca River (Puerto Vallarta graben, west-central México) and its relation to flooding. *Catena* **151**, 191–201.
- Cevallos-Ferriz S., y Weber R. (1980) Arquitectura, estructura y ambiente de depósito de algunos estromatolitos del Precámbrico sedimentario de Caborca, Sonora. *Revista Univ. Nal. Autón. México, Inst. Geología* **4**, 97-103.
- Chaillou G., Schäfer J., Anschutz P., Lavaux G., y Blanc G. (2003) The behaviour of arsenic in muddy sediments of The Bay of Biscay (France). *Geochim Cosmochim Acta* **67**, 2993-3003.
- Cohen A.L. y McConnaughey T.A. (2003) Geochemical perspectives on coral mineralization. *Rev Mineral and Geochem.* **54**, 151-187.

- Cohen D. R., Cohen E. J., Graham I. T., Soares G. G., Hand S. J., y Archer M. (2017) Geochemical exploration for vertebrate fossils using field portable XRF. *J. Geochem. Explor.* **181**, 1-9.
- Corrège T. (2006) Monitoring of terrestrial input by massive corals. *J Geocheml Explor.* **88**, 380–383.
- Cram S., Ponce de León C.A., Sommer, I., Miceli S., Fernández P., Rivas H. y Galicia L. (2009) Metal distribution in coral reef complex Cayo Arcas in the Gulf of México. *Environ Monit Assess.* **151**, 413-424.
- D'Elia M., Blanco A., Galiano A., Orfino V., Fonti S., Mancarella F., y Guido A. (2016) A comparative SEM morphological study of biogenic and abiogenic carbonates for the search for biostructures on Mars. *Mem. S. A. It.* **87**, 97-103.
- Delgadillo-Hinojosa F., Macias-Zamora J.V., Segovia-Zavala J.A. y Torres-Valdes S. (2001) Cadmium enrichment in the Gulf of California. *Mar Chem.* **75**, 109–122.
- DeWinter N. J., y Claey's P. (2016) Micro X-ray fluorescence (μ XRF) line scanning on Cretaceous rudist bivalves: A new method for reporducible trace element profiles in bivalve calcite. *Sedimentology* **64**(1), 1-21.
- Dodge R.E. y Gilbert T.R. (1984) Chronology of lead pollution contained in banded coral skeletons. *Mar Biol.* **82**, 9-13.
- Esslemont G. (1999) Heavy Metals in Corals From Heron Island and Darwin Harbour, Australia. *Mar Pollut Bull.* **38**, 1051-1054.
- Fadel A., Lepot K., Busigny V., Addad A., y Troadec D. (2017) Iron mineralization and taphonomy of microfossils of the 2.45-2.21 Ga Turee Creek Grup, Western Australia. *Precambrian Res.* **298**, 530-551.
- Fajber R., y Simandl G. J. (2012) Evaluation of rare earth element-enriched sedimentary phosphate deposits using portable X-ray Fluorescence (XRF) Instruments. En: British Columbia Ministry of Energy and Mines, Geological Fieldwork, Paper, **1**, 199-210.
- Fleury S., Martinez P., Crosta X., Charlier K., Billy I., Hanriquez V., Blanz T., y Schneider R. R. (2015) Pervasive multidecadal variations in productivity within the Peruvian Upwelling System over the last millennium. *Quat Sci Rev.* **125**, 78-90.
- Förstner U., y Salomons W. (1980) Trace metal analysis on polluted sediments. Part I: Assessment of sources and intensities. *Environ. Tech. Letters* **1**, 1-25.
- Glynn P. W. y others. (2017) Eastern Pacific coral reef provinces, coral community structure and composition: An overview. En: Coral reefs of the Eastern Tropical Pacific persistence and loss in a dynamic environment, (eds. P. W. Glynn, D. P. Manzello y I. C. Enochs). Springer, p. 107–176.
- Goldberg S., y Forster H. S. (1998) Factors affecting molybdenum adsorption by soils and minerals. *Soil Sci.* **163**, 109-114.

- González-León C. M. (2011) Evolución geológica y disposición del paisaje actual. En: Diversidad Biológica de Sonora, Molina-Freaner F. E. y Van Devender T. R., (Eds.). *Comisión Nacional para el Conocimiento y Uso de la Biodiversidad, Universidad Nacional Autónoma de México*, Capítulo 2, p. 19.
- Guzmán H.M. y García E.M. (2002) Mercury levels in coral reefs along the Caribbean coast of Central America. *Mar Pollut Bull.* **44**, 1415-1420.
- Ho H. H., Swennen R., Cappuyns V., Vassilieva E., Tran T. V. (2012) Necessity of normalization to aluminium to assess the contamination by heavy metals and arsenic in sediments near Haiphong Harbor, Vietnam. *J. Asian Earth Sci.* **56**, 229-239.
- Horta-Puga G. y Ramírez-Palacios R. (1996) Niveles de plomo en esqueleto del coral arrecifal *Mosntastrea annularis*. En: Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias (eds. A.V. Botello, J.L. Rojas-Galaviz, J.A. Benítez, D. Zárate-Lomelí). Golfo de México, Universidad Autónoma de Campeche. EPOMEX, Serie Científica, p. 5, 666.
- Horta-Puga G. y Carriquiry J.D. (2012) Coral Ba/Ca molar ratios as a proxy of precipitation in the northern Yucatan Peninsula Mexico. *Appl. Geochem.* **27**, 1579–1586.
- Horta-Puga G. y Carriquiry J.D. (2014) The last two centuries of lead pollution in the Southern Gulf of Mexico recorded in the annual bands of the scleractinian coral *Orbicella faveolata*. *Bull Environ Contam Toxicol.* **92**, 567-73.
- Horta-Puga G. (2017) Geochemical partitioning of lead in biogenic carbonate sediments in a coral reef depositional environment. *Mar Poll Bull.* **116**, 71–79.
- Huber M., Badenberger S. C., Wulff M., Drewes J. E., y Helmreich B. (2016) Evaluation of factors influencing lab-scale studies to determine heavy metal removal by six sorbents for stormwater treatment. *Water* **8**, 1-19.
- Huerta-Díaz M. A. y Morse J. W. (1990) A quantitative method for determination of trace metal concentrations in sedimentary pyrite. *Mar Chem.* **29**, 119-114.
- Huerta-Díaz M. A., y Morse J. W. (1992) Piritization of trace in anoxic marine sediments. *Geochim Cosmochim Acta* **56**, 2681-2702.
- Huerta-Díaz M. A., Delgadillo-Hinojosa F., Hernández-Ayón M., Segovia-Zavala J. A., García-Esquivel Z., López-Zárate H., Siqueiros-Valencia A., y Galindo-Bect S. (2008) Diagnosis of trace metal contamination in sediments: The example of Ensenada and El Sauzal, two harbors in Baja California, Mexico. *Mar Environ Res.* **66**, 345-358.
- Huerta-Díaz M. A., Delgadillo-Hinojosa F., Siqueiro-Valencia A., Valdivieso-Ojeda J. A., Reimer J. J., y Segovia-Zavala J. A. (2012) Millimeter-scale resolution of trace metal distributions in microbial mats from a hypersaline environment in Baja California, México. *Geobiology* **10**, 531-547.

- Ibáñez-Insa J., Pérez-Cano J., Fondevilla V., Oms O., Rejas M., Fernández-Turiel J. L., y Anadón P. (2017) Portable X-ray fluorescence identification of the Cretaceous-Paleogene boundary: Application to the Agost and Caravaca sections, SE Spain. *Cretac. Res.* **78**, 139-148.
- Innov-X Systems. (2010) User Manual for Delta™ Family: Handheld XRF Analyzers. MA. Olympus Corporation. (Product number 103201).
- Jiang W., Yu K., Song Y.X., Zhao J.X., Feng Y.X., Wang Y.H. y Xu S. (2017) Coral trace metal of natural and anthropogenic influences in the northern South China Sea. *Sci Total Environ.* **607–608**, 195-203.
- Kalnicky D. J., y Singhvi R. (2001) Field portable XRF analysis of environmental samples. *J. Hazard. Mater.* **83**, 93-122.
- Kersten M., y Smedes F. (2002) Normalization procedures for sediments contaminants in spatial and temporal trend monitoring. *J. Environ. Monit.* **4**, 109-115.
- Liao S., Tao C., Li H., Zhang G., Liang J., y Yang W. (2017) Use of portable X-ray fluorescence in the analysis of surficial sediments in the exploration of hydrothermal vents on the Southwest Indian Ridge. *Acta Oceanol. Sin.* **7**, 66-76.
- Longoria J. F., y González M. A. (1979) Estudios estratigráficos-estructurales en el Precámbrico de Sonora: Geología de los Cerros Gamuza y El Arpa. *Bol. Depto. Geol. Uni-Son.* **2**, 106-149.
- Loring D. H. (1991) Normalization of heavy-metal data from estuarine and coastal sediments. *J. mar. Scie.* **48**, 101-115.
- Lough J.M. y Barnes D.J. (2000) Environmental controls on growth of the massive coral *Porites*. *J Exp Mar Biol Ecol.* **245**, 225-243.
- Maher W. y Butler E. (1988) Arsenic in the marine environment. *Appl Organomet Chem.* **2**, 191-214.
- McLennan S. M. (2001) Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. *Geochem. Geophys. Geosyst* **G³. 2**, artículo # 2000GC000109.
- Medellín-Maldonado F., Cabral-Tena R.A., López-Pérez A., Calderón-Aguilera L.E., Norzagaray-López C.O., Chapa-Balcorta C. y Zepeta-Vilchis R.C. (2016) Calcification of the main reef-building coral species on the Pacific coast of southern Mexico. *Cienc Mar.* **42**, 209–225.
- Mejía-Piña K. G., Huerta-Díaz M. A., y González-Yajimovich O. (2016) Calibration of handheld X-ray fluorescence (XRF) equipment for optimum determination of elemental concentrations in sediments samples. *Talanta* **161**, 359-367.
- Mitchellmore C.L., Verde E.A. y Weis V.M. (2007) Uptake and partitioning of copper and cadmium in the coral *Pocillopora damicornis*. *Aquat Toxicol.* **85**, 48–56.

- Moreno A., Belmonte A., Bartolomé M., Sancho C., Oliva B., Stoll H., Edwards L. R., Cheng H., y Hellstrom J. (2013) Formación de espeleotemas en el Noreste Peninsular y su relación con las condiciones climáticas durante los últimos ciclos glaciares. *Cuadernos de Investigación Geográfica* **39**, 25-47.
- Morse J. W. (1994) Interactions of trace metals with authigenic sulfide minerals: implications for their bioavailability. *Mar Chem.* **46**, 1-6.
- Morse J. W., y Luther III G. W. (1999) Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. *Geochim Cosmochim Acta* **63**, 3373-3378.
- Norzagaray-López C.O., Calderon-Aguilera L.E., Hernández-Ayón J.M., Reyes-Bonilla H., Carricart-Ganivet J.P., Cabral-Tena R.A. y Balart E.F. (2015) Low calcification rates and calcium carbonate production in *Porites panamensis* at its northernmost geographic distribution. *Mar Ecol.* **36**, 1244-1255.
- Periasamy A., Chang-Ho K., Yu-Jin S., y Jae-Seong S. (2016) Formations of calcium carbonate minerals by bacteria and its multiple applications. *SpringerPlus* 5-250.
- Petrash D. A., Robbins L. J., Shapiro R. S., Mojzsis S. J., y Konhauser K. O. (2016) Chemical and textural overprinting of ancient stromatolites: Timing processes, and implications for their use as paleoenvironmental proxies. *Precambrian Res.* **278**, 145-160.
- Ranjbar A., Riyahi A., Maisano M., Pereira P. y Cappello T. (2018) First record of bioaccumulation and bioconcentration of metals in Scleractinian corals and their algal symbionts from Kharg and Lark coral reefs (Persian Gulf, Iran). *Sci Total Environ.* **640–641**, 1500–1511.
- Reichelt-Brushett A.J. y McOrist G. (2003) Trace metals in the living and nonliving components of scleractinian corals. *Mar Pollut Bull.* **46**, 1573–1582.
- Rodríguez-Navarro A., Jimenez-Lopez C., Hernandez-Hernandez A., Checa A., y García-Ruiz J. M. (2008) Nanocrystalline structures in calcium carbonate biominerals. *J. of Nanophotonics* **2**, 021935.
- Rubio B., Nombela M. A., y Vilas F. (2000) Heavy metals pollution in the Galician Rías Baixas: new background values for Ría Vigo (NW Spain). *J. Iber. Geol.* **26**, 121-149.
- Saha N., Webb G.E. y Zhao J.X. (2016) Coral skeletal geochemistry as a monitor of inshore water quality. *Sci Total Environ.* **566–567**, 652–684.
- Saha N., Rodriguez-Ramirez A., Nguyen A.D., Clark T.R., Zhao J.X. y Webb G.E. (2018) Seasonal to decadal scale influence of environmental drivers on Ba/Ca and Y/Ca in coral aragonite from the southern Great Barrier Reef. *Sci Total Environ.* **639**, 1099-1109.
- Sancho-Tomás M., Somogyi A., Medjoubi K., Bergamaschi A., Visscher P. T., Van Driessche A. E. S., Gérard E., Farias M. E., Contreras M., y Philippot P. (2018) Distribution, redox state and (bio)geochemical implications of arsenic in present day microbialites of Laguna Brava, Salar Atacama. *Chem Geo.* **490**, 13-21.

- Segovia-Zavala J.A., Delgadillo-Hinojosa F., Lares-Reyes L.M., Huerta-Díaz M.A., Muñoz-Barbosa A., Santamaría del Ángel E., Torres-Delgado E.V. y Sañudo-Wilhelmy S.A. (2011) Vertical distribution of dissolved iron, copper, and cadmium in Ballenas Channel, Gulf of California. *Cienc Mar.* **37**, 457–469.
- Segovia-Zavala J.A., Delgadillo-Hinojosa F., Lares-Reyes M.L., Huerta-Díaz M.A., Muñoz-Barbosa A. y Torres-Delgado E.V. (2009) Atmospheric input and concentration of dissolved iron in the surface layer of the Gulf of California. *Cienc Mar.* **35**, 75–90.
- Sforna M. C., Daye M., Philippot P., Somogyi A., van Zuilen M. A., Medjoubi K., Gérard E., Jamme F., Dupraz C., Braissant O., Glunk C. y Visscher P. T. (2017) Patterns of metal distribution in hypersaline microbialites during early diagenesis: Implications for the fossil record. *Geobiology* **15**, 259-279.
- Slavković L., Škrbić B., Miljević N., Onjia A. (2004) Principal component analysis of trace elements in industrial soils. *Environ. Chem. Lett.* **2**, 105-108.
- Song Y., Yu K., Zhao J., Feng Y., Shi Q., Zhang H., Ayoko G.A. y Frost R.L. (2014) Past 140-year environmental record in the northern South China Sea: Evidence from coral skeletal trace metal variations. *Environ Pollut.* **185**, 97-106.
- Sour-Tovar F., Hagandorn L. W., y Huitrón-Rubio T. (2007) Ediacaran and cambrian index fossils from Sonora, Mexico. *Paleontology* **50**, 169-175.
- Sperling E. A., Halverson G. P., Knoll A. H., Macdonald F. A., y Johnston D. T. (2013) A basin redox transect at the dawn of animal life. *Earth Planet. Sci. Lett.* **371-372**, 143-155.
- Stewart L. H., y Poole F. G. (2002) Inventory of Neoproterozoic and Paleozoic strata in Sonora, Mexico. U.S. *Geological Survey Open-File Report.* **02-97**, 43 pp.
- Suits N. S., y Wilkin R. T. (1998) Pyrite formation in the water column and sediments of a meromictic lake. *Geology* **26**, 1099-1102.
- Sullivan K. A., y Aller R. C. (1996) Diagenetic cycling of arsenic in amazon shelf sediments. *Geochim Cosmochim Acta* **60**, 1465-1477.
- Tribovillard N., Riboulleau A., Lyons T., y Baudin F. (2004) Enhanced trapping of molybdenum by sulfurized organic matter of marine origin as recorded by various Mesozoic formations. *Chem. Geol.* **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. Am. Bull.* **72**, 175-192.
- Valdivieso-Ojeda J. A., Huerta-Díaz M. A. y Delgadillo-Hinojosa F. (2014) High enrichment of molybdenum in hypersaline microbial mats of Guerrero Negro, Baja California Sur, Mexico. *Chem Geol.* **363**, 341-354.
- Van der Weijden C. H. (2002) Pitfalls of normalization of marine geochemical data using a common divisor. *Mar. Geol.* **184**, 167-187.

- Walther B.D., Kingsford M.J. y McCulloch M.T. (2013) Environmental Records from Great Barrier Reef Corals: Inshore versus Offshore Drivers. *PLOS ONE* **8**, e77091.
- Weber R., Cevalloz-Ferriz S., López-Cortés A., Olea-Franco A., y 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. *Revista Univ. Nal. Autón. México, Inst. Geología* **3**, 9-23.
- Weber R., y Cevallos-Ferriz S. (1980) El significado bioestratigráfico de los estromatolitos del Precámbrico sedimentario de la región de Caborca, Sonora. *Rev. Inst. Geol. UNAM.* **4**(2), 97-103.
- Wedepohl K.H. (1971) Environmental influences on the chemical composition of shales and clays. En: (eds. Ahrens L. H., Press F., Runcorn S. K., y Urey H. C.). Pergamon, Oxford, pp. 305–333.
- Wedepohl, K.H. (1991) The composition of the upper Earth's crust and the natural cycles of selected metals. En: *Metals and their Compounds in the Environment* (ed. E. Merian). VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim, pp. 3–17.
- Yao C., Guo E., Liu J., y Li H. (2017) Multiple proxies on the paleoenvironment of the early Cambrian marine black rock series in the Tarim Basin, NW China: molybdenum isotope and trace element evidence. *Int. J. Geosci.* **8**, 965-983.

CAPÍTULO 4. Arsénico en el sistema hipersalino Laguna Ojo de Liebre-Guerrero Negro

4.1 Introducción

La materia orgánica (MO) en los océanos es sintetizada en la zona fótica de la columna de agua que sobreyace a los sedimentos, a los cuales eventualmente llega una fracción de esta MO (Rickard y Luther, 2007; García-Orozco, 2019; Jørgensen et al., 2019), la cual está entre el <0.5% a >10% del peso seco de los sedimentos (Lampit y Antia, 1997; Remeikaitė-Nikienė et al., 2016; Barán et al., 2019). Los sedimentos costeros normalmente se encuentran bajo aguas que generalmente son más productivas que las pelágicas, lo que provoca altas tasas de depositación de MO en los sedimentos, la que se entierra antes de que pueda ser oxidada en la columna de agua (Berner, 1981; Wijsman et al., 2001; Jørgensen et al., 2019). Una vez en los sedimentos, la oxidación de la MO se lleva a cabo a través de una serie de reacciones diagenéticas, algunas de las cuales llevan a la generación de minerales autigénicos (Berner, 1981; 1985) como la pirita (Berner, 1970; 1981; Rickard y Luther, 2007; Ku et al., 2008; Lukawska-Matuszewska et al., 2019; Jørgensen et al., 2019). Estas reacciones diagenéticas están controladas por la cantidad y reactividad de la MO enterrada (Berner 1984, 1985; Rickard y Luther, 2007; Jørgensen et al., 2019), la cual es oxidada en función de la energía libre de Gibbs en el siguiente orden (Tabla 4.1): (1) respiración anaeróbica, (2) desnitrificación, (3) reducción de oxihidróxidos de Mn y de (4) Fe, (5) reducción de sulfato y (6) metanogénesis (Berner 1985; Jørgensen et al., 2019).

Tabla 4.1. Reacciones diagenéticas de sedimentos marinos en función de la energía libre de Gibbs (Jørgensen y Kasten, 2006; Franks y Stolz, 2009; Roberts, 2015).

Proceso de mineralización	Zona	Aceptor de electrones	Producto	Energía libre de Gibbs (kj)
Respiración oxigénica	Óxica	O ₂	CO ₂	-402
Desnitrificación (reducción de nitrato)	Subóxica	NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	-359
Reducción de Mn	Subóxica	MnO ₂	Mn ²⁺	-385
Reducción de Fe	Subóxica	FeOOH	Fe ²⁺	-241
Reducción de sulfato	Anóxica sulfídica	SO ₄ ²⁻	H ₂ S	-43.8
Metanogénesis (oxidación anaeróbica)	Metánica	CO ₂	CH ₄	-19.9

Entre las reacciones diagenéticas, los procesos más importantes para la mineralización de la MO están representados por la reducción de oxihidróxidos de Fe y la reducción de sulfato, en donde el Fe(II) generado por el primer proceso reacciona con el H₂S resultante del segundo para producir sulfuros de Fe, principalmente en forma de pirita (Berner, 1981; Rickard y Luther 2007; Jørgensen et al., 2019). De esta manera, generalmente el principal mineral autigénico que se forma en los sedimentos anóxicos-sulfídicos es la pirita (con metales traza asociados) y, en menor grado los monosulfuros de hierro (e.g., mackinawita, greigita; Berner 1981). Sin embargo, estos monosulfuros son termodinámicamente inestables, por lo que eventualmente son transformados a pirita, que es el sulfuro de Fe termodinámicamente más estable (Berner, 1981). Es importante mencionar que la cantidad de pirita formada en los sedimentos dependerá de tres factores principales que son: (1) cantidad y calidad de materia orgánica lábil o reactiva, (2) disponibilidad de sulfato disuelto, y (3) presencia de hierro reactivo en el sedimento (Berner, 1981; 1985; Ku et al., 2008; Choppala et al., 2017; Jørgensen et al., 2019; Lukawska-Matuszewska et al., 2019). Estos tres factores dependen de las características del ambiente sedimentario, de manera que existen diferencias substanciales en la producción de pirita entre sedimentos de aguas profundas y costeras, así como en sedimentos carbonatados.

Por ejemplo, los sedimentos de zonas profundas se caracterizan por presentar bajas tasas de sedimentación y baja depositación de materia orgánica lábil proveniente de la columna de agua (Lampit y Antia, 1997; Remeikaitė-Nikienė et al., 2016; Barán et al., 2019). En estos ambientes sedimentarios es muy raro que el proceso de reducción de sulfato se presente, por lo que la formación de pirita estará limitada por la disponibilidad de materia orgánica reactiva (Jørgensen et al., 2019). En el caso especial de los sedimentos carbonatados, generalmente someros, pueden afectar la producción de pirita debido a que esta fase mineral diluye al Fe reactivo (Rubio et al., 2000; Huber et al., 2016) y, hasta cierto punto, también pueden neutralizar al H₂S (Choppala et al., 2017). Los ambientes marinos costeros son los que generalmente reúnen las condiciones necesarias para la formación de pirita, ya que en estos ambientes tanto la respiración oxigénica como la reducción de sulfato son las dos vías más importantes para la mineralización de la materia orgánica (Canfield, 1989; Ku et al., 2008; Jørgensen et al., 2019). A causa de las altas tasas de sedimentación (mm a⁻¹ a cm a⁻¹), que típicamente presentan los márgenes continentales, la materia orgánica es enterrada y preservada para otros procesos de mineralización, como la reducción de sulfato. De esta manera, es en los ambientes costeros en donde se llevan a cabo más del 70% de las reacciones de reducción de sulfato que se presentan a nivel global (Jørgensen y Kasten, 2006; Jørgensen et al., 2019). Se ha calculado que aproximadamente el 50% de la materia orgánica que se produce en zonas costeras es oxidada en el interior de los sedimentos (Roychoudhury et al., 2003; Jørgensen et al., 2019). Debido a estos procesos cada año se producen 2.61 x 10⁶ toneladas de pirita en océanos y sedimentos marinos (Kostka y Luther, 1994; Rickard y Luther, 2007). De

manera semejante a lo que sucede en las zonas costeras, la ruta predominante para la mineralización de la materia orgánica en los sedimentos que subyacen aguas hipersalinas es la reducción de sulfato (Luther et al., 1982; Roychoudhury et al., 2003).

