

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES OCEANOLÓGICAS



Enriquecimientos de Fe, Mn, Mo, As y Pb en núcleos sedimentarios del sistema lagunar atalosalino de Cuatro Ciénegas, Coahuila y del ambiente hipersalino de la salinera de Chula Vista, California

TESIS

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

MAESTRO EN CIENCIAS EN OCEANOGRAFÍA COSTERA

PRESENTA

Jair Carlos Ceja González

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA. MAYO DE 2022

FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES OCEANOLÓGICAS
POSGRADO EN OCEANOGRAFIA COSTERA

ENRIQUECIMIENTOS DE Fe, Mn, Mo, As Y Pb EN NÚCLEOS SEDIMENTARIOS
DEL SISTEMA LAGUNAR ATALOSALINO DE CUATRO CIÉNEGAS, COAHUILA
Y DEL AMBIENTE HIPERSALINO DE LA SALINERA DE CHULA VISTA,
CALIFORNIA

TESIS

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

MAESTRO EN CIENCIAS EN OCEANOGRAFÍA COSTERA

PRESENTA

Jair Carlos Ceja González

Aprobada por:



Dr. Jacob Alberto Valdivieso Ojeda
Director de tesis



Dr. Miguel Ángel Huerta Díaz
Codirector



Dr. Francisco Delgadillo Hinojosa
Sinodal

RESUMEN

Se determinaron las concentraciones totales de Fe, Mn, Mo, As, Pb, Ca, S y Al en sedimentos del ambiente hipersalino de la salina de Chula Vista (EUA), y en sedimentos y tapetes microbianos de tres ambientes atalosalinos (Poza Azul, Los Hundidos y Laguna Intermedia) de Cuatro Ciénegas (México). Adicionalmente, se estimaron sus factores de enriquecimiento (FE_{Me}) y se calcularon sus concentraciones en las fracciones litogénica (Me_{lit}) y autigénica (Me_{aut}) con base en la razón Me/Al para arcillas y carbonatos de la corteza terrestre. En los ambientes atalosalinos, las concentraciones de Fe_{aut} fueron bajas, variando desde $< 1.6 \mu\text{mol g}^{-1}$ en Laguna Intermedia hasta $8.4 \mu\text{mol g}^{-1}$ en Los Hundidos. En contraste, el ambiente hipersalino de Chula Vista presentó concentraciones de Fe_{aut} más elevadas ($54 \pm 47 \mu\text{mol g}^{-1}$) y una correlación significativa entre S_{tot} y Fe_{tot} ($r = 0.58$; $P < 0.001$) que sugieren la formación de sulfuros de Fe. Por otra parte, en todos los ambientes la concentración de Mn_{aut} estuvo por debajo del límite de detección para el cálculo con los valores promedio de arcillas ($< 58 \times 10^{-3} \mu\text{mol g}^{-1}$) o carbonatos ($< 1.3 \mu\text{mol g}^{-1}$), lo que apunta a una posible limitación de Mn en la fracción reactiva. Adicionalmente, el ambiente hipersalino presentó las concentraciones más bajas de Mo_{aut} ($50 \pm 17 \text{ nmol g}^{-1}$) y concentraciones por debajo del límite de detección para As_{aut} ($< 8.4 \text{ nmol g}^{-1}$) y Pb_{aut} ($< 4.1 \text{ nmol g}^{-1}$). De manera opuesta, las concentraciones de Mo_{aut} , As_{aut} y Pb_{aut} en ambientes atalosalinos fueron elevadas, por ejemplo, en Poza Azul, fueron 179 ± 53 , 127 ± 12 y $23.8 \pm 6.8 \text{ nmol g}^{-1}$, respectivamente. Los posibles minerales a los que se asocian estas concentraciones autigénicas se determinaron a través de correlaciones de Spearman, en donde sólo en Poza Azul Pb_{aut} pudo explicarse por vía de los oxihidróxidos de Fe ($r = 0.69$; $P < 0.001$). Es posible que la formación de otros minerales autigénicos posiblemente controlen la distribución de los elementos traza; por ejemplo, los $CaCO_3$ posiblemente estén controlando positivamente a Mo_{aut} en Poza Azul ($r = 0.75$; $P < 0.001$) y Los Hundidos ($r = -0.45$; $P < 0.05$), al igual que los sulfuros no férricos posiblemente controlen positivamente a Mo_{aut} , As_{aut} y Pb_{aut} en Laguna Intermedia ($r = 0.59 - 0.82$; $P < 0.001$), mientras los sulfatos posiblemente intervienen de manera negativa en As_{aut} y Pb_{aut} en Poza Azul ($r = -0.65$; $P < 0.001$) y Los Hundidos ($r = -0.50$ y -0.46 ; $P < 0.05$). En Chula Vista, las bajas concentraciones de As_{aut} , Pb_{aut} y Mn_{aut} se reflejaron en los valores de FE_{Me} de estos elementos (y Fe), los cuales se encontraron dentro del rango arbitrariamente establecido como equivalente al de arcillas de la corteza terrestre ($0.5 < FE_{Me} < 2.0$), a pesar de la posible formación de sulfuros de Fe. En Chula Vista, Mo fue el único elemento enriquecido ($FE_{Mo} = 3.62 \pm 0.99$) presentando magnitudes similares a ambientes anóxicos (e.g., margen del Pacífico de Baja California). Por otro lado, los sedimentos atalosalinos presentaron empobrecimientos de Mn ($FE_{Mn} \leq 0.5$), mientras que el Fe se encontró dentro del rango $0.5 < FE_{Me} < 2.0$ para carbonatos de la corteza terrestre, en donde se observó que tendían a presentar valores más bajos de estos factores conforme a las mayores concentraciones de $CaCO_3$ (55 – 77 %). En contraste, se registraron enriquecimientos sustanciales de Mo ($FE_{Mo} > 150$) y As ($FE_{As} > 40$) y, en menor grado, de Pb ($FE_{Pb} > 2$). Para identificar diferencias entre los ambientes atalosalinos, se realizaron análisis de componentes principales, cuyos resultados indicaron que tres componentes explican la mayor parte de la variabilidad (81.3 %). El primer componente (35.6 %) conformado por FE_{Mo} , FE_{As} y FE_{Pb} , diferenció a los sedimentos más profundos de Laguna Intermedia y Los Hundidos del resto de sedimentos y tapetes microbianos, haciendo referencia a los procesos diagenéticos que ocurren con la profundidad de los sedimentos. El segundo componente (28.6 %) estuvo conformado por S_{aut} , $CaCO_3$ y FE_{Fe} , y diferenció a los sedimentos debido a la dominancia de minerales de S_{aut} en Los Hundidos y de carbonatos en el resto de los ambientes. El tercer componente (17.1 %) indicó la presencia/ausencia de tapetes microbianos, el cual diferenció a las muestras de estos consorcios sin importar el ambiente, lo cual podría interpretarse como una bioseñal. Finalmente, se llevó a cabo un segundo análisis de componentes principales con las razones molares Me/Al de Fe, Mn, Mo, As y Pb tomando en cuenta sedimentos de diferentes ambientes (i.e., óxicos, anóxicos, hipersalinos, atalosalinos), y tapetes microbianos modernos y fósiles, con el propósito de probar si la razón Me/Al es capaz de diferenciar mejor las muestras (sedimentos/tapetes/fósiles) sin la necesidad de un valor de fondo. En este caso, el primer componente (41.7 %) está asociado a los procesos diagenéticos de las razones Me/Al de los elementos; mientras que el segundo componente (23.4 %) indica la presencia/ausencia de tapetes microbianos modernos, fósiles y sedimentos. Estos resultados sugieren que la combinación de diferentes razones Me/Al representan una bioseñal potencial de estos consorcios microbianos.

DEDICATORIA

Para mi familia, quienes me han acompañado toda la vida y me brindan su apoyo de manera incondicional. A mis hermanos Daniel y Jessica, que sin duda son dos de los regalos más valiosos que pudieron darme mis padres, recuerden que a pesar de que nuestras ramas crezcan en diferentes direcciones, compartimos la misma raíz y eso nada lo va a cambiar. A mis sobrinos Leo, Adelita, Shareny y Danielita por su inocencia que alegra e ilumina nuestra casa, no duden que siempre estaré ahí para ustedes. A mis tíos Ángeles y Pedro, quienes me han brindado la confianza de recibirme en su casa. A mis padres, Susy y Ade, quienes son mi ejemplo a seguir, y que sin duda nada de lo que soy, lo sería si no fuera por ustedes. Mamá, nuestra vida cambió repentinamente pero tu acompañamiento durante este duelo es algo que valoro infinitamente, te amo con todo mi ser. Papá, le reniego al destino que te haya apartado de mi lado, quisiera que todo fuera un sueño pero debo agradecer a la vida que tú seas mi padre, siempre estaré orgulloso de ti. Abuelita Camerina, estas con tu hijo y sé que ambos continúan cuidándome como lo hicieron en vida, muchas gracias por todo. Y a todos aquellos amigos que han creído en mí, les debo miles de agradecimientos.