En general, en ambientes acuáticos los oxihidróxidos de Fe y Mn son vehículos para el transporte de algunos elementos traza (Gagnon et al., 1997; Emili et al., 2016), como As (Belzile y Tessier, 1990; Thomson et al., 1995), Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, (Tessier et al., 1996), Sb (Belzile et al., 2001) y V (Smrzka et al., 2019) hacia la interfase agua/sedimento (Prieto et al., 2016). Esta interfase generalmente se caracteriza por ser rica en oxígeno, el cual es consumido rápidamente por los procesos de la degradación de la MO, ya que es su principal aceptor de electrones (Canfield y Thamdrup, 2009). Con la disminución en la concentración de O_2 , el ambiente se torna anóxico y los procesos de degradación de MO son sostenidos por el uso de otros agentes oxidantes como los oxihidróxidos de Fe y Mn (Canfield y Thamdrup, 2009). En estas condiciones anóxicas los oxihidróxidos de Mn y Fe se disuelven reductivamente (Canfield y Thamdrup, 2009; Roberts, 2015), liberando en el proceso al agua intersticial Fe, Mn y elementos traza asociados a los oxihidróxidos (Belzile y Tessier, 1990; Oremland et al., 2005; Smrzka et al., 2019). Eventualmente, los oxihidróxidos de Fe y Mn también serán consumidos y los sulfatos continuarán con los procesos de degradación de la MO (Morse et al., 2007; Roberts, 2015). El sulfato disponible bajo las condiciones anóxicas antes descritas será reducido principalmente por bacterias reductoras de azufre y como resultado de estas reacciones metabólicas se produce H_2S (Jørgensen y Postgate, 1982; Kasten y Jørgensen, 2000; Jørgensen et al., 2019). Por su parte, el Fe disuelto puede reaccionar con el H_2S producido por la reducción de sulfato formando sulfuros de Fe, principalmente pirita, la cual puede asociar en su estructura cristalina a elementos traza (Canfield, 1989; Morse, 1994; Morse y Luther, 1999; Lloyd y Oremland, 2006; Roberts, 2015). La capacidad que tiene la pirita para asociarse con elementos traza ha llevado a este mineral a ser considerado como un importante sumidero de metales traza en sedimentos marinos (Huerta-Díaz y Morse, 1992; Nava-López y Huerta-Díaz, 2001; Choppala et al., 2017).

Los elementos traza que se asocian a la pirita provienen de una fracción de los sedimentos operacionalmente definida como reactiva, la cual comprende la suma de concentraciones de elementos traza que incluyen a fases minerales tales como carbonatos, oxihidróxidos de Fe y Mn, monosulfuros de Fe y pirita, entre otros (Huerta-Díaz y Morse, 1990). Aunque otras fases minerales como los aluminosilicatos (minerales de arcilla) contienen elemento traza, estas fases no son reactivas en términos de los procesos de diagénesis temprana (Bruland et al., 1974; Schropp y Windom, 1988; Sander et al., 2015). La concentración del Fe en la fracción reactiva (Reactiva-Fe) que no está en forma de pirita, es considerada como la fuente de Fe disponible para su transformación potencial en pirita,

por lo que es utilizada para calcular el grado de piritización (DOP por sus siglas en inglés, [Berner, 1970](#)) de un sedimento dado. Así como en el caso del Fe reactivo, otros metales traza encontrados en la fracción reactiva (Reactiva-Me) pueden participar activamente durante la formación de pirita y quedar asociados a su estructura. Esta asociación puede calcularse por medio del grado de piritización de metal traza (DTMP, por sus siglas en inglés), desarrollado por [Huerta-Díaz y Morse \(1990\)](#). Las reacciones diagenéticas descritas hasta ahora ([Tabla 4.1](#)) generalmente son comunes en los sedimentos marinos normales ([Morse y Berner, 1995](#)), afectando a las asociaciones químicas y destino de los elementos traza ([Jørgensen y Kasten, 2006](#); [Franks y Stolz, 2009](#); [Roberts, 2015](#)). Sin embargo, en condiciones ambientales extremas estas asociaciones podrían cambiar.

Entre los ambientes extremos de interés para el estudio de los metales traza se encuentran los ambientes hipersalinos, en los cuales algunas de sus variables, como las altas concentraciones de sales ([Lloyd y Oremland, 2006](#); [Prieto et al., 2016](#)), elevadas tasas de evaporación y baja producción de materia orgánica ([Ventosa y Arahál, 2009](#)), pueden cambiar las asociaciones de los metales traza en los sedimentos. Un caso de especial interés es el ambiente hipersalino de las fosas de evaporación de Guerrero Negro (GN), en Baja California Sur (México), en donde los sedimentos tienen la característica de presentar una baja disponibilidad de Fe reactivo y con ello una baja producción de pirita ([Huerta-Díaz et al., 2011; 2012](#); [Valdivieso-Ojeda et al., 2014](#)). Las concentraciones promedio de pirita reportadas para GN están en el intervalo 2.04 ± 0.96 a $4.0 \pm 2.1 \mu\text{mol g}^{-1}$ ([Huerta-Díaz et al., 2011](#) y [2012](#) respectivamente), las cuales son bajas en comparación con otros ambientes hipersalinos (e.g., [Tabla 4.2](#)). Las concentraciones promedio de pirita reportadas para Guerrero Negro se encuentran entre las seis más bajas de 41 registros encontrados en la literatura para diferentes ambientes acuáticos, en donde las concentraciones promedio cubren el rango $(1.22 \pm 0.42) \times 10^{-2} \mu\text{mol g}^{-1}$ para un ambiente de alto Fe con poco ácido sulfhídrico en el Delta del Mississippi, EU. ([Huerta-Díaz y Morse, 1990](#)) a $(7.2 \pm 2.80) \times 10^3 \mu\text{mol g}^{-1}$ para el ambiente de la Ría de Bahía de San Simón, Galicia, España ([Álvarez-Iglesias y Rubio, 2008](#); [Tabla 4.2](#)).

Tabla 4.2. Valores promedio $\pm$ 1 desviación estándar ($Prom \pm DE$) y rangos de concentración de pirita para diferentes ambientes sedimentarios. Se incluye el número de observaciones (n) y tipo y descripción del ambiente. Los casos en los cuales los valores mínimos de concentración se encontraron por debajo del límite de detección se muestran como <LD. Datos tomados de: (1) Morse y Cornwell, 1987; (2) Huerta-Díaz y Morse, 1990; (3) Huerta-Díaz y Morse, 1992; (4) Luther et al., 1992; (5) Kostka y Luther, 1994; (6) Cooper y Morse, 1996; (7) Henneke et al., 1997; (8) Lyons, 1997; (9) Raiswell y Canfield, 1998; (10) Chambers y Fourqurean, 1999; (11) Hurtgen et al., 1999; (12) Saulnier y Mucci, 2000; (13) Carreón-Martínez et al., 2001; (14) Cagatay et al., 2001; (15) Nava-López y Huerta-Díaz, 2001; (16) Wijsman et al., 2001; (17) Ortiz-Zamora et al., 2002; (18) Roychoudhury et al., 2003; (19) Lyons et al., 2003; (20) Álvarez-Iglesias y Rubio, 2008; (21) Álvarez-Iglesias y Rubio, 2009; (22) Huerta-Díaz et al., 2011; (23) Huerta-Díaz et al., 2012; (24) Raven et al., 2016; (25) García-Orozco, 2019; (26) Lukawska-Matuszewska et al., 2019. Nota: nd = no disponible.

Rango ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	$Prom \pm DE$ ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	n	Observaciones
(0.58 - 1.71) $\times 10^{-2}$	(1.22 $\pm$ 0.42) $\times 10^{-2}$	12	Delta del Mississippi, EU. Alto Fe, poco ácido sulfhídrico ⁽²⁾ .
(3.8 - 5.59) $\times 10^{-2}$	(4.78 $\pm$ 0.62) $\times 10^{-2}$	14	Laguna Costera Bahía Baffin, Texas, EU. Poco Fe, H ₂ S disuelto moderado ⁽²⁾ .
0.026 - 7.66	1.61 $\pm$ 0.84	33	Sedimentos profundos, Golfo de México, >1200 m ⁽²⁵⁾ .
0.77 - 4.72	2.04 $\pm$ 0.96	27	Zona hipersalina de Guerrero Negro Baja California México, fosas 4 y 5 ⁽²³⁾ .
1.9 - 5.09	3.07 $\pm$ 0.93	17	Fiordo Saguenay, Canadá. altas concentraciones de Fe, AVS y metales traza ⁽¹²⁾ .
0.89 - 7.94	4.0 $\pm$ 2.1	22	Zona hipersalina de Guerrero Negro Baja California México, fosa 5 ⁽²²⁾ .
2.6 - 18.0	7.6 $\pm$ 4.9	25	Margen continental de la Costa del Pacífico, Baja California., México ⁽¹⁵⁾ .
0.78 - 18.5	7.9 $\pm$ 5.0	25	Cuenca Orca hipersalina, Golfo de México. Cuenca anóxica ⁽³⁾ .
3.0 - 31.2	12.6 $\pm$ 6.8	58	Sistema del delta Atchafalaya y Mississippi, EU ⁽³⁾ .
0.30 - 74.4	12 $\pm$ 18	63	Margen continental, Golfo de México plataforma y pendiente ⁽³⁾ .
0.20 - 97	16 $\pm$ 30	20	Cuenca euxínica de Offatts Bayou, Texas, EU., sulfídica estacionalmente ⁽⁶⁾ .
nd	18.6	nd	Cuenca Orca hipersalina, Golfo de México. Cuenca anóxica ⁽¹⁾ .
0.26 - 262	29 $\pm$ 39	110	Margen continental, Coatzacoalcos Veracruz, Golfo de México ⁽¹⁷⁾ .
nd	40.5	nd	Cuenca anóxica Bahía Skan, Alaska, cuenca anóxica ⁽¹⁾ .
15 - 67.9	43 $\pm$ 12	72	Laguna Costera Bahía Baffin, Texas, EU ⁽³⁾ .

Además de la baja disponibilidad de Fe reactivo, otra característica de Guerrero Negro es la presencia de comunidades microbiológicas conocidas como tapetes microbianos (Holser et al., 1981; Javor y Castenholz, 1981; Jørgensen y des Marais, 1986; Jørgensen et al., 1987). Los tapetes microbianos presentan características (e.g., fotosíntesis oxigénica, reducción de sulfato, diversidad microbiológica y metabólica, Jørgensen y Des Marais, 1986; Canfield y Des Marais, 1991; 1993; Des Marais, 2003; Jørgensen et al., 2009) que promueven la formación de microgradientes para variables como el oxígeno disuelto, H_2S , pH y carbono inorgánico disuelto, entre otros (Revsbech y Ward, 1984; Jørgensen y Des Marais, 1986; Jørgensen y Des Marais, 1990; Canfield y Des Marais, 1991; Epping et al., 1999; Luther et al., 2001; Glazer et al., 2002; Reimer y Huerta-Díaz, 2011; Huerta-Díaz et al., 2012). Además de la formación de microgradientes y la producción constante de materia orgánica por las bacterias fotosintéticas, los tapetes microbianos tienen otras interacciones con elementos traza, como es el aprovechamiento de metales para fines metabólicos y/o procesos de desintoxicación (Rosen et al., 2002; Wolfe-Simón et al., 2011; Sforza et al., 2014; Schaefer 2016). Esta variedad de interacciones hace que los tapetes microbianos sean de especial interés para el estudio de los ciclos del azufre y metales traza, así como en la producción de pirita en ambientes hipersalinos.

Se ha reportado que algunos elementos traza presentan una elevada afinidad por la pirita (e.g., As, Mo y Hg, Huerta-Díaz y Morse, 1992), pero no se ha estudiado este comportamiento en ambientes donde la producción de este mineral está limitada por la disponibilidad de Fe reactivo, como sería el caso de Guerrero Negro. Por ejemplo, para el caso especial de Mo, Valdivieso-Ojeda et al. (2014) encontraron que su concentración promedio en los tapetes microbianos era $0.92 \pm 0.25 \mu\text{mol g}^{-1}$, lo cual representa un enriquecimiento promedio 297 ± 135 veces el valor promedio de la corteza terrestre. Parte de los enriquecimientos de Mo fueron atribuidos a la pirita junto con otras fases minerales (e.g., Huerta-Díaz y Morse, 1992; Huerta-Díaz et al., 2011; 2012; Valdivieso-Ojeda et al., 2014). Los resultados obtenidos por Valdivieso-Ojeda et al. (2014) son relevantes para el estudio de otros elementos traza que también muestran tendencias a asociarse con la pirita. De manera similar al Mo, el As ha sido reportado como un elemento con elevada afinidad por la pirita en sedimentos marinos anóxicos (Belzile y Lebel, 1986; Huerta-Díaz et al., 1992; Savage et al., 2000; Neumann et al., 2013; Sá et al., 2015; Tardani et al., 2017; Saunders et al., 2018). Esta similitud entre ambos elementos podría sugerir que tendrán un comportamiento semejante en los sedimentos de GN; sin embargo, antes de sacar conclusiones apresuradas es conveniente, analizar algunos aspectos relevantes del comportamiento del As en ambientes acuáticos, sedimentos y ambientes hipersalinos.

Se ha reportado que para ambientes acuáticos, especialmente en los hipersalinos, el As puede alcanzar concentraciones tan elevadas como $\sim 0.3 \text{ mM}$ (Mono Lake, California; Dowdle et al., 1996), debido a que en general

en ambientes hipersalinos los sedimentos no actúan como sumideros geoquímicos para As disuelto (Lloyd y Oremland, 2006). Este comportamiento es ocasionado porque el P (en forma de PO_4^{2-}) compite con el As por los sitios activos en los oxihidróxidos de Fe y Mn (Lloyd y Oremland, 2006), lo que ocurre cuando las concentraciones de P disuelto son equimolares a las del As (Prieto et al., 2013), de manera que la incorporación de este último elemento a los sedimentos se ve restringida. Esta competencia entre los dos elementos podría incrementarse y restringir aún más la incorporación y retención de As en los sedimentos si contienen bajas concentraciones de oxihidróxidos de Fe, como es el caso de los sedimentos de GN (Huerta-Díaz et al., 2011; 2012; Valdivieso-Ojeda et al., 2014). La competencia con PO_4^{2-} no es el único factor que puede influenciar la retención de As en los sedimentos, ya que se ha reportado que en presencia de gradientes de pH la solubilidad del As aumenta (Rubinos et al., 2010), lo cual puede afectar su asociación con la pirita (Rubinos et al., 2010; Prieto et al., 2016). Otro factor para considerar en la distribución del As en los sedimentos sería la presencia de tapetes microbianos, ya que la interacción de su población bacteriana con este elemento podría afectar su comportamiento geoquímico (e.g., Oremland et al., 2004; Wolfe-Simon et al., 2011; Lara et al., 2012; Sforza et al., 2014; Sancho-Tomás et al., 2018). Estas interacciones podrían estar representadas por estrategias metabólicas, desarrollo de productos para evitar la toxicidad del As (e.g., Stolz et al., 2006; Ye et al., 2012; Decho y Gutiérrez, 2017), su utilización como aceptor de electrones (Dowdle et al., 1996) y la sustitución estructural de fosfatos por arsenatos en el ADN (Lloyd y Oremland, 2006; Sforza et al., 2014).

Algunas de las características ambientales que afectan al comportamiento del As en los sedimentos y que fueron descritas en los párrafos anteriores (e.g., salinidad, pH, tapetes microbianos, limitación en producción de pirita por disponibilidad de Fe reactivo), pueden encontrarse en el Sistema Hipersalino de Guerrero Negro (SHGN). Al considerar el efecto que tienen estos parámetros en la distribución y concentración del As, cabría esperar que este elemento presente un comportamiento diferente al observado con el Mo en los sedimentos del SHGN (Valdivieso-Ojeda et al., 2014), a pesar de que ambos presentan elevada afinidad por la pirita (Huerta-Díaz y Morse, 1992). Para el caso del área de estudio, se ha reportado que la producción de pirita está limitada por baja disponibilidad Fe reactivo (Huerta-Díaz et al., 2011; 2012; Valdivieso-Ojeda et al., 2014) y que la concentración promedio de PO_4^{2-} para todas las fosas era $3.0 \pm 1.6 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Reimer y Huerta Díaz, 2011). Esta concentración puede ser considerada como baja, ya que Reimer y Huerta Díaz (2011) determinaron que la concentración promedio de este nutriente era la segunda más baja, comparada con la reportada en otros 12 sitios hipersalinos, con rango de concentración entre $3.6 \pm 0.1 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Shark Bay; Atkinson, 1987) hasta $22 \pm 2 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Tomasini Point; Vink et al., 1997). Si se supone que el Fe reactivo está constituido en su mayor parte por oxihidróxidos de Fe, entonces la baja disponibilidad de Fe reactivo que en apariencia sería un factor que aumentaría la competencia de

As con PO_4^{2-} , podría verse moderada por la baja concentración de este ión en la parte superficial del sedimento. Este mecanismo permitirá entonces al Fe reactivo actuar como un vehículo para el transporte de As de la fase óxica a la anóxica del sedimento (Farquhar et al., 2002). Cuando los oxihidróxidos de Fe alcanzan la zona de reducción de Fe, son disueltos reductivamente y liberarán al As asociado a estas fases minerales (Sullivan y Aller, 1996). Es entonces posible que el As muestre concentraciones elevadas en la parte más superficial de los sedimentos en SHGN y las disminuya en la parte anóxica al quedar liberado en el agua intersticial, para que posteriormente quede disponible para asociarse a otras fases minerales, como los sulfuros de Fe (Huerta-Díaz y Morse, 1992; Lemmo et al., 1983).

En el caso del SHGN, además de los microorganismos que median las diferentes reacciones diagenéticas en sus sedimentos, también se encuentran tapetes microbianos bien desarrollados (Holser et al., 1981; Javor y Castenholz, 1981; Jørgensen y Des Marais, 1986; Jørgensen et al., 1987) principalmente en las fosas 4 y 5 (Canfield y Des Marais, 1993; Des Marais, 1995; Huerta-Díaz et al., 2012). Estos tapetes intervienen de manera importante en la distribución de elementos traza a través de sus microgradientes, tanto en el interior del tapete como en el sedimento subyacente (Huerta-Díaz et al., 2012). Algunas de las condiciones particulares de GN, como la hipersalinidad y la limitación por Fe, podrían estar favoreciendo la influencia que los tapetes microbianos tienen sobre el ciclo del Fe, As, y otros elementos traza (Sforza et al., 2004; Kulp et al., 2006). Esta influencia es posible para el caso de SHGN, ya que se ha reportado que en ambientes en donde la disponibilidad de oxidantes como el Fe está limitada, los microorganismos podrían utilizar compuestos de arsénico como donadores o aceptores de electrones mediante rutas metabólicas específicas alternas (Hoeft et al., 2004; Sforza et al., 2014; Kulp et al., 2006). Si en los tapetes microbianos del SHGN los compuestos de arsénico no sólo intervienen en procesos de desintoxicación, sino también en otros procesos metabólicos, se esperaría entonces encontrar altas concentraciones de As en estos tapetes. Estas concentraciones podrían estar asociadas a las fracciones sólidas de sulfuros localizados en la EPS principalmente (Braissant et al., 2007), ya que durante la fase nocturna del ciclo diel de los tapetes microbianos, la zona anóxica-sulfídica podría alcanzar a la columna de agua (Canfield y Des Marais, 1993). Una vez que el H_2S alcanza la columna de agua, el As disuelto podría formar sulfuros discretos o asociarse a los sulfuros de Fe, ya sea en la superficie del tapete o muy cerca de la interface agua/tapete. Estos minerales podrían oxidarse rápidamente en la columna de agua óxica y promover la formación de oxihidróxidos de Fe, contribuyendo de manera adicional al secuestro de As disuelto (Tong et al., 2019). De esta manera, es posible esperar que cantidades mayores de As se incorporen a la fase sólida en las fosas dominadas por tapetes microbianos, que en aquellas en donde estas estructuras se encuentran ausentes. Adicionalmente, esta incorporación se llevará a cabo principalmente a las fases sólidas de azufre reducido (e.g., mackinawita, pirita; Morse y Luther, 1999). Este arsénico

será eventualmente transferido a los sedimentos a través de los procesos de acreción de los tapetes microbianos, lo que implica que su presencia puede ser un factor que promueva la acumulación de As en el sedimento subyacente.

En el presente trabajo, se realizará una evaluación de las concentraciones de As y Fe en las fracciones total, HCl y HNO_3 para tapetes microbianos y sedimentos en las diferentes fosas de evaporación (1 a 6) del SHGN. Estas concentraciones se utilizarán para evaluar el comportamiento de As y Fe en función de la profundidad del sedimento. Adicionalmente, con base en las concentraciones obtenidas en las fracciones HCl y HNO_3 , se calcularán los valores del grado de piritización de metal traza para As (DTMP-As) y de piritización para Fe (DOP). Estos dos parámetros permitirán conocer el grado de asociación del As y del Fe con la pirita diagenética en tapetes microbianos y sedimentos del SHGN. Una vez establecida esta asociación, se podrá analizar si los valores de DTMP-As se encuentran influenciados por la limitación en la producción de pirita reportada para estos sedimentos (Huerta-Díaz et al., 2011; 2012; Valdivieso-Ojeda et al., 2014), si sus grados de asociación pueden llegar a ser tan elevados como los reportados en la literatura para otros ambientes sedimentarios (Huerta-Díaz y Morse, 1992; Cooper y Morse, 1996), y si los valores de DTMP-As se incrementan conforme los valores de DOP aumentan. Finalmente, se calcularán los factores de enriquecimiento de As (FE-As) para evaluar si sus concentraciones están influenciadas por la presencia de tapetes microbianos en las fosas de evaporación del SHGN. Con la información obtenida en el presente trabajo se podrá establecer: (1) la importancia relativa del As en la biogeoquímica de los tapetes microbianos y sedimentos subyacentes; (2) su uso potencial como bioseñal en el registro geológico de nuestro planeta y, posiblemente, de otros planetas; (3) la importancia de los sistemas hipersalinos en el ciclo global del As en el presente y en el pasado geológico; (4) la importancia potencial de la pirita como sumidero de As en este tipo de sistemas.

4.2 Descripción del área de estudio

4.2.1 Laguna Ojo de Liebre

La Laguna Ojo de Liebre ([Figura 4.1](#)) está ubicada al Sureste de la Bahía Sebastián Vizcaíno en la parte central de la Península de Baja California ([Bermúdez-Almada, 2003](#)), entre el macizo cristalino de Baja California y la Sierra de San Andrés ([Ortlieb y Pierre, 1981](#)). Esta laguna se extiende 50 km adentro del Desierto del Vizcaíno, desde la orilla de la Bahía de San Sebastián Vizcaíno hasta el Océano Pacífico ([Holser et al., 1981](#)). Las aguas oceánicas no entran fácilmente en la Laguna Ojo de Liebre, ya que cuenta con una sola entrada delimitada por barras de arena, la cual tiene unos 4 km de ancho y de 9 a 12 m de profundidad ([Holser et al., 1981](#)). Es una laguna costera hipersalina ($S = 40$; [Holser, 1966](#)) y somera, con canales que alcanzan los 20 m de profundidad cerca de la boca y sin desembocaduras de ríos o arroyos. Tiene una profundidad promedio de aproximadamente 15 m y está bordeada por una plataforma somera que está sujeta a la influencia de vientos secos provenientes del noroeste ([Holser, 1966](#)). La temperatura promedio anual de la laguna es de 18 °C con escasa variación ([Ortlieb y Pierre, 1981](#)); sin embargo, lo que provoca la aridez de la zona es su baja precipitación pluvial (30 a 80 mm año⁻¹), elevada tasa evaporación (1,700 mm a⁻¹) e intensos vientos prevalentes del noroeste (20 km h⁻¹) ([Ortlieb y Pierre, 1981](#)). En las salinas y sedimentos circundantes se ha observado saturación de cloruro de sodio, potasio, magnesio y bromuro, indicadores de un alto grado de evaporación ([Holser, 1966](#)). En los márgenes de la laguna se aprecia la presencia de dunas inestables, salitrales, matorral halófilo y marismas ([Bermúdez-Almada, 2003](#)). Se pueden encontrar tapetes de algas intermareales en zonas ligeramente hipersalinas, así como en sus pisos moderadamente hipersalinos ([Holser et al., 1981](#)). También se encuentran tapetes microbianos submareales compuestos principalmente por cianobacterias que crecen en los estanques artificiales manejados por la empresa ESSA ([Des Marais, 1995](#)). Parte del territorio que originalmente eran zonas de llanuras intermareales y de inundación, así como llanuras supralitorales evaporíticas, ha sido transformado en fosas de evaporación y cristalización de salmueras marinas que forman parte de la salina de Guerrero Negro ([Ortlieb y Pierre, 1981](#)).