AGRADECIMIENTOS INSTITUCIONALES

A mi director de tesis, el Dr. Jacob Alberto Valdivieso Ojeda, por la confianza depositada en mí, por su gran dedicación en la dirección de esta tesis, por aportar todos sus conocimientos en la planeación, metodología, discusiones y múltiples revisiones de este trabajo, y quien no dejó de apoyarme durante los cerca de tres años que duró este trabajo de tesis.

A mi codirector de tesis, el Dr. Miguel Ángel Huerta Diaz, por el apoyo que me ofreció a lo largo de mis estudios de posgrado y a lo largo de la elaboración de esta tesis. Es importante mencionar que sin todos sus conocimientos y amplia experiencia este trabajo no se hubiera podido realizar. Además, debo agradecerle por su contribución con las muestras de sedimentos, tapetes microbianos, datos e información que resultaron esenciales para este investigación

A mi sinodal el Dr. Francisco Delgadillo Hinojosa, por el gran apoyo académico que me brindó durante mis estudios de posgrado; además, sus consejos académicos y personales fueron importantes motivaciones para la elaboración de esta tesis.

Al Oc. Arturo Siqueiros Valencia, por su apoyo en la recolecta de muestras y en el procesamiento analítico de los sedimentos y tapetes microbianos.

A la M. en C. Eunice Vanessa Torres Delgado, por facilitarme material y equipo de laboratorio para realizar la digestión ácida de los sedimentos.

A la Dra. Diana Arenas Islas, las M. en C. Virginia del Rosario Martínez y Karla Roxana Cervantes Flores y el M. en C. Jonathan García Orozco, por su apoyo y asesoría constante en todo lo relacionado con la geoquímica de sedimentos, el trabajo de laboratorio y el procesamiento de los datos.

A la Dra. Valeria Souza Saldívar por la invitación para visitar la Cuenca de Cuatro Ciénegas, salida de campo fundamental para la recolecta de los núcleos sedimentarios en esta localidad.

A mis compañeros del posgrado en Oceanografía Costera, por compartir el arduo camino conmigo durante mis estudios de maestría. Especialmente a Bea, Lucía, Brianda, Osmar, Rox, René, David, Sebastián, Jenni y Paulina, excelentes personas que sin duda hicieron este proceso más llevadero.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACyT, por otorgarme una beca de manutención para la realización de mis estudio de maestría.

Finalmente, a la Facultad de Ciencias Marinas y al Instituto de Investigaciones Oceanológicas de la UABC por el apoyo académico, logístico y en recursos humanos así como de investigación que fueron vitales para la realización de esta tesis.

TABLA DE CONTENIDO	Página
ÍNDICE DE TABLAS	I
ÍNDICE DE FIGURAS	IV
1. Introducción	1
1.1. <i>Formación de minerales autigénicos: El papel del Fe y Mn en el control de los elementos traza.</i>	1
1.2. <i>Carbonatos autigénicos y minerales evaporíticos atalosalinos</i>	5
1.3. <i>Metales traza en ambientes hipersalinos con tapetes microbianos</i>	6
1.4. <i>Mo en ambientes sedimentarios modernos</i>	10
1.5. <i>As en ambientes sedimentarios modernos</i>	11
1.6. <i>Pb en ambientes sedimentarios modernos</i>	12
2. Hipótesis	13
3. Objetivos	14
4. Justificación	15
5. Descripción de las áreas de estudio	17
5.1. <i>Salinera de Chula Vista</i>	17
5.2. <i>Cuenca de Cuatro Ciénegas</i>	19
5.2.1. <i>Características generales</i>	19
5.2.2. <i>Poza Azul</i>	21
5.2.3. <i>Los Hundidos</i>	24
5.2.4. <i>Churince (Laguna Intermedia)</i>	24
6. Metodología	26
6.1. <i>Preparación del material</i>	26
6.2.1. <i>Salinera Occidental de Chula Vista</i>	26
6.2.2. <i>Cuenca de Cuatro Ciénegas</i>	28
6.3. <i>Determinación de las concentraciones totales de metales</i>	29
6.3.1. <i>Medición de metales totales con p-XRF</i>	29
6.3.2. <i>Extracción total y determinación de metales en sedimentos con EAAF</i>	33
6.4. <i>Procesamiento de datos</i>	34
6.4.1. <i>Normalización con aluminio</i>	34
6.4.2. <i>Principal mineral litogénico de los sedimentos (aproximación de las concentraciones de CaCO₃)</i>	34
6.4.3. <i>Fracción litogénica y autigénica</i>	36