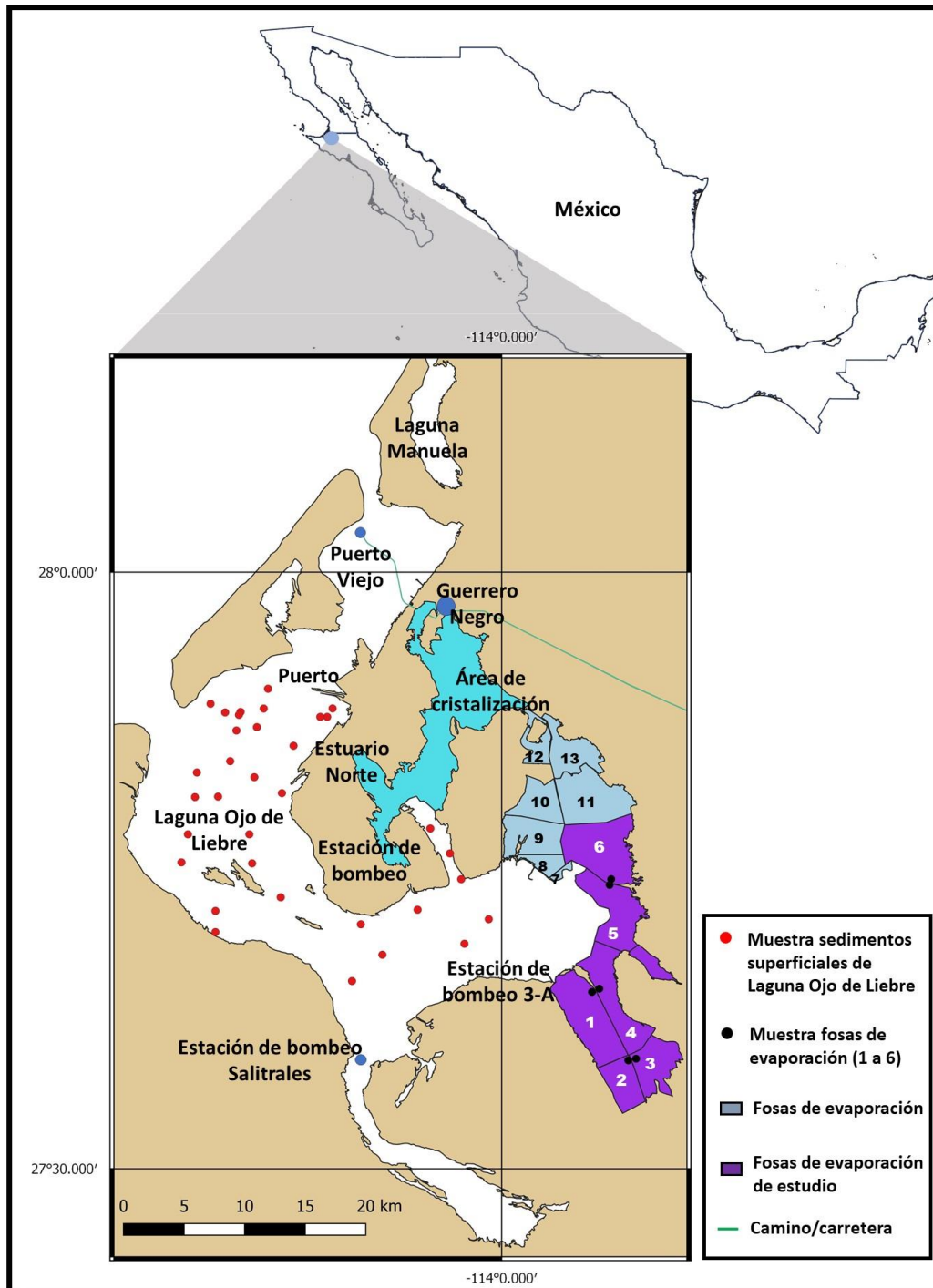


Figura 4.1. Mapa de localización de las fosas de evaporación (1 a 13) en el sistema hipersalino de Guerrero Negro (SHGN) y estaciones de muestreo de sedimentos en la Laguna Ojo de Liebre y en las fosas de evaporación del SHGN.

4.2.2 Guerrero Negro

Guerrero Negro se encuentra localizado en la porción media occidental de la Península de Baja California, a 720 km de la frontera con Estados Unidos y sobre la costa del Pacífico. Forma parte del complejo lagunar Bahía

Vizcaíno, integrado al norte por Laguna Manuela, al centro por Laguna Guerrero Negro y al sur por Laguna Ojo de Liebre. Esta región es el único ecosistema hipersalino mexicano protegido y conservado contra la actividad antropogénica (López-Cortes, 1998). El área de GN se encuentra concesionada a la Compañía Exportadora de Sal S. A. (ESSA), la más grande productora de sal evaporítica en el mundo, con una salina artificial que cubre un área de 300 km² (Dilon et al., 2013). La salina de GN se ha convertido en uno de los laboratorios más importantes para la investigación de ambientes hipersalinos, ya que sus fosas de evaporación comprenden una serie de 13 estanques interconectados por esclusas. Estos estanques o fosas son alimentados por aguas provenientes de la Laguna Ojo de Liebre para ser sometidas a procesos de evaporación y cristalización (López-de los Santos, 2008). Con este proceso las fosas presentan un aumento gradual en su salinidad conforma aumenta el número de fosa (Figura 4.1) la cual ha sido determinada por diferentes autores (Tabla 4.3). Es en los fondos de algunas de las fosas en donde se encuentran los tapetes microbianos de diferentes tamaños y texturas (López-Cortes, 1998), los cuales están dominados por cianobacterias (López-Cortés et al., 2001). Estas comunidades microbianas proliferan principalmente en la fosa 5 (la cual alcanza una salinidad de 105 a 130) y de manera incipiente en las fosas 4 y 6. Los tapetes están presentes todo el año, con un tiempo de formación y crecimiento aproximado de tres meses (López-Cortés, 1998).

Tabla 4.3. Valores de salinidad reportados por diferentes autores para la Laguna Ojo de Liebre (LOL) y seis de las fosas de evaporación de Guerrero Negro.

Autor	LOL	Fosa 1	Fosa 2	Fosa 3	Fosa 4	Fosa 5	Fosa 6
	Salinidad (‰)						
Des Marais (1995)		50	55	60	65	80	100
Reimer y Huerta-Díaz (2001)	47	50	80	80	90	105	115
Shumilin et al. (2002)	38	48	58	70	68	89	113
Valdivieso-Ojeda (2009) y Valdivieso-Ojeda et al. (2014)	47	50	75	86	90	105	120
Valdivieso-Ojeda (2014)	45	52	87	82	82	124	144

4.3 Metodología

4.3.1 Preparación del material

Todo el material de laboratorio utilizado en la recolección y análisis de las muestras fue lavado con jabón libre de fosfatos, enjuagado tres veces con agua destilada y dejado durante 72 h en una solución de HCl al 5%. Finalmente, el material se fue enjuagando con agua desionizada y secado a temperatura ambiente en una campana de flujo laminar.

4.3.2 Obtención de muestras

Las muestras fueron obtenidas de núcleos sedimentarios recolectados en las fosas de evaporación 1 a 6 de Guerrero Negro (septiembre 2007) y de sedimentos superficiales de la Laguna Ojo de Liebre (febrero 24 a marzo 2, 2000). Los núcleos de sedimentos fueron obtenidos mediante buceo, utilizando tubos de plástico de policarbonato de 7.5 cm de diámetro interior y 20 cm de longitud. Los núcleos fueron seccionados cada centímetro utilizando una espátula de plástico y cada sección fue colocada en tubos plásticos de centrífuga de 50 mL los cuales fueron cerrados y sellados con cinta de asilar. Las muestras fueron colocadas en una hielera con hielo y posteriormente transferidas a un congelador, en donde se conservaron a una temperatura de -20 °C hasta su posterior análisis en el laboratorio. Las muestras superficiales de sedimento de la Laguna Ojo de Liebre fueron recolectadas por medio de buceo en profundidades <5 m, o con una draga Van Veen (profundidades >5 m) de la cual se tomaron únicamente los primeros 2 cm de sedimento. Para una descripción completa de las muestras, ver [Macías-Zamora et al. \(2008\)](#). Los valores de salinidad utilizados en este trabajo para las diferentes fosas de evaporación ([Tabla 4.3](#)) serán los reportados por [Reimer y Huerta-Díaz \(2011\)](#).

4.3.3 Extracción de metales totales en sedimentos y tapetes microbianos

El procedimiento para la extracción total de elementos traza se llevó a cabo de acuerdo con el método reportado por [Carignan y Tessier \(1988\)](#). Este método consiste en la digestión ácida de aproximadamente 0.5 g peso seco de sedimento en vasos de precipitado de Teflón® de 150 mL de capacidad, tapados con un vidrio de reloj del mismo material, durante 4 h aproximadamente. Las muestras se pusieron a reflujo durante 30 min en 15 mL de HNO₃ concentrado a 150 °C en una plancha de calentamiento, para posteriormente ser evaporadas a sequedad. Cada muestra se dejó reposar hasta alcanzar la temperatura ambiente (aproximadamente por 30 min). Posteriormente, se agregaron 4.0 mL de HClO₄ y fueron puestas nuevamente en reflujo a 150 °C en una plancha de calentamiento durante 30 minutos. Pasado este tiempo se agregaron 10 mL de HF concentrado y la solución fue

evaporada a sequedad. Una vez enfriada, cada muestra fue redisuelta en HCl al 5% y aforada a un volumen de 25 mL con esta misma solución.

4.3.4 Digestión secuencial de las fracciones operacionalmente definidas como HCl y pirita en sedimentos y tapetes microbianos

Las fracciones operacionalmente definidas como HCl y pirita se obtuvieron a partir de la extracción secuencial de sedimentos desarrollada por [Huerta-Díaz y Morse \(1990\)](#): (1) Fracción HCl. Se colocaron 2.5 g de muestra (peso seco) en un tubo de centrífuga de 50 mL y se digirieron durante 16 h a temperatura ambiente con 20 mL de HCl 1 N. Esta digestión extrae carbonatos, óxidos de Fe y Mn, y monosulfuros de hierro (FeS). Una vez realizada la digestión, se separó el sobrenadante por centrifugación durante 30 min a 5,000 rpm. El residuo de esta digestión se enjuagó dos veces con agua desionizada, centrifugando a 5,000 rpm en cada ocasión para eliminar el sobrenadante. (2) Fracción Silicatos. El residuo de la digestión anterior se digirió dos veces consecutivas durante 1 y 16 h, respectivamente, con HF 10 M a temperatura ambiente. El residuo resultante de esta digestión se lavó dos veces con agua caliente y se centrifugó de la manera descrita para la fracción anterior. El sobrenadante se descartó debido a su poca importancia en los procesos de diagénesis temprana, ya que los metales traza asociados a esta fracción son esencialmente no reactivos hacia la formación de pirita. (3) Fracción HNO₃. Finalmente, el residuo resultante de la digestión anterior se digirió a temperatura ambiente con 10 mL de HNO₃ concentrado durante dos horas. Esta digestión extrae principalmente al mineral pirita, aunque debido al alto contenido de materia orgánica para algunas de las muestras (e.g., tapetes microbianos), no se puede descartar que algunos de los metales traza se encuentren asociados a esta fase sedimentaria ([Huerta-Díaz y Morse, 1990](#)).

Las concentraciones de Fe obtenidas de las fracciones HCl (HCl-Fe) y pirita (HNO₃-Fe) se utilizaron para calcular el grado de piritización (DOP) de las muestras. Este término, introducido por [Berner \(1970\)](#) permite evaluar la proporción del Fe reactivo (Fe-R = Fe-HCl + Fe-HNO₃) que se encuentra en forma de pirita. El DOP se calculó de la siguiente manera ([Berner, 1970](#)):

$$\text{DOP} = \frac{\text{HNO}_3\text{-Fe}}{\text{HNO}_3\text{-Fe} + \text{HCl-Fe}} \times 100. \quad (4.4.1)$$

El concepto de DOP fue extendido a otros metales (Me) por [Huerta-Díaz y Morse \(1992\)](#), quienes introdujeron el concepto de grado de piritización de metal traza (DTMP). Este concepto se utiliza para calcular la cantidad de metal asociado a la fracción reactiva (Reactiva-Me = HCl-Me + HNO₃-Me) que se ha incorporado a la fase pirítica. El DTMP se calcula con la siguiente ecuación ([Huerta-Díaz y Morse, 1992](#)):

$$DTMP = \frac{HNO_3 - Me}{HNO_3 - Me + HCl - Me} \times 100, \quad (4.4.2)$$

en donde los términos Me-HNO₃ y Me-HCl representan las concentraciones de metal traza asociadas a las fracciones pirita y HCl, respectivamente.

4.3.5 Determinación de las concentraciones de metales traza

Las concentraciones totales de los elementos As y Al total asociados a la fase sólida (sedimentos y tapetes) se analizaron en el Centro de Apoyo Científico Tecnológico de Universidad de Santiago, en la ciudad de Lugo (España), entre el 19 de junio y el 1 de agosto del 2017, por espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS cuadrupolar Agilent 7700x). Este equipo fue proporcionado por el Dr. Xosé Luis Otero, de la Universidad de Santiago de Compostela (España). Para verificar la precisión y exactitud de las mediciones, su utilizó el estándar certificado MESS-3, obteniéndose porcentajes de recuperación para As y Fe de 137.4 ± 6.6 ($n = 9$) y 73.4 ± 3.1 ($n = 9$), respectivamente. Los límites de detección para las concentraciones totales de As y Fe, definido como tres veces la desviación estándar del blanco empleado en el procedimiento, fue de 0.47 nmol g^{-1} y 0.76 nmol g^{-1} , respectivamente. Para el caso de las fracciones HCl y pirita, los límites de detección de As y Fe fueron 0.18 nmol g^{-1} y 0.18 nmol g^{-1} (Fracción HCl), respectivamente, y $0.0047 \text{ nmol g}^{-1}$ y $0.025 \text{ nmol g}^{-1}$ (Fracción HNO₃), respectivamente.

Es importante considerar que los niveles de metales totales se pueden encontrar sujetos a variabilidades elevadas debido a diferencias en el tamaño de grano y composición mineralógica de los sedimentos. Esta variación puede ser corregida empleando un agente normalizador (*e.g.*, Al, Li, Sc, Cs, Rb, Y; [Kersten y Smedes, 2002](#)) en donde el Al es el más utilizado ([Morford y Emerson, 1999](#); [Lin et al., 2002](#); [Van Der Weijden, 2002](#)). Este elemento normalmente no es reactivo en ambientes sedimentarios, por lo que sus niveles no cambian significativamente a lo largo de las reacciones geoquímicas involucradas en los procesos de intemperismo y, por lo tanto, presentará una escasa movilidad durante estos procesos en relación con otros elementos más reactivos (móviles). Realizar la normalización con Al 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 en las muestras de sedimentos, tapetes y suelos, se puede comparar la relación obtenida con la razón Me/Al calculada con los valores promedio para Al y metales de rocas sedimentarias arcillosas de la corteza terrestre. De esta manera, el factor de enriquecimiento (FE) puede ser calculado con la ecuación:

$$FE = \frac{\left(\frac{Me}{Al}\right)_{muestra}}{\left(\frac{Me}{Al}\right)_{fondo}} \quad (4.4.3)$$

en donde $(Me/Al)_{muestra}$ y $(Me/Al)_{fondo}$ representan las concentraciones de metales (Me) normalizadas con Al en las muestras y en las correspondientes a valores de fondo, respectivamente. Cabe aclarar que para las razones $(Me/Al)_{fondo}$ se recomienda utilizar las concentraciones de sedimentos cercanos a la zona de estudio; sin embargo, como estos valores no están reportados en la literatura, se utilizaron en su lugar los valores reportados por [Li y Schoonmaker \(2003\)](#) para rocas sedimentarias arcillosas de la corteza terrestre.

4.4 Resultados y discusión

4.4.1 Concentraciones totales de As en tapetes microbianos y sedimentos

Los datos obtenidos para las fosas de evaporación 1 a 6 (F1 a F6) del SHGN muestran concentraciones de As_{tot} en el rango 12 a 398 nmol g⁻¹, mientras que para sedimentos superficiales de la Laguna Ojo de Liebre el rango es de 36 a 88.5 nmol g⁻¹ (Tabla 4.4). La mayor concentración promedio de As_{tot} se detectó en la fosa 5, específicamente en la zona de tapetes microbianos (F5T), con un valor de $(1.4 \pm 1.4) \times 10^2$ nmol g⁻¹ (Tabla 4.4), mientras que el segundo valor promedio más alto para As_{tot} fue 97 ± 19 nmol g⁻¹, el cual también se encontró en muestras de tapetes microbianos, pero de la fosa 4 (F4T; Tabla 4.4). Por otra parte, las menores concentraciones de As_{tot} se detectaron en la zona de sedimentos que subyace a los tapetes microbianos en la fosa 5 (F5S) con un valor de 27 ± 13 nmol g⁻¹ (Tabla 4.4). Finalmente es conveniente mencionar que los valores promedio de As_{tot} de LOL (57 ± 13 nmol g⁻¹) y de las seis fosas de evaporación (57 ± 41 nmol g⁻¹) fueron estadísticamente equivalentes (U de Mann-Whitney= 1656, $n_{F1-F6} = 110$, $n_{LOL} = 35$, $P = 0.215$). Los perfiles del As_{tot} (Figura 4.2) muestran que sus concentraciones disminuyen conforme aumenta la profundidad del sedimento (o tapete microbiano), con las menores concentraciones en la parte más profunda del núcleo, excepto en F1 en donde la tendencia es a incrementar su concentración, al menos hasta los 14 cm de profundidad. La similitud entre los perfiles de As normalizado con Al (Figura 4.2) y los de las concentraciones totales, sugieren que en casi todos los casos (F1, F2, F3, F4 y F5) el comportamiento observado no es una consecuencia de cambios en las tasas de aporte, granulometría o mineralogía de los sedimentos o tapetes. El caso de la fosa 6 podría ser consecuencia de problemas analíticos ocurridos durante la medición del Al.

Tabla 4.4. Promedio (*Prom*) $\pm$ 1 desviación estándar (*DE*), número de muestras (*n*) y rango de concentraciones totales para As en las fosas de evaporación 1 a 6 (F1 a F6) de Guerrero Negro y sedimentos superficiales de Laguna Ojo de Liebre (LOL). Las fosas 4 y 5 contienen tapetes microbianos, por lo que sus concentraciones se presentan de manera separada para tapetes (FT), sedimentos (FS) y la combinación de ambos como núcleo completo (FTS). Finalmente, se presenta el promedio general para todas las fosas (Prom. Fosas).

Núcleo o muestra	<i>Prom</i> $\pm$ <i>DE</i> (nmol g ⁻¹)	<i>n</i>	Rango (nmol g ⁻¹)
F1	78 $\pm$ 24	17	36 - 115
F2	66 $\pm$ 13	17	41 - 85.2
F3	47 $\pm$ 17	23	28 - 84.6
F4T	97 $\pm$ 19	5	68 - 116
F4S	43 $\pm$ 13	13	17 - 60.3
F4TS	58 $\pm$ 29	18	1. - 116
F5T	141 $\pm$ 143	5	67 - 398
F5S	27 $\pm$ 13	12	12 - 59.6
F5TS	60 $\pm$ 91	17	12 - 39.8
F6	39 $\pm$ 14	18	28 - 81.9
LOL	57 $\pm$ 13	35	36 - 88.5
Prom. Fosas	57 $\pm$ 41	110	12 - 398

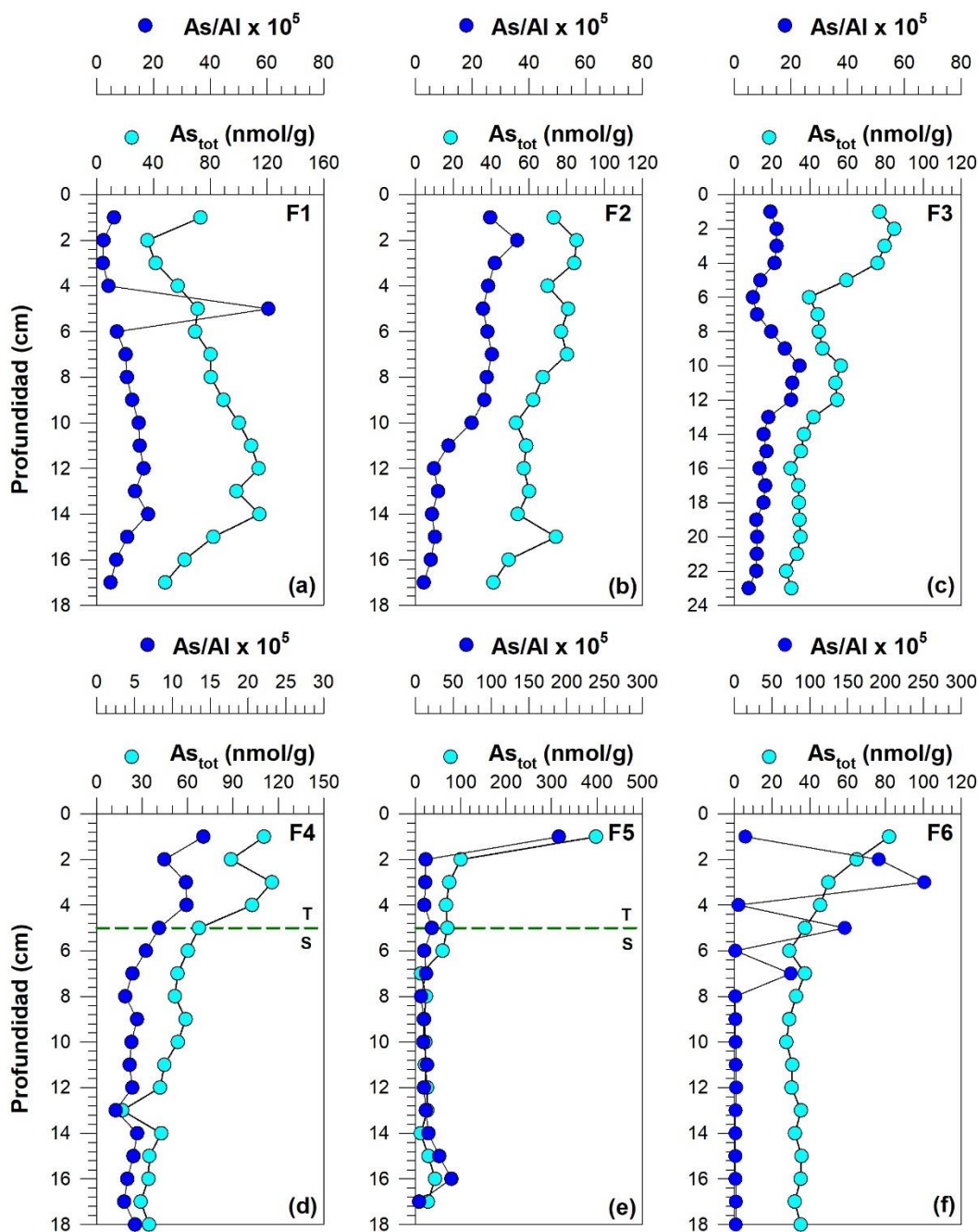


Figura 4.2. Valores de As total y de la razón As/Al en función de la profundidad para las fosas de evaporación 1 a 6 (F1 a F6) de Guerrero Negro. La línea discontinua verde representa la interfase tapete microbiano (T)/sedimento (S).

4.4.2 Factor de enriquecimiento

Los factores de enriquecimiento (FE, en razón molar) se calcularon utilizando dos diferentes valores de fondo, uno utilizando las concentraciones promedio de As y Al reportadas para la corteza terrestre ($^{CT}FE_{As}$), de acuerdo con

los datos reportados por Li y Schoonmaker (2003), y la otra utilizando el promedio de las concentraciones de As_{tot} y Al_{tot} de los sedimentos superficiales de la Laguna Ojo de Liebre ($^{LOL}FE_{As}$). Resultados obtenidos para las seis fosas mostraron que los valores promedio de $^{CT}FE_{As}$ de 3.5 ± 6.9 , con un rango de 0.29-47.2. El valor máximo promedio de $^{CT}FE_{As}$ fue observado en F5 en la zona de tapetes microbianos, con un valor promedio de 9 ± 15 , mientras que el valor más bajo fue para F4 en la zona de sedimentos, con un valor de 0.86 ± 0.18 (Figura 4.3, tabla 4.5). Los resultados obtenidos también muestran que las zonas de tapetes microbianos en las fosas 4 y 5 se encuentran dos a tres veces más enriquecidas (2.07 ± 0.45 y 9 ± 15 , respectivamente) que sus sedimentos subyacentes (0.86 ± 0.18 y 3.1 ± 2.2 , respectivamente) (Tabla 4.5). En general los valores de $^{CT}FE_{As}$ presentan una disminución conforme aumenta la profundidad, este patrón descendente puede verse en F2 a F6 (Figura 4.4b, c, d, e, f), en cuyos perfiles se observa que en las partes superficiales a medias (entre 1 y 16 cm) se encuentran enriquecidas en As ($^{CT}FE_{As} > 1$) y en las partes más profundas se pueden apreciar empobrecimientos ($^{CT}FE_{As} < 1$; Figura 4.4b, f). Para el caso de F1, que no presenta una distribución parecida a la de otras fosas en los primeros centímetros del perfil, puede apreciarse el aumento de sus valores de enriquecimiento desde los 8 cm aproximadamente y hasta los 14 cm, a partir de los cuales, presenta descenso en sus valores de enriquecimiento (Figura 4.4a). Para el caso de los valores de $^{LOL}FE_{As}$ el promedio obtenido para las seis fosas es de 9 ± 18 , con un rango de 0.75 a 122 y, como cabría esperar, los mayores enriquecimientos promedio se presentaron en los tapetes microbianos de F4 y F5 (Figura 4.3, Tabla 4.5).