6.4.4. Factor de Enriquecimiento	37
6.4.5. Análisis estadístico	38
7. Resultados	38
7.1. <i>Concentraciones de Al y CaCO₃</i>	38
7.2.1. Hierro total y razón Fe/Al	41
7.2.2. Hierro litogénico y autigénico	44
7.2.3. Factor de enriquecimiento de Fe	46
7.3. <i>Manganeso</i>	47
7.3.1. Manganeso total y Mn/Al	47
7.3.2. Manganeso litogénico y autigénico	50
7.3.3. Factor de enriquecimiento de Mn	52
7.4. <i>Molibdeno</i>	53
7.4.1. Molibdeno total y Mo/Al	53
7.4.2. Molibdeno litogénico y autigénico	56
7.4.3. Factor de enriquecimiento de Mo	58
7.5. <i>Arsénico</i>	59
7.5.1. Arsénico total y As/Al	59
7.5.2. Arsénico litogénico y autigénico	62
7.5.3. Factor de Enriquecimiento de As	64
7.6. <i>Plomo</i>	65
7.6.1. Plomo total y Pb/Al	65
7.6.2. Plomo litogénico y autigénico	68
7.6.3. Factor de enriquecimiento de Pb	70
7.7. <i>Azufre</i>	71
7.7.1. Azufre total y S/Al	71
7.7.2. Azufre litogénico y autigénico	74
8. Discusión	75
8.1. <i>Salina de Chula Vista</i>	75
8.1.1. Elementos mayores	75
8.1.2. Elementos traza	78
8.1.2.1. Arsénico y molibdeno	78
8.1.2.2. Plomo	79
8.1.3. Enriquecimientos	80
8.2. <i>Cuatro Ciénegas</i>	82

8.2.1. Fracción autigénica de elementos mayores	82
8.2.2. Empobrecimientos de metales mayores (Fe y Mn)	85
8.2.3. Control autigénico de los metales traza	89
8.2.3.1. Poza Azul	90
8.2.3.2. Los Hundidos	91
8.2.3.3. Laguna Intermedia	92
8.2.4. Enriquecimientos de metales traza.	94
8.2.4.1. Enriquecimiento de Molibdeno	94
8.2.4.2. Enriquecimiento de Arsénico	96
8.2.4.3. Enriquecimiento de Plomo	98
8.2.4.4. Componentes principales que implican similitudes y diferencias entre ambientes de Cuatro Ciénegas	99
8.3. <i>Bioseñal</i>	104
9. Conclusiones	109
10. Referencias	111

Tabla I. Valores promedio (± 1 desviación estándar) y rangos de temperatura (T), sólidos disueltos totales (SDT), pH, oxígeno disuelto (OD) y concentraciones de iones disueltos reportados para los sistemas de las cuencas objeto de este estudio. Nota: nd = no disponible.	22
Tabla II. Descripción de los núcleos sedimentarios recolectados en los diferentes ambientes sedimentarios. Se incluye el número de muestras (n) y una breve descripción del área de estudio.	27
Tabla III. Materiales certificados de referencia (CRM) y estándares internos (EI) utilizados para la calibración del equipo portátil de fluorescencia de rayos-X.	30
Tabla IV. Coeficientes de correlación (r), pendientes (m), interceptos (b), error estándar (ee) y número de estándares (n) utilizados para construir las curvas de calibración para el equipo de fluorescencia de rayos-X. Adicionalmente se reportan los límites de detección (LD) en $\mu\text{mol g}^{-1}$ para Al, Fe, Mn, S y Ca, y en nmol g^{-1} para Mo, As y Pb.	32
Tabla V. Concentraciones promedio, desviación estándar relativa (DER) e intervalos de las concentraciones totales de aluminio (Al_{tot}) y calcio (Ca_{tot}) en los sedimentos de la salinera de Chula Vista (CV), Poza Azul (PA), Los Hundidos (LH), y Laguna Intermedia 1 y 2 (LI 1 y LI 2, respectivamente).	35
Tabla VI. Concentraciones (Me_{tot}) y razones molares Me/Al promedio para los elementos estudiados en arcillas marinas y en rocas carbonatadas de la corteza terrestre reportadas por Turekian y Wedepohl (1961) y Li y Schoonmaker (2014).	37
Tabla VII. Promedio (± 1 desviación estándar), desviación estándar relativa (DER) e intervalos de concentración de carbonato de calcio (CaCO_3) para los sedimentos de Chula Vista, Poza Azul, Los Hundidos y Laguna Intermedia 1 y 2. Nota: n = número de muestras.	39
Tabla VIII. Promedio (± 1 desviación estándar), desviación estándar relativa (DER) e intervalos de concentración total de hierro (Fe_{tot}), razón Fe/Al y concentraciones asociadas a las fracciones litogénica (Fe_{lit}) y autigénica (Fe_{aut}), calculadas con base en los valores promedio de arcillas (Li y Schoonmaker, 2014) y carbonatos (Turekian y Wedepohl, 1961) de la corteza terrestre para los sedimentos de Chula Vista y la cuenca de Cuatro Ciénegas (Poza Azul, Los Hundidos y Laguna Intermedia 1 y 2), respectivamente. Nota: n = número de muestras.	42
Tabla IX. Promedio (± 1 desviación estándar), desviación estándar relativa (DER) e intervalos del factor de enriquecimiento de hierro (FE_{Fe}) en función de las concentraciones promedio de este elemento en arcillas (Li y Schoonmaker, 2014) y carbonatos (Turekian y Wedepohl, 1961) de la corteza terrestre para los sedimentos hipersalinos de Chula Vista y los ambientes atalosalinos de la cuenca de Cuatro Ciénegas (Poza Azul, Los Hundidos y Laguna Intermedia 1 y 2), respectivamente. Nota: n = número de muestras.	46
Tabla X. Promedio (± 1 desviación estándar), desviación estándar relativa (DER) e intervalos de concentración total de manganeso (Mn_{tot}), razón Mn/Al y concentraciones	

asociadas a las fracciones litogénica (Mn_{lit}) y autigénica (Mn_{aut}) con base en los valores promedio de arcillas (Li y Schoonmaker, 2014) y carbonatos (Turekian y Wedephol, 1961) de la corteza terrestre para los sedimentos de Chula Vista y la cuenca de Cuatro Ciénegas (Poza Azul, Los Hundidos y Laguna Intermedia 1 y 2), respectivamente. Nota: n = número de muestras..... 48

Tabla XI. Promedio (± 1 desviación estándar), desviación estándar relativa (DER) e intervalos del factor de enriquecimiento de manganeso (FE_{Mn}) en función de las concentraciones promedio de este elemento en arcillas (Li y Schoonmaker, 2014) y carbonatos (Turekian y Wedephol, 1961) de la corteza terrestre para los sedimentos hipersalinos de Chula Vista y los ambientes atalosalinos de la cuenca de Cuatro Ciénegas (Poza Azul, Los Hundidos y Laguna Intermedia 1 y 2), respectivamente. Nota: n = número de muestras..... 52

Tabla XII. Promedio (± 1 desviación estándar), desviación estándar relativa (DER) e intervalos de concentración total de molibdeno (Mo_{tot}), razón Mo/Al , y concentraciones asociadas a las fracciones litogénica (Mo_{lit}) y autigénica (Mo_{aut}), calculadas con base en los valores promedio de arcillas (Li y Schoonmaker, 2014) y carbonatos (Turekian y Wedephol, 1961) de la corteza terrestre para los sedimentos de Chula Vista y la cuenca de Cuatro Ciénegas (Poza Azul, Los Hundidos y Laguna Intermedia 1 y 2), respectivamente. Nota: n = número de muestras..... 54

Tabla XIII. Promedio (± 1 desviación estándar), desviación estándar relativa (DER) e intervalos del factor de enriquecimiento de molibdeno (FE_{Mo}) en función de las concentraciones promedio de este elemento en arcillas (Li y Schoonmaker, 2014) y carbonatos (Turekian y Wedephol, 1961) de la corteza terrestre para los sedimentos hipersalinos de Chula Vista y los ambientes atalosalinos de la cuenca de Cuatro Ciénegas (Poza Azul, Los Hundidos y Laguna Intermedia 1 y 2), respectivamente. Nota: n = número de muestras..... 58