Los resultados obtenidos con $^{CT}FE_{As}$, y $^{LOL}FE_{As}$ muestran que con ambos casos se presentan enriquecimientos de As en las fosas de evaporación de Guerrero Negro, pero que con $^{CT}FE_{As}$ únicamente el 56% de los factores de enriquecimiento fueron > 1 (Figura 4.3, Tabla 4.5). En contraste, para $^{LOL}FE_{As}$, el 95% de sus valores fueron > 1 , con algunos valores < 1 presentes en la fosa 6. Los valores elevados de $^{LOL}FE_{As}$ son el resultado de la presencia de razones As/Al por debajo del promedio de la corteza terrestre (0.59×10^{-4} ; Li y Schoonmaker, 2003) en todas las muestras superficiales de LOL [$(0.21 \pm 0.36) \times 10^{-4}$], lo que dio como resultado un valor promedio de $^{CT}FE_{As}$ de 0.39 ± 0.11 (Tabla 4.5). Resultados similares fueron obtenidos por Valdivieso-Ojeda et al. (2014) para Mo, quienes reportaron que los sedimentos de LOL estaban empobrecidos en relación con los valores de la corteza terrestre ($^{CT}FE_{Mo} = 0.54 \pm 0.45$), mientras que los obtenidos para las fosas de evaporación fueron siempre > 1 .

Tabla 4.5. Valores promedio ± 1 desviación estándar (*Prom $\pm$ DE*), rango y número de observaciones (*n*) de factores de enriquecimiento para As (FE_{As}) en las seis fosas de evaporación de Guerrero Negro (F1 a F6) y sedimentos superficiales de la Laguna Ojo de Liebre (LOL). Los FE_{As} se calcularon utilizando tanto valores de fondo de la corteza terrestre ($^{CT}FE_{As}$; Li y Schoonmaker, 2003), como la razón As/Al de los sedimentos de LOL ($^{LOL}FE_{As}$). En el caso de las fosas 4 y 5 se separaron los valores en tapetes microbianos (F4T y F5T), sedimentos subyacentes (F4S y F5S), y sedimentos y tapetes microbianos

combinados (F4TS y F5TS). Finalmente, se presenta el promedio general para todas las fosas (Prom. Fosas).

Núcleo o muestra	$^{CT}FE_{As}$ (razón molar)			$^{LOL}FE_{As}$ (razón molar)		
	<i>Prom ± DE</i>	<i>n</i>	Rango	<i>Prom ± DE</i>	<i>n</i>	Rango
F1	2.4±2.5	17	0.42-11.4	6.2±6.5	17	1.1-29.5
F2	3.4±2.0	17	0.55-6.74	8.8±5.1	17	1.4-17.5
F3	2.26±0.90	23	0.96-4.33	5.9±2.3	23	2.5-11.2
F4T	2.07±0.45	5	1.6-2.65	5.4±1.2	5	4.0-6.87
F4S	0.86±0.18	13	0.47-1.22	2.23±0.48	13	1.2-3.17
F4TS	1.20±0.62	18	0.47-2.65	3.1±1.6	18	1.2-6.87
F5T	9±15	5	2.2-35.7	24±38	5	5.7-92.5
F5S	3.1±2.2	12	0.92-8.91	7.9±5.8	12	2.4-23.1
F5TS	4.9±8.1	17	0.92-35.7	13±21	17	2.4-92.5
F6	7±14	18	0.29-47.2	19±37	18	0.75- 122
LOL	0.39±0.11	35	0.22-0.643	----	----	----
Prom. fosas	3.5±6.9	110	0.29-47.2	9±18	110	0.75-122

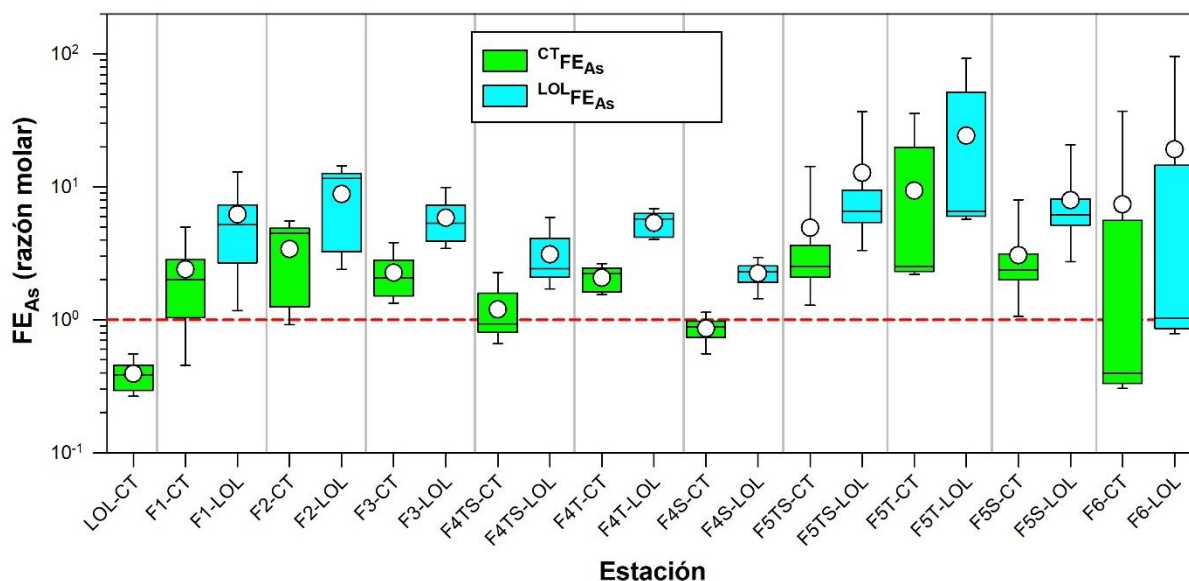


Figura 4.3. Factores de enriquecimiento para As (FE_{As}) en las seis fosas de evaporación de Guerrero Negro (F1 a F6) y sedimentos superficiales de la Laguna Ojo de Liebre (LOL). Los FE_{As} se calcularon utilizando tanto valores de fondo de la corteza terrestre ($^{CT}FE_{As}$; Li y Schoonmaker, 2003), como la razón As/Al de LOL ($^{LOL}FE_{As}$). En el caso de las fosas 4 y 5 se separaron los valores en tapetes microbianos (F4T y F5T), sedimentos subyacentes (F4S y F5S), y sedimentos y tapetes microbianos

combinados (F4TS y F5TS). Los círculos blancos representan los valores promedio de los factores de enriquecimiento de As (FE_{As}).

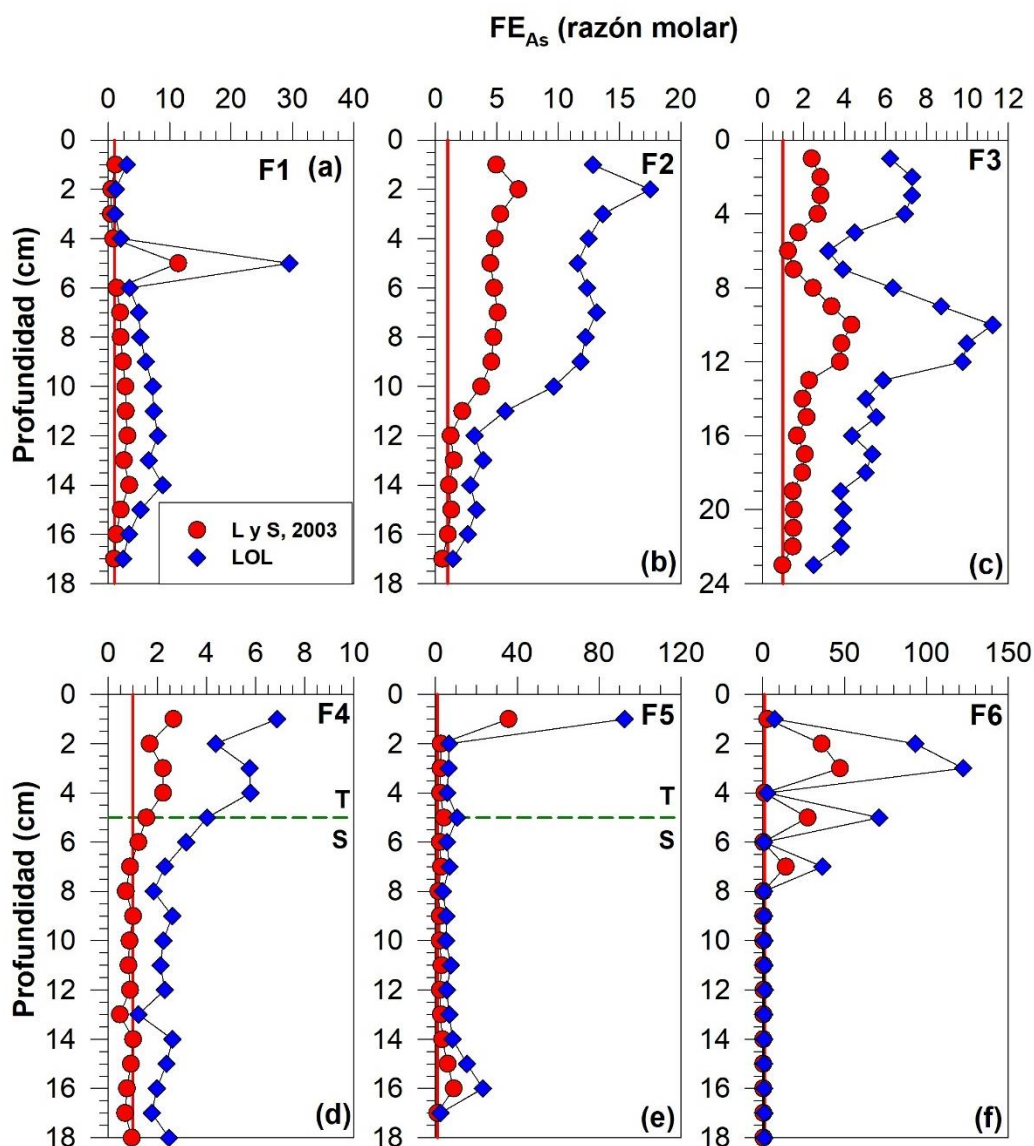


Figura 4.4. Valores de los factores de enriquecimiento de As (FE_{As}) en función de la profundidad para las fosas de evaporación 1 a 6 (F1 a F6) de Guerrero Negro. La línea roja continua corresponde al valor de $FE_{As} = 1$, mientras que la línea discontinua verde representa la interfase tapete microbiano (T)/sedimento (S).

4.4.3 Fracción HCl y HNO_3

La concentración promedio de As, considerando todas las estaciones de las fosas de evaporación, fue mayor en la fracción HCl (HCl-As), con un promedio de $18 \pm 21 \text{ nmol g}^{-1}$ y con rango de 0.64 a 160 nmol g^{-1} , mientras que para la fracción HNO_3 (HNO_3 -As) su concentración promedio fue de $13 \pm 14 \text{ nmol g}^{-1}$, con un intervalo de valores de

0.36 a 75.0 nmol g⁻¹ (Tabla 4.6). Es conveniente aclarar que estos dos promedios fueron significativamente diferentes (U de Mann-Whitney = 4822, n_{HCl} = 110, n_{HNO_3} = 112, P = 0.005). De manera similar a los resultados de las estaciones de las fosas de evaporación, se encontró que en los sedimentos superficiales de la Laguna Ojo de Liebre las mayores concentraciones promedio de As se encontraban en la fracción HCl (32 ± 11 nmol g⁻¹ y rango 15 a 62.3 nmol g⁻¹, Tabla 4.6), mientras que la fracción HNO₃-As presentó un promedio de 7.4 ± 3.3 nmol g⁻¹ (4.3 veces menor que la concentración promedio de HCl-As), con un rango de 15 a 62.3 nmol g⁻¹. Al igual que en el caso de las fosas, la concentración promedio de HCl-As en LOL fue significativamente mayor (U de Mann-Whitney = 1852, n = 35, P = 0.001) que en HNO₃-As. Para la fracción HCl en los núcleos de las fosas de evaporación, la máxima concentración promedio fue encontrada en F6 (33 ± 37 nmol g⁻¹ y rango de 13 a 160 nmol g⁻¹), mientras que el promedio mínimo se detectó en los sedimentos de F4, con un valor de 3.1 ± 2.6 nmol g⁻¹ y rango de 0.67 a 8.06 nmol g⁻¹ (Tabla 4.6; Figura 4.5a). En el caso de la fracción HNO₃, la concentración promedio más elevada que se encontró fue en F4T con 46.0 ± 9.1 nmol g⁻¹ y rango de 38 a 59.4 nmol g⁻¹, mientras que la más baja fue en la fosa 5S con 2.4 ± 3.6 nmol g⁻¹ y rango 0.36 a 13.5 nmol g⁻¹ (Tabla 4.6; Figura 4.5b). Para la fracción reactiva (Reactiva-As), la concentración promedio más alta se registró en F4T (58 ± 14 nmol g⁻¹ y rango de 42 a 78.3 nmol g⁻¹) y la más baja en la misma fosa, pero en la parte correspondiente a sedimentos, con una concentración promedio de 16 ± 11 nmol g⁻¹ e intervalo de 5.4 a 37.3 nmol g⁻¹ (Tabla 4.6; Figura 4.5c). La concentración promedio de HCl-As obtenida en este trabajo (18 ± 14 nmol g⁻¹) fue aproximadamente 2 veces mayor que la reportada para el ambiente hipersalino anóxico de Orca Basin (8.9 ± 6.7 nmol g⁻¹; Huerta-Diaz y Morse, 1992), con valores que generalmente fueron intermedios en relación con las concentraciones reportadas para otros ambientes sedimentarios, representados por deltas, lagunas costeras, rías y márgenes continentales (Tabla 4.7). Para el caso de la fracción HNO₃-As, el valor de la concentración promedio obtenido en el presente trabajo (13 ± 14 nmol g⁻¹) fue la concentración más baja de todos los ambientes sedimentarios reportados en la Tabla 4.7.

Tabla 4.6. Concentraciones promedio ± 1 desviación estándar (*Prom $\pm$ DE*), número de muestras (*n*) y rango de valores para As en las fracciones HCl (HCl-As), HNO₃ (HNO₃-As) y reactiva (Reactiva-As) para los seis núcleos recolectados en las fosas de evaporación de la Salina de Guerrero Negro (F1 a F6) y sedimentos superficiales de la Laguna Ojo de Liebre (LOL). Para F4 y F5 se presentan los valores para tapetes microbianos (T), sedimentos subyacentes (S) y ambos combinados (TS). Finalmente, se muestra el promedio general de las seis fosas (Prom. Fosas).

Núcleo o muestra	HCl-As			HNO ₃ -As			Reactiva-As		
	<i>Prom $\pm$ DE</i> (nmol g ⁻¹)	<i>n</i>	Rango (nmol g ⁻¹)	<i>Prom $\pm$ DE</i> (nmol g ⁻¹)	<i>n</i>	Rango (nmol g ⁻¹)	<i>Prom $\pm$ DE</i> (nmol g ⁻¹)	<i>n</i>	Rango (nmol g ⁻¹)
F1	20 $\pm$ 15	17	3.9 - 50.3	7.7 $\pm$ 3.1	18	2.4 - 12.5	27 $\pm$ 16	18	9.6 - 59.5
F2	17.1 $\pm$ 7.8	18	1.7 - 29.8	5.2 $\pm$ 2.4	16	2.2 - 10.8	21.3 $\pm$ 5.9	16	13 - 33.5
F3	14 $\pm$ 20	24	0.64 - 92.9	20 $\pm$ 15	23	8.1 - 58.4	33 $\pm$ 19	23	17 - 106
F4T	12.2 $\pm$ 5.5	5	4.0 - 18.9	46.0 $\pm$ 9.1	5	38 - 59.4	58 $\pm$ 14	5	42 - 78.3
F4S	3.1 $\pm$ 2.6	13	0.67 - 8.06	12.8 $\pm$ 9.4	13	4.6 - 32.8	16 $\pm$ 11	13	5.4 - 37.3
F4TS	5.6 $\pm$ 5.4	18	0.67 - 18.9	22 $\pm$ 18	18	4.6 - 59.4	28 $\pm$ 23	18	5.4 - 78.3
F5T	23 $\pm$ 28	5	6.8 - 73.1	27 $\pm$ 27	5	13 - 75.0	49 $\pm$ 55	5	21 - 148
F5S	19 $\pm$ 18	12	2.5 - 62.8	2.4 $\pm$ 3.6	12	0.36 - 13.5	22 $\pm$ 19	12	3.2 - 64.7
F5TS	20 $\pm$ 21	17	2.5 - 73.1	10 $\pm$ 18	17	0.36 - 75.0	30 $\pm$ 35	17	3.2 - 148
F6	33 $\pm$ 37	18	13 - 160	9.4 $\pm$ 2.2	18	4.2 - 13.9	42 $\pm$ 36	18	23 - 165
LOL	32 $\pm$ 11	35	15 - 62.3	7.4 $\pm$ 3.3	35	2.4 - 16.4	40 $\pm$ 13	35	20 - 77.8
Prom. Fosas	18 $\pm$ 21	112	0.64 - 160	13 $\pm$ 14	110	0.36 - 75.0	31 $\pm$ 25	110	3.2 - 165

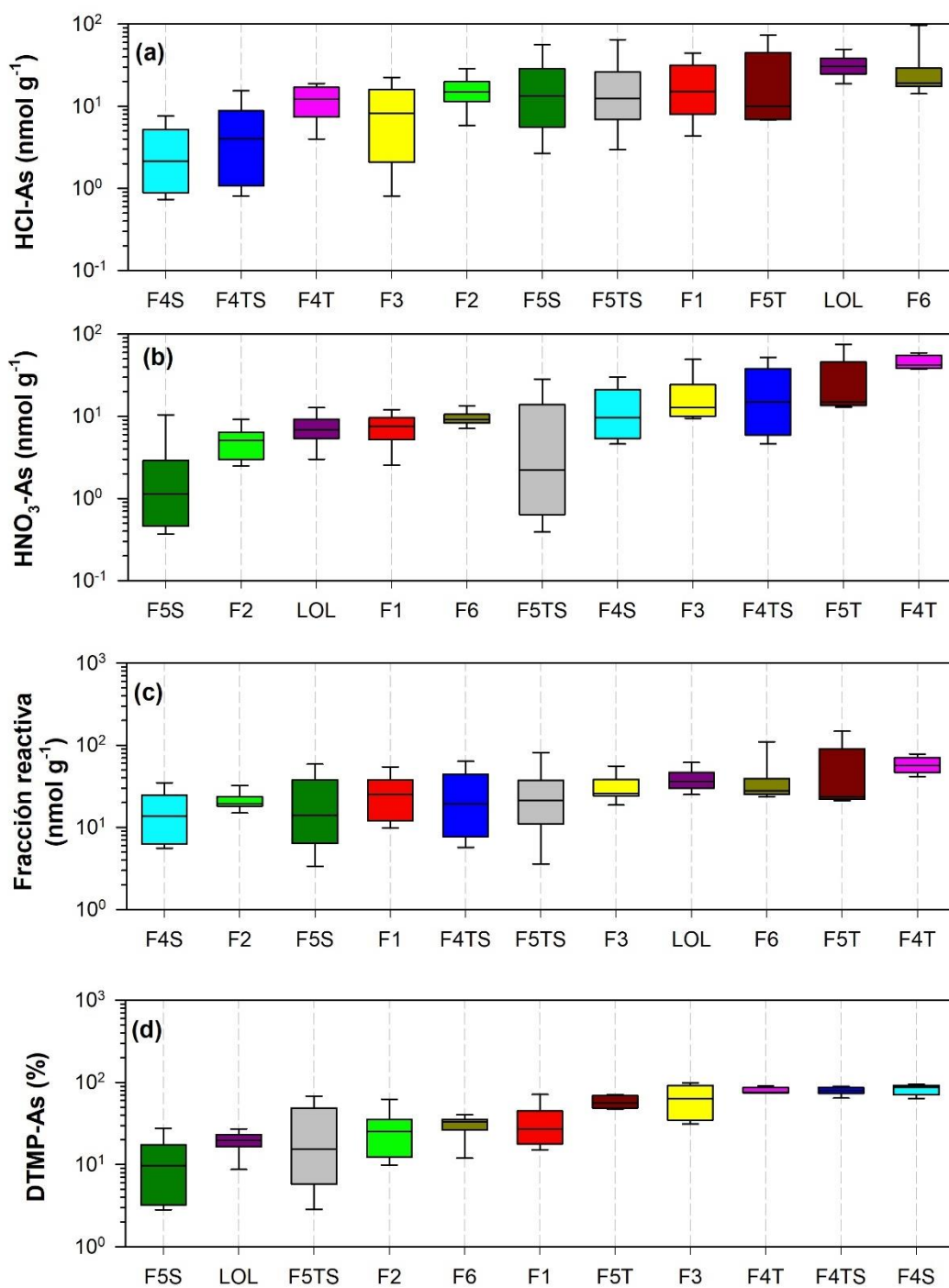


Figura 4.5. Valores correspondientes a las fracciones HCl-As, HNO₃-As y Reactiva-As, así como los grados de piritización de metal traza de As (DTMP-As), arreglados en orden ascendente para las seis fosas de evaporación de Guerrero Negro (F1 a F6) y los sedimentos superficiales de Laguna Ojo de Liebre (LOL). Para F4 y F5 se presentan los valores para tapetes microbianos (F4T y F5T), sedimentos subyacentes (F4S y F5S) y ambos combinados (F4TS y F5TS).