Tabla XIV. Promedio (± 1 desviación estándar), desviación estándar relativa (DER) e intervalos de la concentración total de arsénico (As_{tot}), razón As/Al y concentraciones asociadas a las fracciones litogénica (As_{lit}) y autigénica (As_{aut}) calculadas con base en los valores promedio de arcillas (Li y Schoonmaker, 2014) y carbonatos (Turekian y Wedephol, 1961) de la corteza terrestre para los sedimentos de Chula Vista y la cuenca de Cuatro Ciénegas (Poza Azul, Los Hundidos y Laguna Intermedia 1 y 2), respectivamente. Nota: n = número de muestras..... 60

Tabla XV. Promedio (± 1 desviación estándar), desviación estándar relativa (DER) e intervalos del factor de enriquecimiento de arsénico (FE_{As}) en función de las concentraciones promedio de este elemento en las arcillas (Li y Schoonmaker, 2014) y carbonatos (Turekian y Wedephol, 1961) de la corteza terrestre para los sedimentos hipersalinos de Chula Vista y los ambientes atalosalinos de la cuenca de Cuatro Ciénegas (Poza Azul, Los Hundidos y Laguna Intermedia 1 y 2), respectivamente. Nota: n = número de muestras..... 64

Tabla XVI. Promedio (± 1 desviación estándar), desviación estándar relativa (DER) e intervalos de la concentración total de plomo (Pb_{tot}), razón Pb/Al y concentraciones asociadas a las fracciones litogénica (Pb_{lit}) y autigénica (Pb_{aut}), calculadas con base en los valores promedio de arcillas (Li y Schoonmaker, 2014) y con carbonatos (Turekian y Wedephol, 1961) de la corteza terrestre para los sedimentos de Chula Vista y la cuenca de

Cuatro Ciénegas (Poza Azul, Los Hundidos y Laguna Intermedia 1 y 2), respectivamente. Nota: n = número de muestras..... 66

Tabla XVII. Promedio (± 1 desviación estándar), desviación estándar relativa (DER) e intervalos del factor de enriquecimiento de plomo (FE_{Pb}) en función de las concentraciones promedio de este elemento en las arcillas (Li y Schoonmaker, 2014) y carbonatos (Turekian y Wedephol, 1961) de la corteza terrestre para los sedimentos hipersalinos de Chula Vista y los ambientes atalosalinos de la cuenca de Cuatro Ciénegas (Poza Azul, Los Hundidos y Laguna Intermedia 1 y 2), respectivamente. Nota: n = número de muestras..... 70

Tabla XVIII. Promedio (± 1 desviación estándar), desviación estándar relativa (DER, %) e intervalos de la concentración total de azufre (S_{tot}), razón S/Al, y concentraciones litogénica (S_{lit}) y autigénica (S_{aut}) calculadas con base en los valores promedio de arcillas (Li y Schoonmaker, 2014) para los sedimentos de Chula Vista y con base en carbonatos (Turekian y Wedephol, 1961) de la corteza terrestre para los sedimentos de Chula Vista y la cuenca de Cuatro Ciénegas (Poza Azul, Los Hundidos y Laguna Intermedia 1 y 2), respectivamente. Nota: n = número de muestras..... 72

Tabla XIX. Coeficientes de correlación de Spearman para las concentraciones totales de los elementos en sedimentos de la salina de **Chula Vista** ($n = 28$). Los niveles de confianza están indicados por colores, $P < 0.05$, $P < 0.01$, $P < 0.001$ y $P < 0.0001$, ns indica que la correlación no es significativa ($P > 0.05$)..... 76

Tabla XX. Coeficientes de correlación de Spearman para las concentraciones totales de los elementos en sedimentos de la Cuenca de Cuatro Ciénegas. Los niveles de confianza están indicados por colores, $P < 0.05$, $P < 0.01$, $P < 0.001$ y $P < 0.0001$, ns indica que la correlación no es significativa ($P > 0.05$). Nota: n = número de muestras. 83

Tabla XXI. Análisis de componentes principales para los sedimentos de Cuatro Ciénegas. 102

Tabla XXII. Análisis de componentes principales para los ambientes sedimentarios con tapetes modernos, tapetes fósiles del eón Precámbrico y ambientes sin estos consorcios microbianos. 108