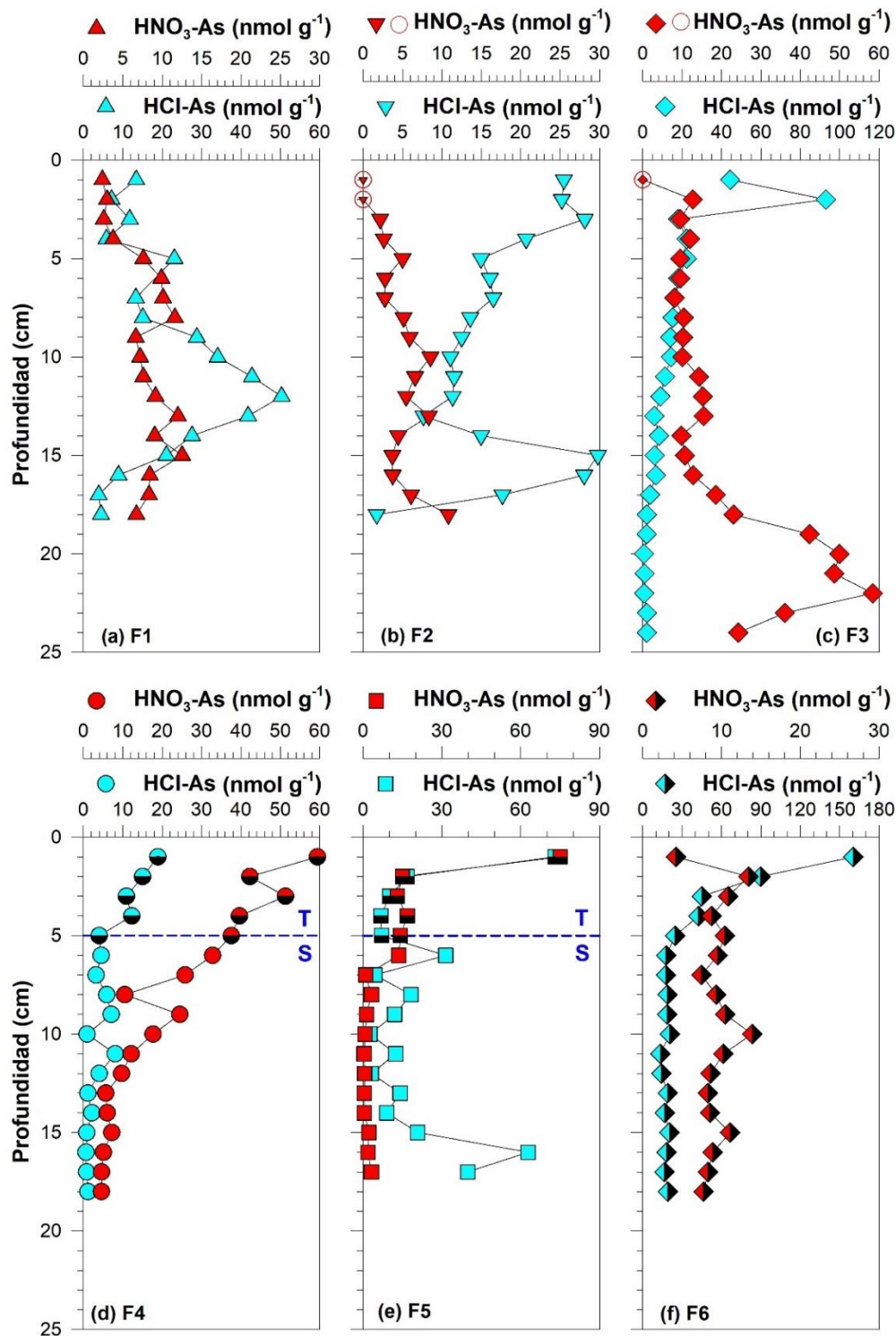


Figura 4.6. Concentración de As en las fracciones HCl (HCl-As) y HNO₃ (HNO₃-As) en función de la profundidad del núcleo para las fosas de evaporación 1 a la 6 (F1 a F6). La línea discontinua azul representa la interfase tapete (T)/sedimento (S). Los símbolos señalados con un círculo rojo representan valores que se encuentran por debajo del límite de detección.

Tabla 4.7. Valores promedio ± 1 desviación estándar (*Prom $\pm$ DE*), rangos y número de observaciones (*n*) para las concentraciones de As en las fracciones HCl (HCl-As) y HNO₃ (HNO₃-As) para diferentes ambientes: (1) este trabajo; (2) cuenca anóxica Orca, Sistema del delta Mississippi-Atchafalaya y Delta del Atchafalaya con elevado contenido de materia orgánica, Baffin Bay, plataforma y pendiente continental, todos en el Golfo de México y Green Canyon ([Huerta-Díaz y Morse, 1992](#)); (3) Fiordo Saguenay, Canadá (altas concentraciones de Fe, AVS y metales traza; [Saulnier y Mucci, 2000](#)); (4) Offatts Bayou, Texas (cuenca euxínica estacionalmente; [Cooper y Morse 1996](#)); (5) Ría Arpusa en Galicia, España ([Otero et al., 2005](#)); (6) y (7) Bahía de San Simón, Rías de Galicia en España ([Álvarez-Iglesias y Rubio, 2008](#) y [2009](#), respectivamente). Los valores por debajo del límite de detección se muestran como <LD. Nota: nd = no disponible.

HCl-As			HNO ₃ -As			Ambiente	Observaciones
Rango (nmol g ⁻¹)	Prom $\pm$ DE (nmol g ⁻¹)	<i>n</i>	Rango (nmol g ⁻¹)	Prom $\pm$ DE (nmol g ⁻¹)	<i>n</i>		
0.64 - 160	18 $\pm$ 21	112	0.36 - 75.0	13 $\pm$ 14	110	Hipersalino	(1)
<5.8 - 22.3	8.9 $\pm$ 6.7	25	2.0 - 56.3	20 $\pm$ 11	25	Hipersalino	(2)
1.6 - 30.8	12.8 $\pm$ 7.4	58	2.0 - 117.8	36 $\pm$ 30	58	Delta	(2)
<5.8 - 14.9	7.0 $\pm$ 4.7	19	6.9 - 38.3	27.6 $\pm$ 8.4	19	Delta	(2)
<5.8 - 27.9	8.4 $\pm$ 6.7	72	8.3 - 89.3	26 $\pm$ 14	72	Laguna costera	(2)
<5.8 - 36.0	4.5 $\pm$ 5.7	63	<4.8 - 76.6	18 $\pm$ 8	63	Margen continental	(2)
(2.9 – 22.1) $\times 10^2$	(11.3 $\pm$ 5.5) $\times 10^3$	21	nd	nd	21	Fiordo	(3)
<5.8 - (83.7) $\times 10^2$	(10.3 $\pm$ 22.9) $\times 10^2$	20	70 - (62.0) $\times 10^3$	(14 $\pm$ 14) $\times 10^3$	20	Euxínico	(4)
2.1 - 63.9	10.8 $\pm$ 15.1	16	7.8 - 182	115 $\pm$ 62	16	Derrame petróleo	(2)
nd	27.8 $\pm$ 12.0	11	nd	163 $\pm$ 61	11	Ría	(5)
(3.4 - 5.90) $\times 10^3$	(4.5 $\pm$ 3.7) $\times 10^3$	64	(3.4 - 5.49) $\times 10^3$	(4.8 $\pm$ 3.9) $\times 10^3$	64	Ría	(6)
(8.6 - 17.4) $\times 10^3$	(12.6 $\pm$ 9.1) $\times 10^3$	64	(3.0 - 13.0) $\times 10^2$	703 $\pm$ 943	64	Ría	(7)

Los perfiles de HCl-As y HNO₃-As para F2, F3 y, hasta cierto punto F6 muestran que cuando las concentraciones de una fracción aumentan, las de la otra disminuyen y viceversa (Figura 4.6a, b, c, f), mientras que en el caso de LOL, F1, F4 y, hasta cierto punto F5 las concentraciones de HNO₃-As generalmente siguen a las de HCl-As (Figura 4.6d, e). Es importante observar que la tendencia especular en los perfiles sugiere la existencia de una transferencia de As de una fracción hacia la otra, mientras que el segundo comportamiento sugiere que cuanto mayor es la concentración en la fracción reactiva, mayor será en la fracción pirítica. El primer comportamiento da como resultado que gradualmente las concentraciones promedio de HNO₃-As se incrementen de LOL (7.4 ± 3.3 nmol g⁻¹) hacia F4 (22 ± 18 nmol g⁻¹), para disminuir posteriormente hasta alcanzar el valor de 9.4 ± 2.2 nmol g⁻¹ en F6 (Figura 4.7b). Este comportamiento se puede observar más claramente si se grafican las concentraciones de HCl-As contra las de HNO₃-As (Figura 4.8), ya que para F2, F3 y, hasta cierto punto F6, conforme las concentraciones de la primera fracción aumentan, las de la segunda disminuyen. De hecho, al menos para el caso de F2 y F3 se encontraron correlaciones ($R = 0.789$ y 0.860 , respectivamente) significativas ($P < 0.001$ y < 0.0001 , respectivamente) entre estas dos fracciones, aunque la regresión para F3 fue logarítmica de la forma: $y = b - m \cdot \ln(x)$ (Figura 4.8, Tabla 4.8). Para el segundo comportamiento, se puede observar que para el caso de LOL, F1, F4 y, hasta cierto punto F5, conforme las concentraciones de HCl-As aumentan, las de HNO₃-As también aumentan (Figura 4.8), con LOL, F4 y F5 (últimos dos únicamente tapetes) mostrando correlaciones ($R = 0.505$, 0.835 y 0.609 , respectivamente) significativas ($P < 0.01$, < 0.001 y < 0.01 , respectivamente).

Tabla 4.8. Análisis de correlación de las concentraciones de la fracción HCl (variable independiente) vs. la fracción HNO₃ (variable dependiente) para As en núcleos de las fosas de evaporación (F1 a F6) de la salina de Guerrero Negro y sedimentos superficiales de la Laguna Ojo de Liebre (LOL). Las regresiones incluyeron únicamente valores arriba del límite de detección de cada elemento. Para F4 y F5 se separaron los valores para tapetes microbianos (F4T y F5T), sedimentos subyacentes (F4S y F5S) y ambos combinados (F4TS y F5TS). Se incluyen los coeficientes de correlación (R), número de observaciones (n), significancia de la correlación (P), pendiente ± 1 error estándar ($m \pm ES$) e intercepto ± 1 error estándar ($b \pm ES$). Para el caso especial de As para F3, la regresión fue de la forma: $y = b - m \cdot \ln(x)$. Nota: ns = no significativo.

Núcleo o muestra	As				
	<i>R</i>	<i>n</i>	<i>P</i>	<i>m</i> ± ES	<i>b</i> ± ES
F1	0.392	17	ns	----	----
F2	0.789	16	<0.001	-0.252±0.052	9.29±0.92
F3	0.860	23	<0.0001	-10.4±1.4	39.9±3.0
F4T	0.700	5	ns	----	----
F4S	0.475	13	ns	----	----
F4TS	0.835	18	<0.001	2.74±0.45	6.6±3.5
F5T	0.988	5	<0.01	0.937±0.085	5.5±2.9
F5S	0.361	12	ns	----	----
F5TS	0.609	17	<0.01	0.53±0.18	-1.2±1.1
F6	0.303	18	ns	----	----
LOL	0.505	35	<0.01	0.149±0.044	2.6±1.5

Es interesante observar que las mayores concentraciones de As se encontraron en la fracción HNO_3 de los tapetes microbianos ($46.0 \pm 9.1 \text{ nmol g}^{-1}$ y $27 \pm 27 \text{ nmol g}^{-1}$, para F4 y F5, respectivamente; [Figura 4.7b](#)). Estos resultados muestran la influencia que tienen estos consorcios de microorganismos para redistribuir al As preferencialmente hacia la fracción HNO_3 ([Figuras 4.5b y 4.7b](#)), especialmente si se considera que la fracción reactiva se mantiene relativamente constante entre LOL y F5 ([Figura 4.7a](#)). El aumento en la fracción reactiva que se observa en F6 ([Figura 4.7a](#)) es posiblemente el resultado de la asociación de As con el sulfato de calcio que comienza a precipitar en esta fosa ([Shumilin et al., 2002](#)). Uno de los mecanismos de incorporación del As a los tapetes microbianos que podría explicar la asociación preferencial hacia la fracción pirita está relacionado con el ciclo diel reportado para tapetes microbianos de SHGN ([Canfield y Des Marais, 1993](#)), como ya fue explicado en la Introducción de este capítulo. Brevemente, en el ciclo diel los procesos fotosintéticos predominan durante las horas de día en los tapetes microbianos, mientras que durante la noche predominan los procesos realizados por bacterias reductoras de sulfato (SRB, por sus siglas en inglés). Estas bacterias se colocan en la superficie del tapete ocasionando que se desarrollen condiciones anóxicas sulfídicas cercanas a la superficie ([Canfield y Des Marais, 1993](#)). La presencia de SRB es la causa de las elevadas tasas de reducción de sulfato registradas para los tapetes microbianos del SHGN ($>34 \mu\text{M min}^{-1}$, [Canfield y Des Marais, 1993](#)) y el consecuente aumento en la concentración de H_2S , la cual puede llegar hasta $250 \mu\text{M}$ ([Jørgensen and Des Marais, 1986](#)). Si bien la elevada concentración de H_2S no implica necesariamente elevada producción de pirita ([Valdivieso-Ojeda et al., 2014](#)) debido a la limitación por Fe reactivo presente en el SHGN ([Huerta-Díaz et al., 2011; 2012; Valdivieso-Ojeda et al., 2014](#)), si puede

favorecer la captura y precipitación del As en forma de sulfuros de arsénico ([Smedley y Kinniburgh, 2002](#)) y, de manera limitada, también asociado a la pirita ([Huerta-Díaz y Morse, 1992](#)). Considerando que la pirita, el realgar y el oropimente (As_4S_4 y As_2S_3 , respectivamente) son insolubles en HCl ([Habashi, 2001](#)), es posible entonces que los procesos del ciclo del As favorezcan la asociación del As con los sulfuros, lo cual podría explicar la abundancia de As en la fracción HNO_3 de los tapetes microbianos.

El valor promedio de Reactiva-Fe para los seis núcleos de las fosas de evaporación (combinando tapetes microbianos y sedimentos) fue de $22 \pm 18 \mu\text{mol g}^{-1}$ ([Tabla 4.9](#)), el cual es similar al de $19 \pm 10 \mu\text{mol g}^{-1}$ reportado por [Huerta-Díaz et al. \(2011\)](#). Este resultado es consistente con la limitación en la formación de pirita por falta de Reactiva-Fe reportada por estos autores. Estos valores representan concentraciones relativamente bajas de Reactiva-Fe con respecto a otros ambientes hipersalinos ([Huerta-Díaz y Morse, 1992](#)), como Baffin Bay ($69 \pm 15 \mu\text{mol g}^{-1}$) y Orca Basin ($163 \pm 28 \mu\text{mol g}^{-1}$). Como se verá en la siguiente sección, los valores obtenidos para HCl-As, HNO_3 -As y Reactiva-As en el SHGN tienen implicaciones importantes para los resultados de los grados de piritización de As.

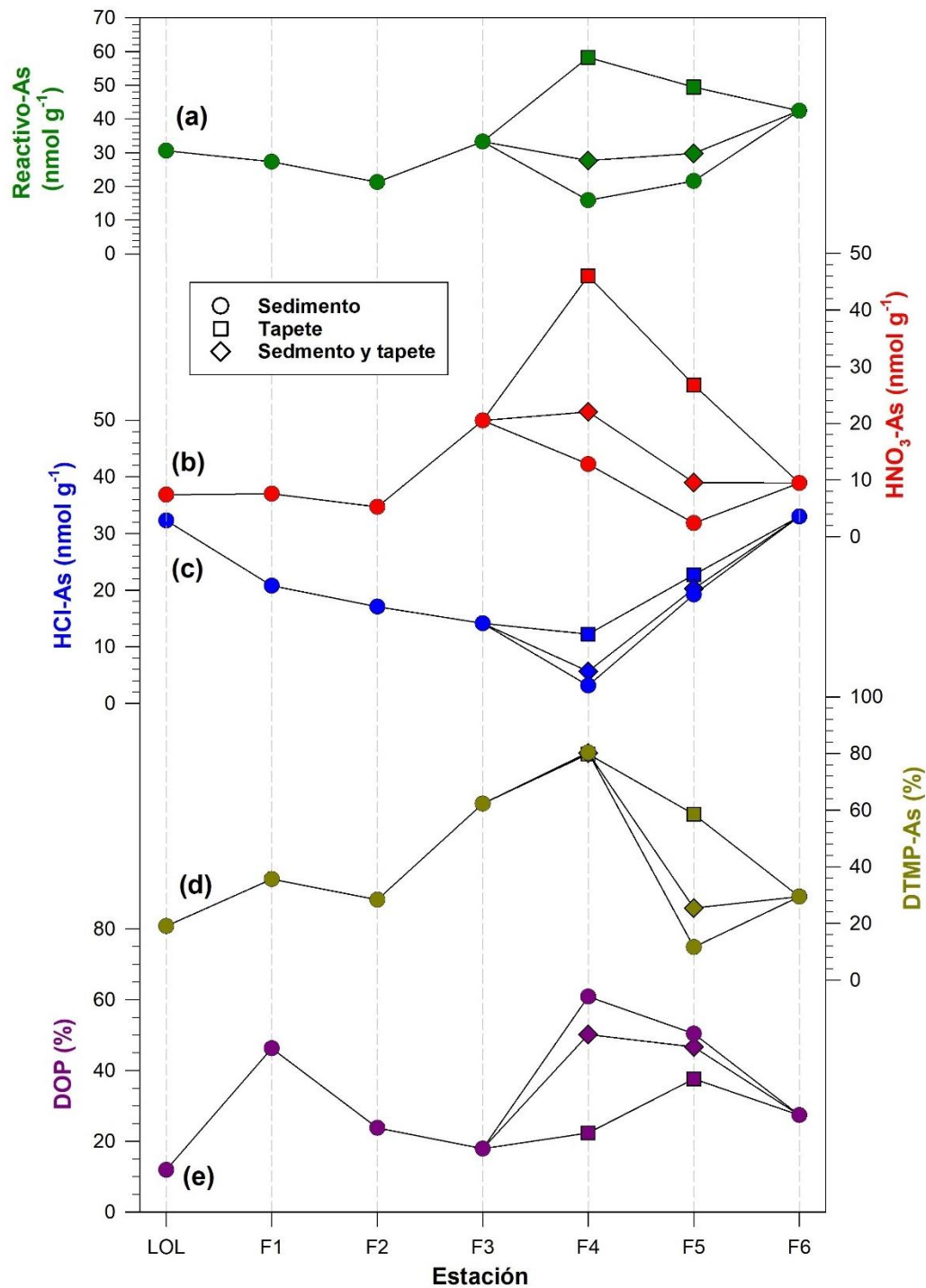


Figura 4.7. Distribución de las concentraciones de As en la Laguna Ojo de Liebre (LOL) y en las fosas de evaporación (F1 a F6) de la Salina de Guerrero Negro para las fracciones (a) Reactiva-As, (b) HNO₃-As y (c) HCl-As, así como para los valores de (d) grado de pirritización de metal traza de As (DTMP-As) y (e) grados de pirritización (DOP).

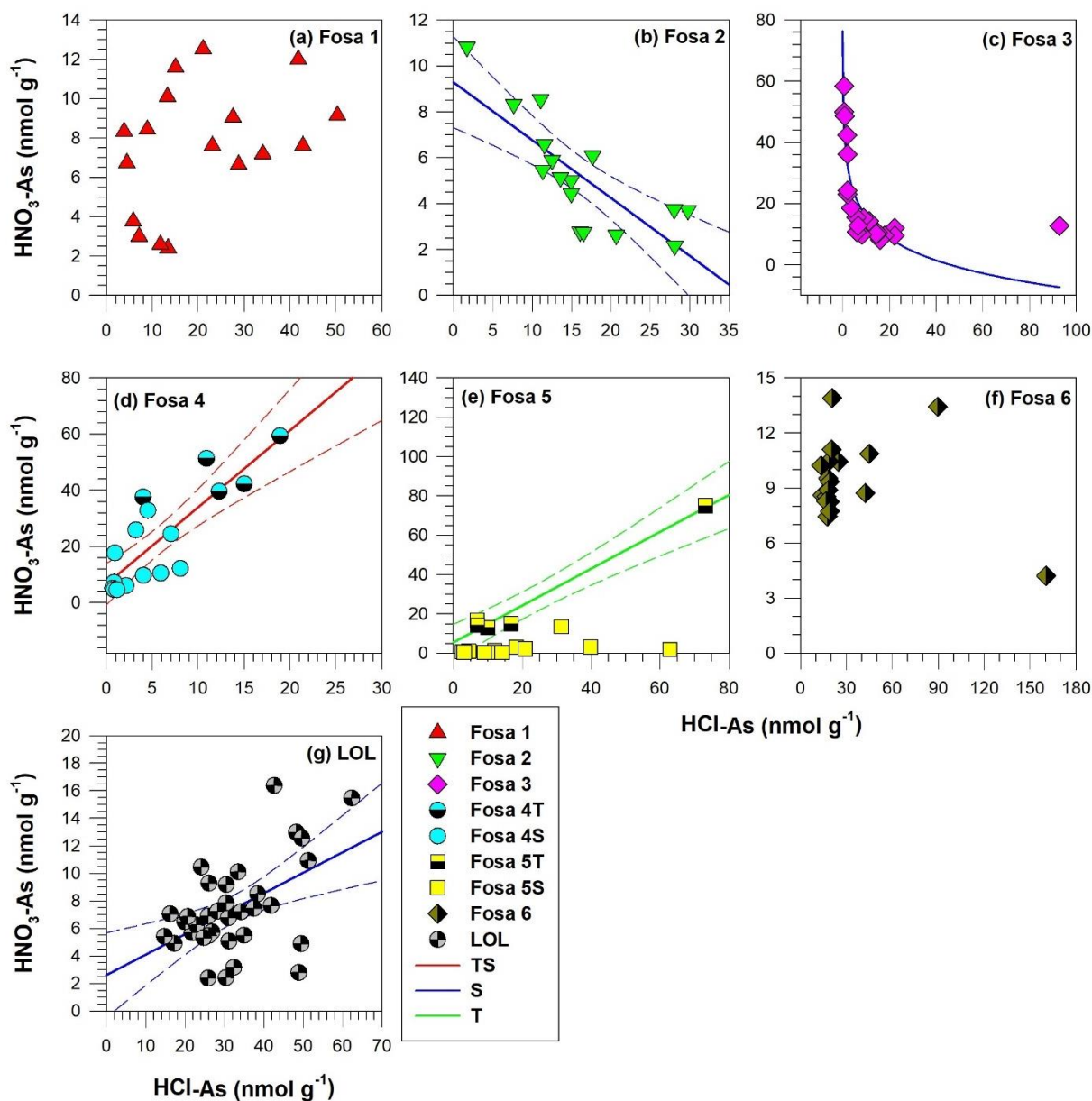


Figura 4.8. Análisis de regresión lineal para las concentraciones de As en las fracciones HCl (HCl-As) y HNO₃ (HNO₃-As) para las fosas de evaporación 1 a 6 y los sedimentos superficiales de la Laguna Ojo de Liebre (LOL). Para las fosas 4 y 5 se separaron los valores para tapetes microbianos (F4T y F5T) y sedimentos subyacentes (F4S y F5S).

Tabla 4.9. Concentraciones promedio ± 1 desviación estándar ($Prom \pm DE$), número de muestras (n) y rango de valores de Fe en las fracciones HCl (HCl-Fe), HNO₃ (HNO₃-Fe) y reactiva (Reactiva-Fe) para los seis núcleos provenientes de las fosas de evaporación de la Salina de Guerrero Negro (F1 a F6) y los sedimentos superficiales de la Laguna Ojo de Liebre (LOL). Para F4 y F5 se separaron los valores para tapetes microbianos (F4T y F5T), sedimentos subyacentes (F4S y F5S) y ambos combinados (F4TS y F5TS). Se incluye el promedio general de todas las fosas (Prom. Fosas).

Núcleo o muestra	HCl-Fe			HNO ₃ -Fe			Reactiva-Fe		
	$Prom \pm DE$ ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	n	Rango ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	$Prom \pm DE$ ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	n	Rango ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	$Prom \pm DE$ ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	n	Rango ($\mu\text{mol g}^{-1}$)
F1	10 $\pm$ 11	18	0.0066 - 33.9	1.5 $\pm$ 1.4	18	0.35 - 5.43	11 $\pm$ 10	18	0.54 - 34.7
F2	10.1 $\pm$ 5.2	18	0.015 - 16.5	1.9 $\pm$ 2.7	16	0.33 - 10.9	12.1 $\pm$ 4.0	16	3.8 - 18.0
F3	43.5 $\pm$ 6.7	24	28 - 54.8	10.1 $\pm$ 8.7	23	3.5 - 34.2	53.5 $\pm$ 7.9	23	34 - 71.5
F4T	23.3 $\pm$ 4.3	5	17 - 28.4	6.6 $\pm$ 1.8	5	5.3 - 9.62	30.0 $\pm$ 4.5	5	23 - 33.7
F4S	10 $\pm$ 12	13	0.00087 - 33.9	4.2 $\pm$ 2.6	13	1.5 - 11.1	14 $\pm$ 14	13	1.5 - 40.1
F4TS	13 $\pm$ 12	18	0.00087 - 33.9	4.9 $\pm$ 2.6	18	1.5 - 11.1	18 $\pm$ 14	18	1.5 - 40.1
F5T	6.0 $\pm$ 3.0	5	1.9 - 10.1	3.2 $\pm$ 1.1	5	1.7 - 4.54	9.2 $\pm$ 3.2	5	6.2 - 14.1
F5S	6.3 $\pm$ 6.7	12	0.090 - 24.1	4.8 $\pm$ 2.6	12	1.5 - 8.92	11.0 $\pm$ 8.4	12	4.1 - 33.1
F5TS	6.2 $\pm$ 3.5	17	0.090 - 24.1	4.3 $\pm$ 2.4	17	1.5 - 8.92	10.5 $\pm$ 7.2	17	4.1 - 33.1
F6	12.8 $\pm$ 3.1	18	6.2 - 19.0	4.7 $\pm$ 1.4	18	2.9 - 8.03	17.5 $\pm$ 3.3	18	10 - 23.6
LOL	19.9 $\pm$ 4.3	35	9.2 - 30.8	2.72 $\pm$ 0.88	35	0.83 - 5.11	22.6 $\pm$ 5.0	35	10 - 35.9
Prom. Fosas	18 $\pm$ 16	113	0.00087 - 54.8	4.9 $\pm$ 5.3	110	0.33 - 34.2	22 $\pm$ 18	110	0.54- 71.5

4.4.4. Grados de piritización y grados de piritización de metales traza

El valor promedio del grado de piritización (DOP) para todas las fosas de evaporación combinadas fue $35\% \pm 32\%$, el cual es similar a los obtenidos por [Huerta-Diaz et al. \(2011\)](#) y [Huerta-Diaz et al. \(2012\)](#), quienes reportaron valores de DOP entre $15.2\% \pm 5.9\%$ y $23.1\% \pm 8.8\%$, respectivamente. Los valores de DOP más elevados se encontraron en los sedimentos de la fosa 4 ([Tabla 4.10](#)), con un valor promedio de $61\% \pm 39\%$, seguido de los sedimentos de F5 la cual presentó un promedio de $50\% \pm 27\%$. Por otro lado, los promedios más bajos de DOP en las fosas de evaporación se encontraron en F3, con un promedio de $18\% \pm 13\%$, y en los sedimentos superficiales de LOL ($11.9\% \pm 2.2\%$). Cuando se comparan estos valores con los reportados para otros ambientes sedimentarios ([Tabla 4.11](#)), el SHGN es uno de los que presentan los valores de DOP más elevados. En este punto es importante tomar en cuenta que, si bien el DOP es una herramienta para conocer la magnitud de la transferencia de Fe reactivo a la fracción piritita ([Boesen y Postma, 1988](#)), este término no toma en cuenta al Fe que se encuentra en forma de sulfuro volátil en ácido (AVS). Esta omisión resulta de la característica de los sulfuros de Fe que componen al AVS, todos los cuales son solubles en HCl ([Boesen y Postma, 1988](#)). En el caso de los sedimentos de Guerrero Negro, se ha reportado que el AVS representa una contribución importante al reservorio de sulfuros de Fe, razón por la cual el DOP generalmente no alcanza valores cercanos a 100% (e.g., este trabajo; [Huerta-Diaz et al., 2011](#)). La distribución vertical de DOP muestra que sus valores generalmente tienden a aumentar conforme la profundidad del núcleo sedimentario se incrementa, lo que indica que el Fe reactivo se está transfiriendo gradualmente hacia la piritita ([Figura 4.9](#)). Es importante observar que los valores de DOP alcanzan valores cercanos al 100% en algunas profundidades del sedimento para F1, F2, F4 y F5 ([Tabla 4.10](#)), resultados que apoyan adicionalmente que la formación de piritita en el SHGN está limitada por la disponibilidad de Fe reactivo.

Tabla 4.10. Valores promedio ± 1 desviación estándar (*Prom $\pm$ DE*), número de muestras (*n*) y rangos de los grados de piritización (DOP) y grados de piritización de As (DTMP-As) para los seis núcleos de las fosas de evaporación 1 a 6 (F1 a F6) de Guerrero Negro, así como de muestras de sedimentos superficiales de la Laguna Ojo de Liebre (LOL). Para F4 y F5 se separaron los valores para tapetes microbianos (F4T y F5T), sedimentos subyacentes (F4S y F5S) y ambos combinados (F4TS y F5TS).

Núcleo o muestra	DOP			DTMP-As		
	<i>Prom $\pm$ DE (%)</i>	<i>n</i>	<i>Rango (%)</i>	<i>Prom $\pm$ DE (%)</i>	<i>n</i>	<i>Rango (%)</i>
F1	46 $\pm$ 46	18	2.09 – 99.8	32 $\pm$ 16	18	15 - 100
F2	24 $\pm$ 37	16	2.86 – 99.6	28 $\pm$ 20	16	7.1 - 86.3
F3	18 $\pm$ 13	23	6.0 – 47.8	62 $\pm$ 27	23	12 - 98.8
F4T	22.3 $\pm$ 5.5	5	16 – 29.8	79.8 $\pm$ 6.8	5	74 - 90.4
F4S	61 $\pm$ 39	13	15 – 100	80 $\pm$ 11	13	60 - 95.0
F4TS	50 $\pm$ 39	18	15 - 100	80.2 $\pm$ 9.5	18	60 - 95.0
F5T	38 $\pm$ 18	5	28 – 70.4	59 $\pm$ 10	5	47 - 71.1
F5S	50 $\pm$ 27	12	22 – 98.8	11.6 $\pm$ 8.6	12	2.8 - 30.1
F5TS	47 $\pm$ 25	17	22 – 98.8	25 $\pm$ 24	17	2.8 - 71.1
F6	27.4 $\pm$ 7.4	18	16 – 38.5	29 $\pm$ 10	18	2.6 - 43.2
Prom. Fosas	35 $\pm$ 22	110	2.1 – 99.9	45 $\pm$ 29	110	2.6 - 100
LOL	11.9 $\pm$ 2.2	35	5.9 – 15.3	19.0 $\pm$ 6.2	35	5.4 - 30.3

Tabla 4.11. Grados de piritización (DOP) promedio ± 1 desviación estándar (*Prom $\pm$ DE*), rangos y número de observaciones (*n*) reportados para diferentes ambientes sedimentarios: (1) este trabajo; (2) fosas 4 y 5 de Guerrero Negro, Baja California Sur, México ([Huerta-Díaz et al., 2012](#)); (3) fosa 5 de Guerrero Negro ([Huerta-Díaz et al., 2011](#)); (4) ambiente hipersalino anóxico de Orca Basin, Delta Mississippi-Atchafalaya Bay, Baffin Bay, plataforma y pendiente continental, y derrame natural de petróleo de Green Canyon, todos en el Golfo de México ([Huerta-Díaz y Morse, 1992](#)); (5) Lago Haringvliet, Holanda ([Canavan et al., 2007](#)); (6) delta del Río Danubio ([Wijsman et al., 2001](#)); (7) Baffin Bay y Laguna Madre, Texas ([Morse et al., 2007](#)); (8) Laguna Ojo de Liebre, Baja California, México ([Valdivieso-Ojeda et al., 2014](#)); (9) Bahía Praslin en Santa Lucía, Antillas Menores ([Ku et al., 2008](#)); (10) Bahía Kau, Indonesia ([Middelburg, 1991](#)); (11) Puerto de Ensenada, Baja California, México ([Carreón-Martínez et al., 2001](#)); (12) Sedimentos disaeróbicos de origen continental ([Raiswell y Canfield, 1998](#)); (13) costas del Pacífico de Baja California, México ([Nava-López y Huerta-Díaz, 2001](#)); (14) Coatzacoalcos, Veracruz, Golfo de México ([Ortiz-Zamora et al., 2002](#)); (15) Atlántico Norte Occidental ([Cagatay et al., 2001](#)); (16) sedimentos profundos (>1200 m) del Golfo de México ([García-Orozco, 2019](#)); (17) Gdansk Deep (profundidad máxima de 118 m), Mar Báltico Meridional ([Lukawska-Matuszewska et al., 2019](#)); (18) Fiordo

Saguenay, Canadá (Saulnier y Mucci, 2000); (19) Effingham Inlet en Isla Vancouver, Canadá (Lyons, 1997); (20) cuenca sulfídica de Offatts Bayou, Texas (Cooper y Morse 1996); (21) Cuenca Cariaco, plataforma continental de Venezuela (Lyons et al., 2003); (22) Rías de Vigo y Arousa, Galicia, España (Otero et al., 2005); (23) y (24) Bahía de San Simón, Rías de Galicia, España (Álvarez-Iglesias y Rubio, 2008 y Álvarez-Iglesias y Rubio, 2009, respectivamente). Nota: nd = no disponible.

Rango (%)	Prom $\pm$ DE (%)	n	Ambiente	Referencia
2.09 – 99.8	46 $\pm$ 46	18	Hipersalino	(1)
3.9 - 26.4	15.2 $\pm$ 5.9	27	Hipersalino	(2)
12 - 50	23.1 $\pm$ 8.8	22	Hipersalino	(3)
0.78 - 11.6	4.9 $\pm$ 3.0	25	Hipersalino	(4)
nd	17.0 $\pm$ 7.0	nd	Lacustre	(5)
3.0 - 22.3	10.0 $\pm$ 4.9	58	Delta	(4)
nd	9 $\pm$ 10	nd	Delta	(6)
12 - 83.4	31 $\pm$ 20	19	Delta	(4)
27 - 82.3	63 $\pm$ 13	72	Laguna costera	(4)
nd	31 $\pm$ 4	nd	Laguna costera	(7)
8 - 74	19 $\pm$ 17	20	Laguna costera	(8)
20 - 55	nd	nd	Bahía	(9)
nd	22.0 $\pm$ 3.0	nd	Bahía	(10)
0.48 - 28.7	10.3 $\pm$ 7.6	43	Puerto	(11)
0.0 - 100	nd	nd	Margen continental	(12)

En el caso de los grados de piritización de metal traza para As (DTMP-As), se encontró que los valores más elevados en el SHGN están en F4, específicamente en los tapetes microbianos (79.8% $\pm$ 6.8%), así como en la parte correspondiente a los sedimentos de esta misma fosa (80% $\pm$ 11%) (Tabla 4.10). También se detectaron valores elevados en F3 (62% $\pm$ 27%) y en el tapete microbiano de F5 (59% $\pm$ 10%). Los valores para el resto de las fosas son <35%, con los valores más bajos de DTMP-As en los sedimentos de F5 y LOL, en donde se obtuvieron valores promedios de 11.6% $\pm$ 8.6% y 19.0% $\pm$ 6.2%, respectivamente (Tabla 4.10). El DTMP-As promedio obtenido para los valores combinados de F1 a F6 (45% $\pm$ 29%) es bajo en comparación con los ambientes hipersalinos de Orca Basin y Baffin Bay (Huerta-Díaz y Morse, 1992), con valores reportados de 70% $\pm$ 20% y 75% $\pm$ 18%, respectivamente (Tabla 4.12). De hecho, el valor promedio obtenido para el SHGN es bajo en relación con otros ambientes sedimentarios del Golfo de México (e.g., 70% $\pm$ 20% Orca Basin; 81% $\pm$ 81% Atchafalaya Bay; 75% $\pm$ 18% Baffin Bay, Huerta-Díaz y Morse, 1992) (Tabla 4.12). Los perfiles de DTMP-As para F1, F2, F3 y F6 aumentaron sus valores conforme la profundidad del sedimento se incrementó (Figura 4.9a, b, c, f), mientras que en el caso de F4 y F5 sus

valores disminuyeron con la profundidad ([Figura 4.9d, e](#)). Estos resultados muestran que, de manera similar al DOP, también en algunos casos existe una transferencia de la fracción HCl de As hacia la fracción HNO₃.

Tabla 4.12. Grado de piritización de As (DTMP-As) promedio ± 1 desviación estándar (*Prom $\pm$ DE*), rangos y número de observaciones (*n*) reportados para diferentes ambientes sedimentarios: (1) este trabajo; (2) Orca Basin, Delta del Mississippi-Atchafalaya Bay, Bahía Baffin, plataforma y pendiente continental, y derrame natural de petróleo de Green Canyon, todos en el Golfo de México ([Huerta-Díaz y Morse, 1992](#)); (3) Offatts Bayou, Texas ([Cooper y Morse 1996](#)). Nota: nd = no disponible.

Rango (%)	<i>Prom $\pm$ DE</i> (%)	<i>n</i>	Ambiente	Referencia
15 - 100	32 $\pm$ 16	18	Hipersalino	(1)
39 - 100	70 $\pm$ 20	25	Hipersalino	(2)
13 - 97.2	65 $\pm$ 23	58	Delta	(2)
65 - 100	81 $\pm$ 81	19	Delta	(2)
27 - 100	75 $\pm$ 18	72	Laguna costera	(2)
0 - 100	65 $\pm$ 35	63	Margen continental	(2)
26 - 100	87 $\pm$ 23	20	Euxínico	(3)
11 - 98.8	85 $\pm$ 23	16	Derrame	(2)

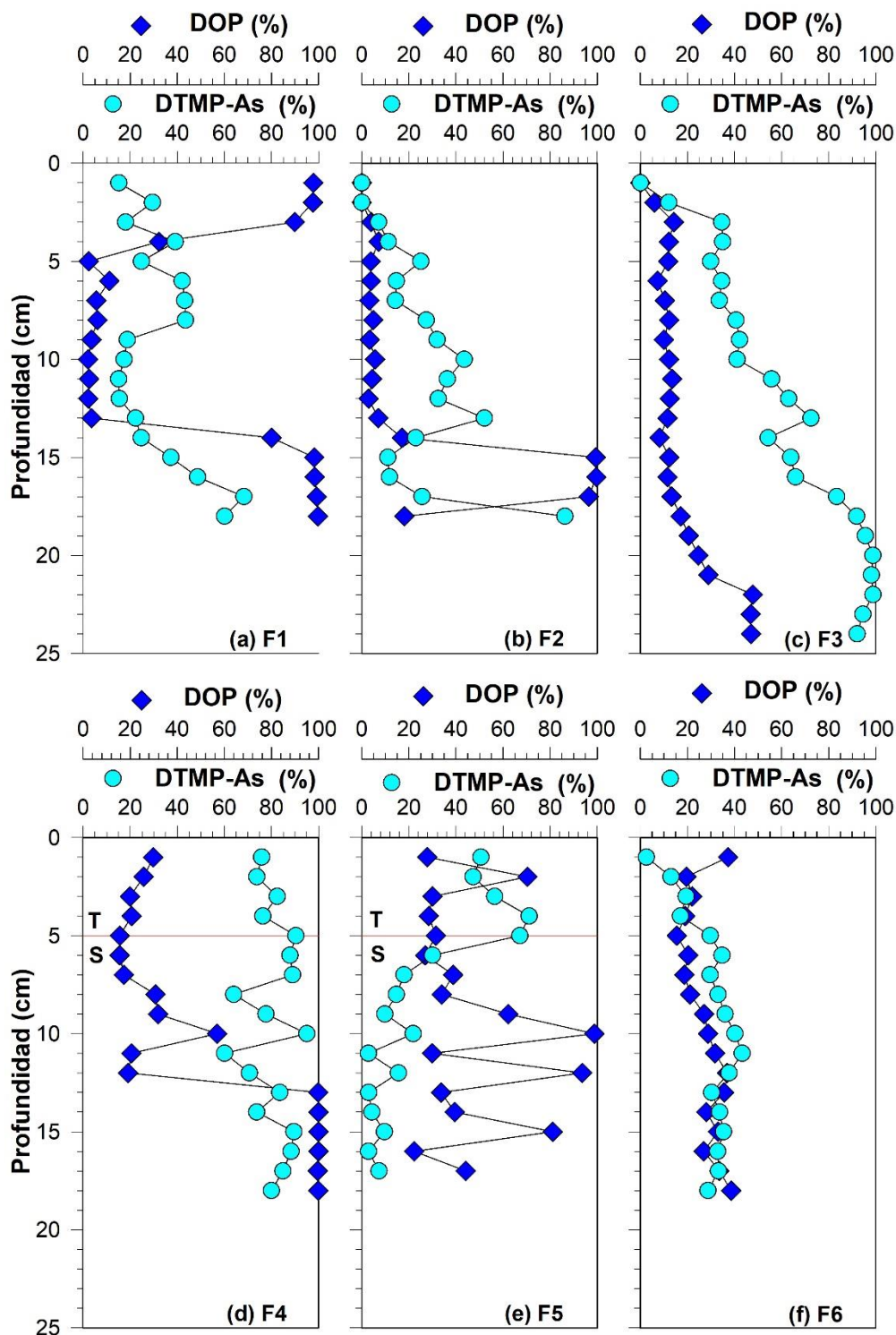


Figura 4.9. Valores de grados de piritización (DOP) y de grados de piritización de As (DTMP-As) en función de la profundidad para las fosas 1 a 6 (F1 a F6). La línea continua roja representa la interfase tapete (T)-sedimento (S).

Análisis de regresiones lineales aplicados a las fosas de evaporación (F1-F6), a los sedimentos de LOL y a los valores promedio de todos los datos combinados no mostraron un patrón consistente en los resultados (Figura 4.10): para F1, F2, F5 y F6 los valores de DTMP-As no mostraron correlación alguna con el DOP (Figuras 4.10a, b, e, f; Tabla 4.13), en el caso de F3 (y hasta cierto punto, F4) los valores de DTMP-As se incrementaron de manera prácticamente exponencial ($R = 0.714$, $P < 0.001$; Figura 4.10c; Tabla 4.13), alcanzando valores muy cercanos al 100% a valores de DOP <50% (Figura 4.10c, d); finalmente, los DTMP-As de LOL se incrementaron de manera lineal conforme sus valores de DOP aumentaron ($R = 0.396$, $P < 0.05$; Figura 4.10g; Tabla 4.13). En términos generales (Figura 4.10h), la distribución de la mayoría de los datos mostró un comportamiento similar al reportado por Huerta-Díaz y Morse (1992) para DTMP-As, quienes encontraron que el DTMP-As presentaba valores elevados aún a porcentajes de DOP bajos, lo cual se interpretó como una transferencia activa de As hacia la fracción pirita en prácticamente todos los ambientes sedimentarios estudiados. Este comportamiento es consistente con la elevada afinidad del As con la pirita reportada previamente (e.g., Belzile y Lebel, 1986; Huerta-Díaz et al., 1992; Savage et al., 2000; Neumann et al., 2013; Sá et al., 2015; Tardani et al., 2017; Saunders et al., 2018). Sin embargo, como consecuencia de la falta de consistencia en el comportamiento de DTMP-As vs. DOP en las fosas y LOL, tampoco se observó tendencia alguna en el comportamiento de los valores promedio de DTMP-As vs. DOP (Figura 4.10i). Este comportamiento pudiera ser ocasionado por la presencia de sulfuros de As como realgar (As_4S_4) y oropimente (As_2S_3), los cuales también son insolubles en HCl (e.g., Habashi, 2001; Huang y Kretzschmar, 2010), pero no se encuentran asociados a la pirita. Estos sulfuros de As podrían estar presentes en el SHGN ya que se ha reportado que su precipitación se presenta bajo condiciones en donde imperan altas concentraciones de H_2S en los sedimentos (e.g., Ghosh y Yuan, 1987; Smedley y Kinniburgh, 1988), como sería el caso de la zona anóxica sulfídica de los sedimentos y tapetes microbianos del SHGN. La asociación del As con especies de sulfuros diferentes a la pirita fue anteriormente reportada por Sforza et al. (2014), quienes analizaron estromatolitos precámbricos de Tumbiana, al oeste de Australia. En estos estromatolitos de 2.7 Ma de edad, desarrollados en un ambiente pobremente oxigenado y con saturación de sales, se encontraron estructuras globulares ricas en As (Sforza et al., 2014), abundancia que fue atribuida a la presencia de sulfuros de Fe y As (Sforza et al., 2014). Estas estructuras podrían entonces explicar la falta de asociación entre DOP y DTMP-As encontrada en las muestras del SHGN, al menos para el caso de las fosas con presencia de consorcios microbianos.

Tabla 4.13. Análisis de regresión lineal de los valores de DOP (variable independiente) vs. DTMP-As (variable dependiente) de muestras de las fosas de evaporación (F1 a F6) de la salina de Guerrero Negro y sedimentos superficiales de la Laguna Ojo de Liebre (LOL). Las regresiones incluyeron únicamente valores arriba del límite de detección para As y Fe. En el caso particular de F4 y F5, los valores de estas fosas se separaron en tapetes microbianos (F4T y F5T), sedimentos (F4S y F5S) y ambos combinados (F4TS

y F5TS). Se incluyen los coeficientes de correlación (R), número de muestras (n), significancia de la correlación (P), pendiente ± 1 error estándar ($m \pm DE$) e intercepto ± 1 error estándar ($b \pm DE$).

Núcleo o muestra	Parámetro				
	R	n	P	$m \pm DE$	$b \pm DE$
F1	0.420	17	ns	0.15 $\pm$ 0.084	24.6 $\pm$ 5.5
F2	0.241	16	ns	-0.13 $\pm$ 0.14	31.4 $\pm$ 6.0
F3	0.714	23	<0.001	1.54 $\pm$ 0.33	34.7 $\pm$ 7.2
F4T	0.819	5	ns	-1.00 $\pm$ 0.41	102.2 $\pm$ 9.3
F4S	0.347	13	ns	0.094 $\pm$ 0.077	74.6 $\pm$ 5.5
F4TS	0.278	18	ns	1.09 $\pm$ 0.94	-37 $\pm$ 76
F5T	0.586	5	ns	-0.33 $\pm$ 0.26	71 $\pm$ 11
F5S	0.277	12	ns	0.089 $\pm$ 0.098	7.1 $\pm$ 5.5
F5TS	0.197	17	ns	-0.21 $\pm$ 0.26	51.9 $\pm$ 9.1
F6	0.127	18	ns	0.17 $\pm$ 0.34	25 $\pm$ 10
LOL	0.396	35	<0.05	1.11 $\pm$ 0.45	5.8 $\pm$ 5.4

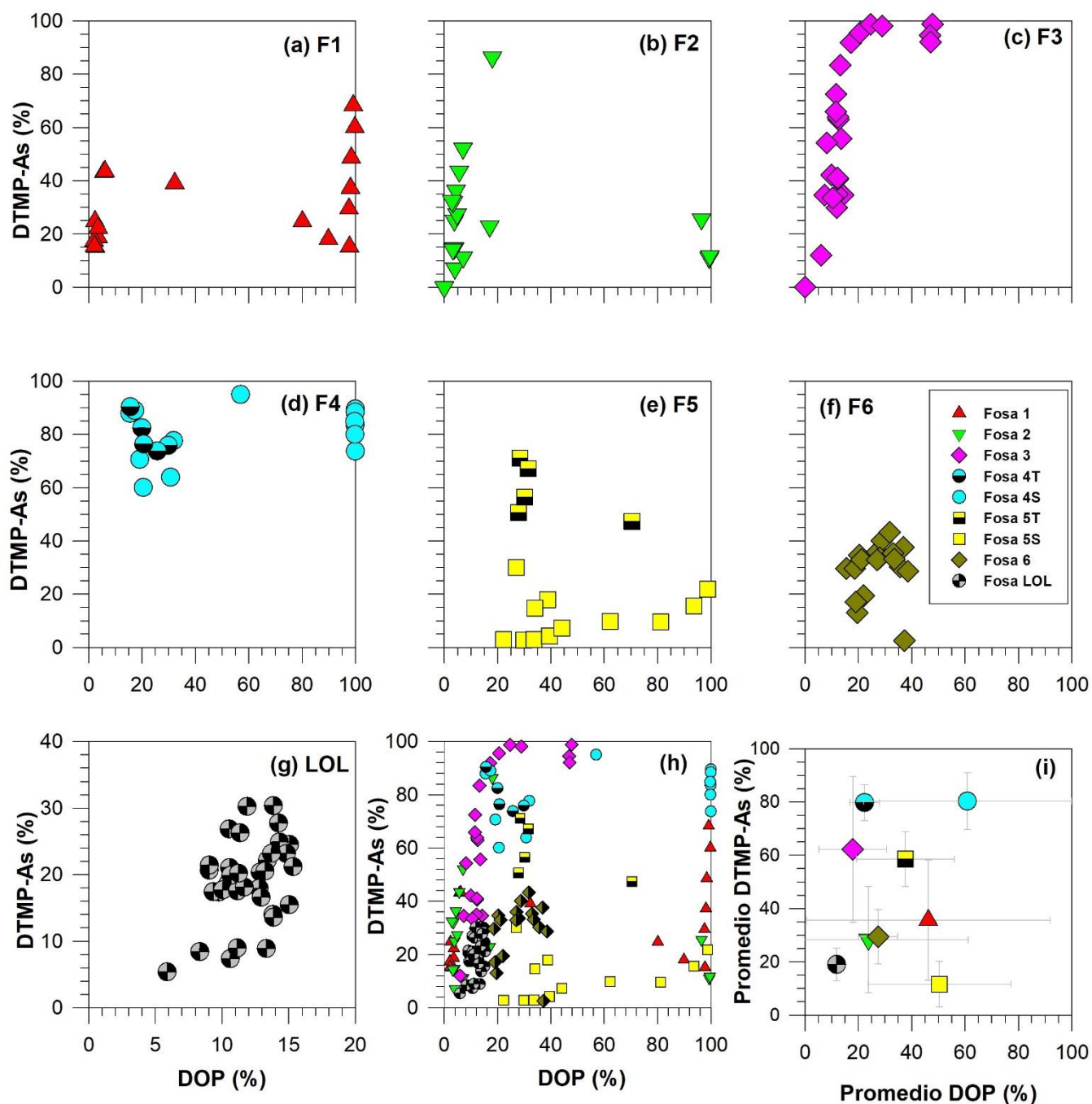


Figura 4.10. Valores de DOP vs. DTMP-As para las seis fosas de evaporación (F1 a F6), los sedimentos superficiales de la Laguna Ojo de Liebre, todos los valores anteriores combinados, y sus promedios. Nótese que para F4 y F5 se separaron los valores en tapetes microbianos (F4T y F5T) y sedimentos (F4S y F5S).