Figura 1. Perfiles idealizados de Mn y Fe autigénicos en la fase sólida de distintos sedimentos marinos: (a) sedimentos hemipelágicos (3685 m de profundidad; Shimmield y Price, 1986) con condiciones óxicas, en donde el oxígeno disuelto (OD) y los oxihidróxidos de Mn y Fe autigénicos se mantienen relativamente constantes con la profundidad; (b) sedimentos de la pendiente continental de Uruguay (1000 m de profundidad; Haese et al., 2000), en donde se observa la disminución en las concentraciones de Mn y Fe autigénicos producida por cambios en la química redox que promueven la reducción biológica y abiótica de Mn y Fe..... 2

Figura 2. Representación esquemática de la secuencia de aceptores de electrones durante la oxidación de la materia orgánica en sedimentos marinos. De arriba a abajo se observa el orden de sucesión de los procesos de respiración y de las zonas químicas denominadas de acuerdo a la especie disuelta dominante en el agua intersticial (Canfield y Thamdrup, 2009). 4

Figura 3. Diagrama idealizado de la disposición de las capas compuestas de grupos de microorganismos en un tapete microbiano hipersalino común. Tomado y modificado de Stal (2012) y Krumbein et al. (2013). Nota: el diagrama no está hecho a escala. 8

Figura 4. Localización del núcleo sedimentario recolectado en el sistema primario de fosas de evaporación de la compañía Salinera Occidental de Chula Vista. Imagen satelital tomada de Bing (2017). 18

Figura 5. Mapa de la cuenca Cuatro Ciénegas, Coahuila, en donde se indica con círculos los sitios de recolección de los núcleos sedimentarios en Laguna Intermedia, Los Hundidos y Poza Azul. Fotografía tomada de Google Earth (2009). 20

Figura 6. Fotografías de los sistemas acuáticos de la cuenca de Cuatro Ciénegas considerados en este estudio: (a) Poza Azul, en donde se desarrollan microbialitos cálcicos y tapetes microbianos dominados por diatomeas bentónicas; (b) Los Hundidos, en donde habitan tapetes microbianos de color verde; y (c) y (d) Laguna Intermedia de Churince en donde se puede observar lo somero que era esta laguna..... 23

Figura 7. Mapa de (a) subcuenca de Churince que aflora al oeste de la Sierra de San Marcos y Pinos en la Poza Churince, y (b) sitios en Laguna Intermedia donde fueron recolectados los dos núcleos sedimentarios. Fotografías tomadas de Google Earth (2009). 25

Figura 8. Recolección de los núcleos sedimentarios de la cuenca de Cuatro Ciénegas: (a) lago Poza Azul con presencia de microbialitos cálcicos señalado con la flecha. (b) Núcleo sedimentario de Los Hundidos en donde la flecha señala al tapete microbiano en la superficie del núcleo. (c) Núcleos de sedimentos correspondientes a Laguna Intermedia en Churince en donde las flechas señalan tapetes microbianos en la superficie, así como el cambio de coloración y tamaño de grano en las partes profundas de los núcleos. 28

Figura 9. Perfiles de las concentraciones de aluminio total (Al_{tot}) y carbonato de calcio ($CaCO_3$) en los sedimentos (a) hipersalinos de la salinera de Chula Vista y de los sedimentos atalosalinos de (b) Poza Azul, (c) Los Hundidos y (d) y e) Laguna Intermedia (1

y 2, respectivamente). El área color verde en la interfase agua-sedimento indica la presencia de tapetes microbianos..... 40

Figura 10. Perfiles de hierro total (Fe_{tot}) y razón molar Fe/Al de los sedimentos (a) hipersalinos de la salinera de Chula Vista y de los sedimentos atalosalinos de la cuenca de Cuatro Ciénegas (b) Poza Azul, (c) Los Hundidos y (d y e) Laguna Intermedia 1 y 2, respectivamente. Las líneas verticales color rojo indican las razones promedio Fe/Al en arcillas (Li y Schoonmaker, 2014) y carbonatos (Turekian y Wedepohl, 1961) de la corteza terrestre para Chula Vista (continua) y Cuatro Ciénegas (discontinuas), respectivamente. El área color verde en la interfase agua-sedimento indica la presencia de tapetes microbianos. 43