El comportamiento del As en el área de estudio en general es consistente con lo que se ha reportado para este elemento en sedimentos marinos (Huerta-Díaz y Morse, 1992). Sin embargo, la asociación del As con la pirita se podría ver comprometida en los sedimentos del SHGN debido a su hipersalinidad, a la presencia de tapetes

microbianos en algunas de sus fosas de evaporación (Oremland et al., 2004; Lloyd y Oremland, 2006; Wolfe-Simon et al., 2011; Lara et al., 2012; Sforza et al., 2014; Sancho-Tomás et al., 2018), y a la presencia de otros factores como competencia con PO_4^{2-} , gradientes de pH y aumento de la temperatura (Lloyd y Oremland, 2006; Rubinos et al., 2010; Prieto et al., 2016). Estos factores podrían entonces favorecer la precipitación del As en forma de sulfuros discretos (e.g., As_4S_4 y As_2S_3).

4.5 Conclusiones

Tanto el As total como sus factores de enriquecimiento disminuyeron conforme la profundidad del sedimento (o tapete) se incrementaba, posiblemente como consecuencia del aumento en su solubilidad promovida por factores tales como alta salinidad, temperatura y gradientes intensos de pH. Para las fosas con presencia de tapetes microbianos (F4 y F5), la disminución de los enriquecimientos y presencia de empobrecimientos de As en las zonas profundas de los sedimentos sugieren que este elemento es retenido en los tapetes microbianos, disminuyendo el aporte de As hacia los sedimentos subyacentes.

Los resultados de las fracciones HCl, HNO_3 y reactiva sugieren que el As se asocia preferentemente a la pirita y, en general, a los sulfuros, en donde la presencia de tapetes microbianos representa un factor importante en este proceso. En los sedimentos sin tapetes microbianos, el comportamiento de las fracciones HCl-As y HNO_3 -As mostró la existencia de una transferencia activa de As entre ellas, aunque en los tapetes microbianos no se aprecia la presencia de este proceso. Es posible que los tapetes microbianos promuevan la redistribución de As a través de procesos nocturnos del ciclo diel, ya que en la fase nocturna de este ciclo la zona anóxica sulfídica puede alcanzar la superficie del tapete, promoviendo en el proceso la precipitación del As tanto asociado a la pirita, como asociado a otros sulfuros de Fe (e.g., AVS) y As (e.g., As_4S_4 y As_2S_3). De esta manera, los tapetes microbianos posiblemente influyen de manera importante en las concentraciones de As, redistribuyéndolo preferentemente hacia la pirita y, tal vez, a otras especies de sulfuro de As.

En general, la distribución de los valores de DTMP-As en función de los de DOP muestra porcentajes altos de DTMP-As aún a bajos valores de DOP, comportamiento consistente con el reportado por Huerta-Díaz y Morse (1992), el cual puede ser interpretado como una transferencia eficiente de As hacia la pirita. La ausencia de tendencias claras en el comportamiento de DTMP-As en función del DOP para cada una de las fosas de evaporación consideradas (F1 a F6) podría ser el resultado de la asociación del As a otros minerales diferentes a la pirita que también son insolubles en HCl (e.g., Habashi, 2001; Huang y Kretzschmar, 2010). La presencia de estructuras

globulares ricas en As atribuidas a la presencia de sulfuros de Fe y As en estromatolitos antiguos (2.7 Ma de edad; Sforza et al., 2014), tiende a apoyar esta hipótesis.

Referencias

- Álvarez-Iglesias P. y Rubio B. (2008) The degree of trace metal pyritization in subtidal sediments of a mariculture area: Application to assessment of toxic risk. *Mar. Pollut. Bull.* **56**, 973-983.
- Álvarez-Iglesias P. y Rubio B. (2009) Redox status and heavy metal risk in intertidal sediments in NW Spain as inferred from the degrees of pyritization of iron and trace elements. *Mar. Pollut. Bull.* **58**, 542-551.
- Atkinson, M.J. (1987) Low phosphorus sediments in a hypersaline marine bay. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* **24**, 335–347.
- Barán A., Mierzwa-Hersztek M., Gondek K., Tarnawki M., Szara M., Gorczyca O. y Koniarz T. (2019) The influence of the quantity and quality of sediment organic matter on the potential mobility and toxicity of trace elements in bottom sediment. *Environ. Geochem. Health* **41**, 2893-2910.
- Belzile N. y Lebel J. (1986) Capture of arsenic by pyrite in near-shore marine sediments. *Chem. Geol.* **54**, 279-281.
- 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.
- Belzile N. y Tessier A. (1990) Interactions between arsenic and iron oxyhydroxides in lacustrine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 103-109.
- Belzile N., Chen Y. W. y Wang Z. (2001) Oxidation of antimony (III) by amorphous iron and manganese oxyhydroxides. *Chem. Geol.* **174**, 379-387.
- Bermúdez-Almada B. (2003) Ficha Informativa Humedales Ramsar. Reserva de la Biósfera El Vizcaíno. Comisión Nacional de Áreas Naturales Protegidas CONANP.
- Berner R. A. (1970) Sedimentary pyrite formation. *Amer. J. Sci.* **268**, 1-23.
- Berner R. A. (1981) A new geochemical classification of sedimentary environments. *J. Sed. Petrol.* **51**(2), 359-365.
- Berner R. A. (1984) Sedimentary pyrite formation: An update*. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **48**, 605-615.
- Berner R. A. (1985) Sulphate reduction, organic matter decomposition and pyrite formation. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **315**, 25-38.
- Boesen C. y Postma D. (1988) Pyrite formation in anoxic environments of the Baltic. *Am. J. Sci.* **288**, 575-603.

- Braissant O., Decho A. W., Dupraz C., Glunk C., Przekop K. M. y Visscher P. T. (2007) Exopolymeric substances of sulfate-reducing bacteria: interactions with calcium at alkaline pH and implication for formation of carbonate minerals. *Geobiology* **5**, 401-411.
- Bruland K. W., Bertine K., Koide M. y Goldberg E. D. (1974) History of metal pollution in southern California coastal zone. *Environ. Sci. Tech.* **8**(5), 425-432.
- Cagatay M. N., Borowski W. S. y Ternois Y. G. (2001) Factors affecting the diagenesis of Quaternary sediments ODP Leg 172 sites in western North Atlantic: evidence from pore water and sediment geochemistry. *Chem. Geol.* **175**, 467-484.
- Canavan R. W., Van Cappellen P., Zwolsman J. J. G., van den Berg G. A. y Slomp C. P. (2007) Geochemistry of trace metals in a fresh water sediment: Field results and diagenetic modeling. *Sci Total Environ.* **381**, 263-279.
- Canfield D. E. (1989) Reactive iron in marine sediments. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **53**, 619-32.
- Canfield D.E. y Des Marais D. J. (1991) Aerobic sulfate reduction in microbial mats. *Science* **251**, 1471-1473.
- Canfield D. E. y Des Marais D. J. (1993) Biogeochemical cycles of carbon, sulfur, and free oxygen in a microbial mat. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 3971-3998.
- Canfield D. E. y Thamdrup B. (2009) Towards a consistent classification scheme for geochemical environments, or, why we wish the term “suboxic” would go away. *Geobiology* **7**, 385-392.
- Carignan R. y Tessier A. (1988) The co-diagenesis of sulfur and iron in acid lake sediments of southwestern Quebec. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 1179-1188.
- Carreón-Martínez L. B., Huerta-Díaz M. A., Nava-López A. y Siqueiros-Valencia A. (2001) Mercury and silver concentrations in sediments from the Port Ensenada, Baja California, Mexico. *Mar. Pollut. Bull.* **42**, 415-418.
- Chambers R. M. y Fourqurean J. W. (1999) Relationship of sedimentary sulfur, iron and phosphorus cycling to water quality in Florida Bay: How seagrass die-offs contribute to algal blooms. CESI Research Project 97-12. Everglades National Park, Florida., Homestead Fl. Pp. 1-44.
- Choppala G., Bush R., Moon E., Ward N., Wang Z., Bolan N. y Sullivan L. (2017) Oxidative transformation of iron monosulfides and pyrite in estuarine sediments: Implications for trace metals mobilization. *J. Environ. Manage.* **186**, 158-166.
- Cooper D. C. y Morse J. W. (1996) The chemistry of Offatts bayou Texas: A seasonally highly sulfidic basin. *Estuaries* **19**, 595-611.
- Decho A. y Gutierrez T. (2017) Microbial extracellular polymeric substances (EPSs) in oceans systems. *Front. Microbiol.* **8**, 1-28.
- Des Marais D.J. (1995) The Biogeochemistry of hypersaline microbial mats. In: *Advances in Microbial Ecology*, Volume 14, edited by J. Gwynfryn Jones. Plenum Press, New York, 251-274.

- Des Marais D. (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.
- Dilon J. G., Carlin M., Gutiérrez A., Nguyen V. y McLain N. (2013) Patterns for microbial along a salinity gradient in the Guerrero Negro saltern, Baja California Sur, México. *Front. Microbiol.* **4**, 1-13.
- Dowdle P. R., Laverman A. M. y Oremland R. S. (1996) Bacterial dissimilatory reduction of arsenic(V) to arsenic (III) in anoxic sediments. *Appl. Environ. Microbiol.* **62**, 1664-1669.
- Emili A., Acquavita A., Covelli S., Spada L., Di Leo A., Giandomenico S. y Cardellicchio N. (2016) Mobility of heavy metals from polluted sediments of a semi-enclosed basin: in situ benthic chamber experiments in Taranto's Mar Piccolo (Ionian Sea, Southern Italy). *Environ. Sci. Pollut. Res.* **23**, 12582-12595.
- Epping E.H.G., Khalili A. y Thar R. (1999) Photosynthesis and the dynamics of oxygen consumption in a microbial mat as calculated from transient oxygen microprofiles. *Limnol. Oceanogr.* **44**, 1936-1948.
- Farquhar M. L., Charnock J. M., Livens F. R. y Vaughan D. J. (2002). Mechanisms of arsenic uptake from aqueous solution by interaction with goethite, lepidocrocite, Mackinawite and pyrite: An X-ray absorption spectroscopy study. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 1757-1762.
- Franks J., Stolz J. F. (2009) Flat laminates microbial mat communities. *Earth Sci Rev.* **96**, 163-172.
- Gagnon C., Pelletier E. y Mucci A. (1997) Behaviour of anthropogenic mercury in coastal marine sediments. *Mar. Chem.* **59**, 159-176.
- García-Orozco J. (2019) Hierro reactivo en sedimentos profundos (>1200 m) del Golfo de México: influencia de procesos físicos y biogeoquímicos. Tesis de Maestría, Universidad Autónoma de Baja California, 64 p.
- Ghosh M. M. y Yuan J. R. (1987) Adsorption of inorganic arsenic and organoarsenicals on hydrous oxides. *Environ. Prog.* **6**(3), 150-157.
- Glazer B.T., Cary S.C., Hohmann L. y Luther G.W. III (2002) In situ sulfur speciation using Au/Hg microelectrodes as an aid to microbial characterization of an intertidal salt marsh microbial mat. En: Taillefert M.T. y Rozan T.F. (Eds.) *Environmental Electrochemistry: Analyses of Trace Element Biogeochemistry*. American Chemical Society Symposium Series 811, pp. 283-304.
- Habashi, F. (2001) Arsenic, antimony, and bismuth production. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 332-336.
- Henneke E., Luther III G. W., de Lange G. J. y Hoefs J. (1997) Sulphur speciation in anoxic hypersaline sediments from the eastern Mediterranean Sea. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **61**, 307-321.
- Hoelt S. E., Kulp T. R., Stolz J. F., Hollibaugh J. T. y Oremland R. S. (2004) Dissimilatory arsenate reduction with sulfide as electron donor: experiments with Mono Lake water isolation of strain MLMS-1, a chemolithotrophic arsenate respire. *App. Environ. Microbiol.* **70**(5), 2741-2747.

- Holser W. T. (1966) Diagenetic polyhalite in recent salt from Baja California. *Am. Mineral.* **51**, 99-109.
- Holser W. T., Javor B. y Pierre C. (1981) Geochemistry and ecology of salt pans of Guerrero Negro, Baja California. Geological Society of America. *Cordilleran Section Annual Meeting*, Field Trip, 1-56 pp.
- Huang J. H. y Kretzschmar R. (2010) Sequential extraction method for speciation of arsenate and arsenite in mineral soils. *Anal. Chem.* **82**, 5534-5540.
- Huber M., Badenberg S. C., Wulff M., Drewes J. E. y Helmreich B. (2016) Evaluation of factor influencing lab-scale studies to determine heavy metal removal by six sorbents for stormwater treatment. *Water* **8**(62), 1-19.
- Huerta-Díaz M.A. y Morse J.W. (1990) A quantitative method for determination of trace metal concentrations in sedimentary pyrite. *Mar. Chem.* **29**, 119-144.
- Huerta-Díaz M. A. y Morse J. W. (1992) Piritization of trace in anoxic marine sediments. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **56**, 2681-2702.
- Huerta-Díaz M. A., Delgadillo-Hinojosa F., Otero X. L., Segovia-Zavala J. A., Hernández-Ayón J. M., Galindo-Bect M. S. y Amaro-Franco E. (2011) Iron and trace metals in microbial and underlying sediments: Results from Guerrero Negro Saltern, Baja California Sur, México. *Aquat Geochem.* **17**, 603-628.
- Huerta-Díaz M. A., Delgadillo-Hinojosa F., Siqueiro-Valencia A., Valdivieso-Ojeda J., Reimer J. J. y Segovia-Zavala J. A. (2012) Millimeter-scale resolution of trace metal distributions in microbial mats from a hypersaline environment in Baja California, México. *Geobiology* **10**, 531-547.
- Hurtgen M. T., Lyons T. W., Ingall E. D. y Cruse A. M. (1999) Anomalous enrichments of iron monosulfide in euxinic marine sediments and the role of H₂S in iron sulfide transformations: examples from Effingham inlet, Orca Basin and the Black Sea. *Am. J. Sci.* **299**, 556-588.
- Javor B. J y, Castenholz R. W. (1981) Laminated microbial mats, Laguna Guerrero Negro, Mexico. *Geomicrobiol. J.* **2**(3), 237-273.
- Jørgensen B.B. y Postgate J. R. (1982) Ecology of the bacteria of the sulphur cycle with special reference to anoxic-oxic interface environments. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. B.* **298**, 543-561.
- Jørgensen B.B. y Des Marais D.J. (1986) Competition for sulfide among colorless and purple sulfur bacteria in cyanobacterial mats. *Microbiol. Ecol.* **38**, 179-186.
- Jørgensen B.B. y Des Marais D.J. (1990) The diffusive boundary layer of sediments: oxygen microgradients over a microbial mat. *Limnol. Oceanogr.* **35**(6), 1343-1355.
- Jørgensen B. B., Cohen Y. y Des Marais D. J. (1987) Photosynthetic action spectra and adaptation to spectral light distribution in benthic cyanobacterial mat. *App. Environ. Microbiol.* **53**(4), 879-886.
- Jørgensen B. B. y Kasten S. (2006) Sulfur cycling and methane oxidation. En Schulz H. d., Zabel M. (Eds.) *Marine Geochemistry*. Springer, berlin, Heidelberg. Pp. 271-309.

- Jørgensen C. J., Jacobsen O. S., Elberling B. y Aamand J. (2009) Microbial oxidation pyrite coupled to nitrate reduction in anoxic groundwater sediment. *Environ. Sci. Technol.* **43**, 4851-4857.
- Jørgensen B. B., Findlay A. J. y Pellerin A. (2019) The biogeochemical sulfur cycle of marine sediments. *Front. Microbiol.* **10**, 1-27.
- Kasten S. y Jørgensen B. B. (2000) Sulfate reduction in marine sediments. En Schulz H.D., Zabel M. (eds) *Marine Geochemistry*. Springer, Berlin, Heidelberg. pp. 263-275.
- Kersten M., Smedes F. (2002) Normalization procedures for sediment contaminants in spatial and temporal trend monitoring. *J. Environ. Monit.* **4**, 109–115.
- Khosravi R., Zarei M., Vogel H. y Bigalke M. (2019) Early diagenetic behavior of arsenic in the sediment of the hypersaline Maharlu lake, southern Iran. *Chemosphere* **237**, 1-8.
- Kostka J. E. y Luther III G. W. (1994) Partitioning and speciation of solid phase iron in saltmarsh sediments. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **58**, 1701-1710.
- Ku T. C. W., Kay J., Browne E., Martini A. M., Peters S. C. y Chen M. D. (2008) Pyritization of iron in tropical coastal sediments: Implications for development of iron, sulfur and carbon diagenetic properties, Saint Lucia, Lesser Antilles. *Mar. Geol.* **249**, 184-205.
- Kulp T. R., Hoeft S. E., Miller L. G., Saltikov C., Murphy J. N., Han S., Lanoil B. y Oremland R. S. (2006) Dissimilatory arsenate and sulfate reduction in sediments of two hypersaline, arsenic-rich soda lakes: Mono and Searles Lakes, California. *App. Environ. Microbiol.* **72**, 6514-6526.
- Lampitt R. S. y Antia A. N. (1997) Particle flux in deep seas: regional characteristics and temporal variability. *Deep-sea Res. I.* **44**, 1377-1403.
- Lara J., Escudero G. L., Ferrero M., Chong D. G., Pedrós-Alió C. y Demergasso C. (2012) Enrichment of arsenic transforming and resistant heterotrophic bacteria from sediments of two salt lakes in Northern Chile. *Extremophiles* **16**, 523-538.
- Lemmo N. V., Faust S. D., Belton T. y Tucker R. (1983) Assessment of the chemical and biological significance of arsenical compounds in a heavily contaminated watershed. Part I. the fate and speciation of arsenical compounds in aquatic environments – a literature review. *J. Environ. Sci. Health C.* **18**(3), 335-387.
- Legeleux F., Reyss J-L., Bonte P. y Organo C. (1994) Concomitant enrichments of uranium, molybdenum and arsenic in suboxic continental margins sediments. *Oceanol. Acta* **17**, 417-429.
- 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.

- 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. *Chem. Geol.* **182**, 377-394.
- Lloyd J. R. y Oremland R. S. (2006) Microbial transformations of arsenic in the environment: from soda lakes to aquifers. *Elements* **2**, 85-90.
- López-Cortés A. (1998) Ecología y biotecnología de las comunidades microbianas. *Cienc. en Desarro.* **139**, 11-17.
- López-Cortés A., García-Pichel F., Nübel V. y Vázquez-Juárez R. (2001) Cyanobacterial diversity in extreme environments in Baja California, Mexico: a polyphasic study. *Inst. Microbiol.* **4**, 227-236.
- López-de los Santos Y. (2008) Análisis de las comunidades microbianas de tapetes laminados de los ambientes hipersalinos de la Laguna San Ignacio y Guerrero Negro, Baja California Sur, México. Tesis Centro de Investigaciones Biológicas del Noreste S. C. CIBNOR, 170 pp.
- Lukawska-Matuszewska K., Graca B., Broclawik O. y Zalewska T. (2019) The impact of declining oxygen conditions on pyrite accumulation in shelf sediments (Baltic Sea). *Biogeochemistry* **142**, 209-230.
- Luther III G. W. (1982) Pyrite and oxidized iron mineral phases formed from pyrite oxidation in salt marsh and estuarine sediments. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **46**, 2665-2669.
- Luther III G. W., Kostka J. E., Church T. M., Sulzberger B. y Stumm W. (1992) Seasonal iron cycling in the salt-marsh sedimentary environment: the importance of ligand complexes with Fe(II) and Fe(III) minerals and pyrite, respectively. *Mar. Chem.* **40**, 81-103.
- Luther G.W., III, Glazer B.T., Hohmann L., Popp J.I., Taillefert M., Rozan T.F., Brendel P.J., Theberge S.M. y Nuzzio D.B. (2001) Sulfur speciation monitored in situ with solid state gold amalgam voltammetric microelectrodes: polysulfides as a special case in sediments, microbial mats and hydrothermal vent waters. *J. Environ. Monit.* **3**, 61-66.
- Lyons T. W. (1997) Sulfur isotopic trends and pathways of iron sulfide formation in upper Holocene sediments of the anoxic Black Sea. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **16**, 3367-3382.
- 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 oxic-to-anoxic transition in the Cariaco Basin, Venezuela. *Chem. Geol.* **195**, 131-157.
- Macías-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, México. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **55**, 218-228.
- Maher W. y Butler E. (1988) Arsenic in the marine environment. *Appl. Organomet. Chem.* **2**, 191-214.
- Middelburg J. (1991) Organic carbon, sulphur, and iron in recent semi-euxinic sediments of Kau Bay, Indonesia. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **55**(3), 815-828.

- Morford J. L. y Emerson S. (1999) The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 1735-1750.
- Morse J. W. y Cornwell J. C. (1987) Analysis and distribution of iron sulfide minerals in recent anoxic marine sediments. *Mar. Chem.* **2**, 55-69.
- Morse J. W. (1994) Release of toxic metals via oxidation of authigenic pyrite in resuspended sediments. Ed. Alpers C. N., Blowes D. W., Environmental geochemistry of sulfide oxidation. **550**, 289-297.
- Morse J. W. y Berber R. A. (1995) What determines sedimentary C/S ratios? *Geochim. et Cosmochim. Acta* **59**(6), 1073-1077.
- 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.
- Morse J. W., Thomson H. y Finneran D. W. (2007) Factors controlling sulfide geochemistry in sub-tropical estuarine and bay sediments. *Aquat. Geochem.* **13**, 143-156.
- Nava-López C. y Huerta-Díaz M. A. (2001) Degree of trace metal pyritization in sediments from the pacific coast of Baja California, México. *Cienc. Mar.* **27**, 289-309.
- Neumann T., Scholz F., Kramar U., Ostermaier M., Rausch N. y Berner S. (2013) Arsenic in fibroidal pyrite from recent sediments of a shallow water lagoon of the Baltic Sea. *Sedimentology* **60**, 1390-1404.
- Oremland R. S., Stolz J. F. y Hollibaugh J. T. (2004) The microbial arsenic cycle in Mono Lake, California. *FEMS Microbiol. Ecol.* **48**, 15-27.
- Oremland R. S., Kulp T. R., Blum J. S., Hoefft S. E., Baesman S., Miller L., G. y Stolz J. F. (2005) A microbial arsenic cycle in a salt-saturated extreme environment. *Science* **308**, 1305-1308.
- Ortlieb L., y Pierre C. (1981) Génesis evaporítica en tres áreas supralitorales de Baja California; contextos sedimentarios y procesos actuales. Universidad Nacional Autónoma de México, *Instituto de Geología Revista* **5**(1), 94-116.
- Ortiz-Zamora G., Huerta-Díaz M. A., Salas-de-León D. A. y Monreal-Gómez M. A. (2002) Degrees of pyritization in the Gulf of Mexico in sediments influenced by the Coatzacoalcos and the Grijava-Usumacinta rivers. *Cienc. Mar.* **28**, 369-379.
- Otero X. L., Vidal-Torrado P., Calvo de Anta R. M. y Macías F. (2005) Trace elements in biodeposits and sediments from mussel culture in the Ría de Arousa (Galicia, NW, Spain). *Environ. Pollut.* **136**, 119-134.
- Prieto D. M., Devesa-Rey R., Rubinos D. A., Díaz-Fierros Fy Barral M. T. (2013) Arsenate retention by epipsammic biofilms developed on streambed sediments: Influence of phosphate. *BioMed Res. Int.* **2013**, 1-3.
- Prieto D. M., Martín-Linares V., Piñeiro V y Barral M. T. (2016) Arsenic transfer from As-rich sediments to river water in the presence of biofilms. *J. Chem.* **2016**, 1-14.

- Raiswell R. y Berner, R. A. (1985) Pyrite formation in euxinic and semi-euxinic sediments: *Am. J. Sci.* **285**, 710-724.
- Raiswell R y Canfield D. (1998) Sources of iron for pyrite formation in marine sediments. *Am. J. Sci.* **298**, 219-245.
- Raven M. R., Sessions A. L., Fischer W. W y Adkins J. F. (2016) Sedimentary pyrite $\delta^{34}\text{S}$ differs from porewater sulfide in Santa Barbara Basin: Proposed role of organic sulfur. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **186**, 120-134.
- Reimer J.J. y Huerta-Díaz M.A. (2011) Phosphorus speciation and sedimentary fluxes in hypersaline sediments of the Guerrero Negro salt evaporation area, Baja California Sur, Mexico. *Est. Coast.* **34**, 514-528.
- Remeikaitė-Nikienė N., Lujanienė G., Malejevas V., Barisevičiūtė R., Žilinskas M., Garnaga-Budrė G. y Stankevičius A. (2016) Distribution and sources of organic matter in sediments of the south-eastern Baltic Sea. *J. Mar. Syst.* **157**, 75-81.
- Revsbech N.P. y Ward D.M. (1984) Microprofiles of dissolved substances and photosynthesis in microbial mats measured with microelectrodes. En: Cohen Y., Castenholz R.W., Halvorson H.O. (Eds) *Microbial Mats: Stromatolites*. Alan R. Liss: New York, pp. 171-188.
- Rickard D. y Luther G. W. (2007) Chemistry of iron sulfides. *Chem Rev.* **107**, 514-562.
- Roberts A. P. (2015) Magnetic mineral diagenesis. *Earth Sci Rev.* **151**, 1-47.
- Rosen B. P. (2002) Biochemistry of arsenic detoxification. *Letters* **529**, 86-92.
- Roychowdhury T., Toknaga H y Ando M. (2003) Survey of arsenic and other heavy metals in food composites and drinking water and estimation of dietary intake by the villagers from an arsenic-affected area of West Bengal, India. *Sci. Total Environ.* **308**, 15-35.
- Rubinos D., Iglesias L., Devesa-Rey R., Díaz-Fierros F. y Barral M. T. (2010) Arsenic release from river sediments in a gold-mining area (Anllóns River basin, Spain): effect of time, pH and phosphorous concentration. *Eur. J. Mineral.* **22**, 665-678.
- Rubio B., Nombela M.A. y Vilas F. (2000) Geochemistry of major and trace elements in sediments of the Ria de Vigo (NW Spain): an assessment of metal pollution. *Mar. Pollut. Bull.* **40**(11), 968-980.
- Sá F., Sanders C. J., Patchineelam S. R., Machado E. da C. y Lombardi A. T. (2015) Arsenic fractionation in estuarine sediments: Does coastal eutrophication influence As behavior? *Mar. Pollut. Bull.* **96**, 496-501.
- Sancho-Tomás M., Somogyi A., Medjoubi K., Bergamaschi A., Visccher P. T., Van Driessche A. E. S., Gérard E., Farias M. E., Contreras M. y Philippot P. (2018) Distribution, redox state and (bio)geochemical implications of arsenic in present day microbialites of Laguna Brava, Salar de Atacama. *Chem. Geol.* **490**, 13-21.
- Smedley P. L. y Kinniburgh D. G. (2002) A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *App. Geochem.* **17**, 517-568.
- Sander M., Hofstetter T. B. y Gorski C. (2015) Electrochemical analyses of redox-active iron minerals: A review of nonmediated and mediated approaches. *Environ. Sci. Tech.* **49**, 5862-5878.

- Saulnier I. y Mucci A. (2000) Trace metal remobilization following the resuspension of estuarine sediments: Saguenay Fjord, Canada. *J. Appl. Geochem.* **15**, 203-222.
- Saunders J. A., Lee M.-K., Dhakal P., Ghandehari S. S., Wilson T., Billor M. Z. y Uddin A. (2018) Bioremediation of arsenic-contaminated groundwater by sequestration of arsenic in biogenic pyrite. *J. App. Geochem.* **96**, 233-243.
- Savage K. S., Tingle T. N., O'Day P. A., Waychunna G. A. y Bird D. K. (2000) Arsenic speciation in pyrite and secondary weathering phases, Mother Lode Gold District, Tuolumne County, California. *J. App. Geochem.* **15**, 1219-1244.
- Schaefer J. K. (2016) Better living through mercury. *Nat. Geosci.* **9**, 94-95.
- Schropp S. J. y Windom H. L. (1988) A guide to the interpretation of metal concentrations in estuarine sediments. Florida Department of environmental Protection, United States. 74 pp.
- Sforna M. C., Philippot P., Somogyi A., van Zuijlen M. A., Medjoubi K., Schoepp-Cothenet B., Nitschke W. y Visscher P. T. (2014) Evidence for arsenic metabolism and cycling by microorganisms 2.7 billion years ago. *Nat. Geosci.* 1-5.
- 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, Mexico. *Mar. Chem.* **79**, 133-153.
- Smedley P. L. y Kinniburgh D. G. (2002) A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *App. Geochem.* **17**, 517-568.
- Smrzka D., Zwicker J., Bach W., Feng D., Himmeler T., Chen D. y Peckmann J. (2019) The behavior of trace elements in seawater, sedimentary pore water, and their incorporation into carbonate minerals: a review. *Facies* 65-41.
- Stolz J. F., Basu P., Santini J. M. y Oremland R. S. (2006) Arsenic and selenium in microbial metabolism. *Annu. Rev. Microbiol.* **60**, 107-130.
- Sullivan K. A. y Aller R. C. (1996) Diagenetic cycling of arsenic in Amazon shelf sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 1465-1477.
- Tardani D., Reich M., Deditius A. P., Chrysosoulis S., Sánchez-Alfaro P., Wrage J. y Roberts M. P. (2017) Copper-arsenic decoupling in an active geothermal system: A link between pyrite and fluid composition. *Geochim. Cosmochim. Acta* **204**, 179-204.
- Tessier A., Fortin D., Belzile N., DeVitre R. R y Leppard G. G. (1996) Metal sorption to diagenetic iron and manganese oxyhydroxides and associated organic matter: Narrowing the gap between field and laboratory measurements. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 387-404.

- Thomson J., Higgs N. C., Wilson T. R. S., Croudace I. W., De Lange G. J. y van Santvoort P. J. M. (1995) Redistribution and geochemical behaviour of redox-sensitive elements around S1, the most recent eastern Mediterranean sapropel. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**(17), 3487-3501.
- Tong H., Liu C., Hao L., Swanner E. D., Chen M., Li F., Xia Y., Liu Y. y Liu Y. (2019) Biological Fe(II) and As(III) oxidation immobilizes arsenic in micro-oxic environments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **265**, 96-108.
- Valdivieso-Ojeda J.A., Huerta-Diaz M.A. y Delgadillo-Hinojosa F. (2014) High enrichment of molybdenum in hypersaline microbial mats of Guerrero Negro, Baja California Sur, Mexico. *Chem. Geol.* **363**, 341-354.
- Van der Weijden C.H. (2002) Pitfalls of normalization of marine geochemical data using a common divisor. *Mar. Geol.* **184**, 167-187.
- Ventosa A. y Arahall D. R. (2009) Physico-chemical characteristics of hypersaline environments and their biodiversity. En: Gerday C, Glansdorff N (eds) *Extremophiles*, vol II. EOLSS Publishers, Oxford.
- Vink, S., R.M. Chambers, y S.V. Smith. (1997) Distribution of phosphorus in sediments from Tomales Bay, California. *Mar. Geol.* **139**, 157–179.
- Wijsman J. W. M., Middelburg J. J., Herman P. M. J., Böttcher M. E. y Heip C. H. R. (2001) Sulfur iron speciation in surface sediments along the northwestern margin of the Black Sea. *Mar. Chem.* **74**, 261-278.
- Wolfe-Simon F., Blum J. S., Kulp T. R., Gordon G. W., Hoefl S. E., Pett-Ridge J., Stolz J. F., Webb S. M., Weber P. K., Davies P. C. W., Anbar A. D. y Oremland R. S. (2011) A bacterium that grow by using arsenic instead of phosphorus. *Science* **332**, 1163-1166.
- Ye J., Rensing C., Rosen B. P. y Zhu Y. G. (2012) Arsenic biomethylation by photosynthetic organisms. *Trend Plant Sci.* **17**(3), 155-162.

CAPÍTULO 5. Conclusiones generales

A través del estudio de elementos traza es posible conocer las características y propiedades de los ambientes sedimentarios en donde se distribuyen, ya que en algunos de ellos se presentan reacciones y procesos que pueden ser importantes para tener una mejor comprensión de los ciclos biogeoquímicos y de la vida en el planeta Tierra. Aunque son abundantes los estudios de elementos traza en sedimentos marinos la información que se tiene es escasa. En este trabajo se estudió el caso particular de las fosas de evaporación de la salina de Guerrero Negro en Baja California, México. Estas fosas y la Laguna Ojo de Liebre (LOL) forman parte de lo que se denominó el sistema hipersalino de Guerrero Negro (SHGN). Es en este sistema en donde se da la formación de ambientes sedimentarios que son particulares para cada fosa, algunas de las cuales presentan las condiciones fisicoquímicas adecuadas para el establecimiento de tapetes microbianos, los cuales juegan un papel importante en los ciclos biogeoquímicos de metales traza. Estos tapetes microbianos se pueden considerar como análogos modernos de los estromatolitos que se encuentran en el registro geológico, con antigüedades que pueden llegar a los 3,500 millones de años ([Ruvindi et al., 2016](#)). En el caso de este trabajo, se estudiaron también las concentraciones de metales traza totales en estromatolitos fósiles del Precámbrico Tardío procedentes de Caborca, Sonora (México), para los cuales fue necesario desarrollar una metodología específica de análisis de metales traza totales. Esta metodología involucró la utilización de un equipo portátil de fluorescencia de rayos-X (pXRF), la cual demostró ser una manera eficiente y rápida de obtener datos cuantitativos confiables de elementos traza ([Brand y Brand, 2014](#); [Sinnesael et al., 2018](#)), preservando la integridad del estromatolito ([De Winter y Claeys, 2016](#)). Las principales características de los equipos pXRF es que tienen bajos costos de operación, análisis en tiempo real, y determinaciones *in situ* y simultáneas de hasta 30 elementos ([De Winter y Claeys, 2016](#); [Mejía-Piña et al., 2016](#); [Cohen et al., 2017](#); [Liao et al., 2017](#)).

El equipo pXRF puede medir las concentraciones de metales traza en diferentes sustratos (e.g., [Canudo, 2002](#); [Rodríguez-Navarro et al., 2008](#); [Moreno et al., 2013](#); [D'Elia et al., 2016](#); [Periasamy et al., 2016](#); [De Winter y Claeys, 2016](#)). Sin embargo, para el caso particular de este estudio fue necesario desarrollar la calibración del equipo para el análisis geoquímico de matrices carbonatadas, como la representada por la estructura de los estromatolitos ([Arenas-Islas et al., 2019](#)). Este método de calibración ([Arenas-Islas et al., 2019](#)) fue novedoso, ya que incorporó la utilización de 11 diferentes mezclas sólidas preparadas con diferentes proporciones del material certificado de referencia PACS-3 y un reactivo de CaCO_3 grado analítico. El método de calibración desarrollado fue capaz de detectar 31 elementos diferentes, de los cuales 17 (Al, As, Ca, Cu, Fe, Hg, K, Mn, Mo, P, Pb, S, Si, Sr, Ti, V, Zn) se pudieron medir de manera confiable (regresión lineal con $R > 0.90$ y $P < 0.001$). La técnica desarrollada por [Arenas-Islas et al. \(2019\)](#) representó ventajas substanciales en el análisis de muestras carbonadas sobre otros métodos

reportados en la literatura (e.g., [Mejía-Piña et al., 2016](#)), como mayores rangos de linealidad operativos (LWR) del equipo que los obtenidos por [Mejía-Piña et al. \(2016\)](#) o con los reportados por el fabricante ([Innov-X Systems, 2010](#)). El método desarrollado, además de ser económico y sencillo, puede ser combinado con otras técnicas de calibración con equipos pXRF (e.g., [Quye-Sawyer et al., 2015](#); [Sinnesael et al., 2018](#)). Finalmente, también se determinó experimentalmente el diámetro del haz de rayos-X del pXRF, obteniendo un valor de 6.25 ± 0.55 mm, el cual representa la resolución espacial máxima que tiene el equipo de pXRF utilizado.

Una vez calibrado el pXRF para estructuras carbonatadas, la técnica desarrollada por [Arenas-Islas et al. \(2019\)](#) se aplicó a estromatolitos fósiles del Precámbrico Tardío. Las muestras para el análisis constaron de tres cortes procedentes de tres diferentes estromatolitos fósiles (CM01, CM07 y CM06), con una edad estimada de entre 800 a 635 Ma, los primeros dos posiblemente de la especie *Conophyton* y el último a *Patella*. Con el método de calibración empleado en el equipo de pXRF fue posible cuantificar 15 elementos (Al, As, Ca, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, P, Pb, S, Si, Sr, Ti, Zn) en los estromatolitos fósiles, de los cuales Mo y As mostraron enriquecimientos (en fracción molar) notables (3.1 ± 2.1 a 9.0 ± 6.1 , 11.4 ± 5.9 a 16.7 ± 8.7 , respectivamente), aunque también Cu (3.2 ± 1.5 a 10.7 ± 5.0), Ti (1.29 ± 0.49 a 2.30 ± 0.87) y ocasionalmente Hg (5.1 ± 2.6 a 32 ± 16) exhibieron enriquecimientos importantes. Al aplicar análisis de correlación de Pearson y de componentes principales a los datos obtenidos, se encontró que posiblemente los elementos estaban asociados a los oxihidróxidos de Fe y Mn, aluminosilicatos, pirita y carbonatos. En general el análisis de concentraciones totales sugiere que CM06 se desarrolló en un ambiente diferente al de CM01 y CM07, con estos dos últimos en estromatolitos posiblemente presentes en ambientes con menores aportes terrígenos.

Ambientes sedimentarios modernos como la zona del SHGN son importantes desde el punto de vista de la biogeoquímica de metales traza debido a las condiciones especiales que prevalecen en estos ambientes y por la presencia de tapetes microbianos en sus fosas de evaporación 4 y 5 ([Figura 4.1](#)). De manera general, se puede considerar que cada fosa representa un experimento a gran escala controlado por las condiciones relativamente estables que generalmente prevalecen en cada una de estas fosas. Adicionalmente, los tapetes microbianos presentan microgradientes químicos intensos ([López-Cortes, 1998](#); [Castenholz, 2009](#); [Rabus et al., 2015](#)), los cuales tienen una gran influencia en las reacciones biogeoquímicas de los elementos traza, procesos que se presentan en la actualidad y, posiblemente, también se presentaron en el pasado geológico ([López-Cortés, 1998](#)), cuando los tapetes microbianos eran más abundantes.

Estudios previos en sedimentos de las fosas de evaporación del SHGN han mostrado que en estos ambientes existen empobrecimientos de Fe reactivo (Huerta-Diaz et al., 2011; Valdivieso-Ojeda et al., 2014), lo que limita la producción de pirita sedimentaria. Asimismo, se han reportado enriquecimientos de metales traza como Mo, Cd, Pb y Co (Huerta-Diaz et al., 2011; Valdivieso-Ojeda et al., 2014). Considerando que el As tiene un comportamiento similar al Mo en relación con su asociación a la pirita (e.g., Huerta-Diaz y Morse, 1992), la importancia que tiene este elemento en procesos biogeoquímicos y metabólicos, y a la acumulación reportada de este elemento en estromatolitos (Sforna et al., 2014), se podrían considerar a los tapetes microbianos modernos como sumideros de As. Son estas particularidades las que llevan a realizar estudios que permitan comprender la importancia relativa del As en la biogeoquímica del SHGN, tanto en los sedimentos de sus fosas de evaporación, como en los tapetes microbianos. Análisis de las concentraciones totales de As y de los valores de los factores de enriquecimiento (FE_{As}) en los sedimentos de las fosas de evaporación 1 a 6 del SHGN y sedimentos superficiales de la LOL mostraron que, en general, los valores aumentaban con la profundidad del sedimento. Este comportamiento sugiere que la solubilidad del As es mayor en las zonas profundas del sedimento, convirtiéndolas en una fuente de As para las zonas más someras de la columna sedimentaria. Adicionalmente, los resultados obtenidos para los tapetes microbianos sugieren que estas estructuras podrían estar reteniendo concentraciones importantes de As, empobreciendo en el proceso a los sedimentos subyacentes. Regresiones lineales calculadas para la relación DTMP vs. DOP mostraron que en algunos de los ambientes sedimentarios (F2, F3 y F6) existe una transferencia de As hacia la fracción pirita. Sin embargo, la falta de asociaciones significativas para el resto de los ambientes (F1, F4 y F5) sugiere que el As podría estar asociado a minerales discretos de sulfuro, como el realgar y el oropimente. De esta manera, en presencia de H_2S el As puede quedar asociado tanto a la pirita como a otros minerales o compuestos de sulfuros insolubles en HCl, produciendo de esta manera enriquecimientos en la fracción HNO_3 . Es posible que las elevadas concentraciones de As observadas en los tapetes microbianos sea una consecuencia del comportamiento diel asociado a estos consorcios, en donde durante la noche el As se podría asociar a sulfuros debido al desplazamiento de la frontera redox cerca o arriba de la interfase agua/tapete microbiano. Los resultados obtenidos en este trabajo demuestran que los consorcios microbianos de estromatolitos y tapetes microbianos tiene la capacidad de captar y retener As, por lo que representan sumideros importantes de este elemento. Estos resultados son relevantes para la búsqueda de biomarcadores que permitan entender mejor a las comunidades microbianas antiguas (Grégoire y Poulain, 2016; Ruvindi et al., 2016), así como para tener una posible herramienta para identificar la presencia de vida en rocas antiguas y exoplanetarias.

Referencias

- Arenas-Islas D., Huerta-Díaz M. A., Norzagaray-López C. O., Mejía-Piña K. G., Valdivieso-Ojeda J. A., Otero X. L., y Árcega-Cabrera F. (2019) Calibration of portable X-ray fluorescence equipment for the geochemical analysis of carbonate matrices. *Sed. Geol.* **391**, 1-7.
- Brand N. W. y Brand C. J. (2014) Performance comparison of portable XRF instruments: a mineral exploration industry prospective. *Geochem. Explor. Environ. Anal.* **14**, 125-138.
- Canudo J. I. (2002) Algas Calcáreas. En: Micropaleontología, (ed. E. Molina). Colección de Textos Docentes, Capítulo 19, p. 385-364.
- Castenholz R. W. (2009) Mats, microbial. En Encyclopedia of Microbiology (Third Edition), Academic Press, USA. 278–292 p.
- Cohen D. R., Cohen E. J., Graham I. T., Soares G. G., Hand S. J., y Archer M. (2017) Geochemical exploration for vertebrate fossils using field portable XRF. *J. Geochem. Explor.* **181**, 1-9.
- D'Elia M., Blanco A., Galiano A., Orfino V., Fonti S., Mancarella F., y Guido A. (2016) A comparative SEM morphological study of biogenic and abiogenic carbonates for the search for biostructures on Mars. *Mem. S. A. It.* **87**, 97-103.
- DeWinter N. J., y Claeys P. (2016) Micro X-ray fluorescence (μ XRF) line scanning on Cretaceous rudist bivalves: A new method for reproducible trace element profiles in bivalve calcite. *Sedimentology*. **64(1)**, 1-21.
- Grégoire D. S., y Poulain A. J. (2016) A physiological role for Hg^{II} during phototrophic growth. *Nat. Geosci.* **9**, 121-125.
- Huber M., Badenberger S. C., Wulff M., Drewes J. E. y Helmreich B. (2016) Evaluation of factor influencing lab-scale studies to determine heavy metal removal by six sorbents for stormwater treatment. *Water* **8(62)**, 1-19.
- Huerta-Díaz M. A. y Morse J. W. (1992) Pyritization of trace in anoxic marine sediments. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **56**, 2681-2702.
- Huerta-Díaz M. A., Delgadillo-Hinojosa F., Otero X. L., Segovia-Zavala J. A., Hernández-Ayón J. M., Galindo-Bect M. S., y Amaro-Franco E. (2011) Iron and trace metals in microbial and underlying sediments: Results from Guerrero Negro Saltern, Baja California Sur, México. *Aquat. Geochem.* **17**, 603-628.
- Innov-X Systems. (2010) User Manual for Delta™ Family: Handheld XRF Analyzers. MA. Olympus Corporation. (Product number 103201).
- Liao S., Tao C., Li H., Zhang G., Liang J., y Yang W. (2017) Use of portable X-ray fluorescence in the analysis of surficial sediments in the exploration of hydrothermal vents on the Southwest Indian Ridge. *Acta Oceanol. Sin.* **7**, 66-76.

- Lloyd J. R. y Oremland R. S. (2006) Microbial transformations of arsenic in the environment: from soda lakes to aquifers. *Elements* **2**, 85-90.
- López-Cortés A. (1998) Ecología y biotecnología de las comunidades microbianas. *Cienc. en Desarro.* **139**, 11-17.
- Mejía-Piña K. G., Huerta-Díaz M. A., y González-Yajimovich O. (2016) Calibration of handheld X-ray fluorescence (XRF) equipment for optimum determination of elemental concentrations in sediments samples. *Talanta* **161**, 359-367.
- Moreno A., Belmonte A., Bartolomé M., Sancho C., Oliva B., Stoll H., Edwards L. R., Cheng H., y Hellstrom J. (2013) Formación de espeleotemas en el Noreste Peninsular y su relación con las condiciones climáticas durante los últimos ciclos glaciares. *Cuadernos de Investigación Geográfica.* **39**, 25-47.
- Periasamy A., Chang-Ho K., Yu-Jin S., y Jae-Seong S. (2016) Formations of calcium carbonate minerals by bacteria and its multiple applications. *SpringerPlus.* 5-250.
- Prieto D. M., Martín-Linares V., Piñeiro V y Barral M. T. (2016) Arsenic transfer from As-rich sediments to river water in the presence of biofilms. *J. Chem.* **2016**, 1-14.
- Quye-Sawyer J., Vandeginste V., y Johnston K. J. (2015) Application of handheld energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry to carbonate studies: opportunities and challenges. *J. Anal. At. Spectrom.* **30**, 1490-1499.
- Rabus R., Venceslau S. S., Wöhlbrand L., Voordouw G., Wall J. D. y Pereira I. A. C. (2015) Chapter Two- A post-Genomic view of the ecophysiology, catabolism and biotechnological relevance of sulphate-reducing prokaryotes. *Adv. Microb. Physiol.* **66**, 55-321.
- Rodríguez-Navarro A., Jiménez-López C., Hernández-Hernández A., Checa A., y García-Ruiz J. M. (2008) Nanocrystalline structures in calcium carbonate biominerals. *J. Nanophotonics.* **2**, 021935.
- Rubinos D., Iglesias L., Devesa-Rey R., Díaz-Fierros F. y Barral M. T. (2010) Arsenic release from river sediments in a gold-mining area (Anllóns River basin, Spain): effect of time, pH and phosphorous concentration. *Eur. J. Mineral.* **22**, 665-678.
- Rubio B., Nombela M.A. y Vilas F. (2000) Geochemistry of major and trace elements in sediments of the Ria de Vigo (NW Spain): an assessment of metal pollution. *Mar. Pollut. Bull.* **40**(11), 968-980.
- Ruvindi R., White A. R.III, Neilan B. A., y Burns B. P. (2016) Unravelling core microbial metabolism in the hypersaline microbial mats of Shark Bay using high-throughput metagenomics. *The ISME Journal* **10**, 183-196.
- Sforza M. C., Philippot P., Somogyi A., van Zuijlen M. A., Medjoubi K., Schoepp-Cothenet B., Nitschke W. y Visscher P. T. (2014) Evidence for arsenic metabolism and cycling by microorganisms 2.7 billion years ago. *Nat. Geosci.* **1**-5.

- Sinnesael M., de Winter N. J., Snoeck C., Montanari A., y Claeys P. (2018) An integrated pelagic carbonate multi-proxy study using portable X-ray fluorescence (pXRF): Maastrichtian strata from the Bottoccione George, Gubbio, Italy. *Cretac. Res.* **91**, 20-32.
- Valdivieso-Ojeda J.A., Huerta-Diaz M.A. y Delgadillo-Hinojosa F. (2014) High enrichment of molybdenum in hypersaline microbial mats of Guerrero Negro, Baja California Sur, Mexico. *Chem. Geol.* **363**, 341-354.