Figura 11. Perfiles de hierro litogénico (Fe_{lit}) y autigénico (Fe_{aut}) para los núcleos sedimentarios del ambiente hipersalino de (a) la salinera de Chula Vista y los atalosalinos de la cuenca de Cuatro Ciénegas (b) Poza Azul, (c) Los Hundidos y (d y e) Laguna Intermedia 1 y 2, respectivamente. Las concentraciones de Fe_{lit} y Fe_{aut} se calcularon con base en las concentraciones promedio de Fe y Al en arcillas (Li y Schoonmacker, 2014) y carbonatos (Turekian y Wedepohl, 1961) de la corteza terrestre para Chula Vista y Cuatro Ciénegas, respectivamente. Los símbolos rojos indican las muestras en que la concentración calculada de Fe_{lit} no permitió estimar la concentración de Fe_{aut} . El área color verde en la interfase agua-sedimento indica la presencia de tapetes microbianos. 45

Figura 12. Diagrama de cajas y bigotes de los factores de enriquecimiento de hierro (FE_{Fe}) calculados en función de los valores promedio de Fe y Al de arcillas (Li y Schoonmaker, 2014) y carbonatos (Turekian y Wedepohl, 1961) de la corteza terrestre para la salinera Chula Vista (CV) y la cuenca de Cuatro Ciénegas, respectivamente, la cual incluye Poza Azul (PA), Los Hundidos (LH) y los dos núcleos de Laguna Intermedia (LI 1 y LI 2). La línea roja continua corresponde al valor $FE_{Fe} = 1$, mientras que el área de color verde corresponde al rango $0.5 < FE_{Fe} < 2$. El inserto explica el significado de las cajas y bigotes. 47

Figura 13. Perfiles de manganeso total (Mn_{tot}) y razón molar Mn/Al de los sedimentos (a) hipersalinos de la salinera de Chula Vista y de los sedimentos atalosalinos de la cuenca de Cuatro Ciénegas (b) Poza Azul, (c) Los Hundidos y (d y e) Laguna Intermedia 1 y 2, respectivamente. Las líneas verticales color rojo indican las razones promedio Mn/Al en arcillas de la corteza terrestre (Li y Schoonmaker, 2014) para Chula Vista (continua). La razón promedio para carbonatos de la corteza terrestre (0.129; Turekian y Wedepohl, 1961) es tan alta que se encuentra fuera de escala. El área color verde en la interfase agua-sedimento indica la presencia de tapetes microbianos. 49

Figura 14. Perfiles de manganeso litogénico (Mn_{lit}) y autigénico (Mn_{aut}) para los núcleos sedimentarios del ambiente hipersalino de (a) la salinera de Chula Vista y los atalosalinos de la cuenca de Cuatro Ciénegas (b) Poza Azul, (c) Los Hundidos y (d y e) Laguna Intermedia 1 y 2, respectivamente. Las concentraciones de Mn_{lit} y Mn_{aut} se calcularon con base en las concentraciones promedio de Mn y Al en arcillas marinas (Li y Schoonmacker, 2014) y carbonatos (Turekian y Wedepohl, 1961) de la corteza terrestre para Chula Vista y Cuatro Ciénegas, respectivamente. Los símbolos rojos indican las muestras en que la concentración calculada de Mn_{lit} no permitió estimar la concentración de Mn_{aut} . El área color verde en la interfase agua-sedimento indica la presencia de tapetes microbianos. 51

Figura 15. Diagrama de cajas y bigotes de los factores de enriquecimiento de manganeso (FE_{Mn}) calculados en función de los valores promedio de Mn y Al de arcillas (Li y

Schoonmaker, 2014) y carbonatos (Turekian y Wedepohl, 1961) de la corteza terrestre para la salinera Chula Vista (CV) y la cuenca de Cuatro Ciénegas, respectivamente, la cual incluye Poza Azul (PA), Los Hundidos (LH) y los dos núcleos de Laguna Intermedia (LI 1 y LI 2). La línea roja continua corresponde al valor $FE_{Mn} = 1$, mientras que el área de color verde corresponde al rango $0.5 < FE_{Mn} < 2$. El inserto explica el significado de las cajas y bigotes..... 53

Figura 16. Perfiles de molibdeno total (Mo_{tot}) y razón molar Mo/Al de los sedimentos (a) hipersalinos de la salinera de Chula Vista y de los sedimentos atalosalinos de la cuenca de Cuatro Ciénegas (b) Poza Azul, (c) Los Hundidos y (d y e) Laguna Intermedia 1 y 2, respectivamente. Las líneas verticales color rojo indican las razones promedio Mo/Al en arcillas (Li y Schoonmaker, 2014) y carbonatos (Turekian y Wedepohl, 1961) de la corteza terrestre para Chula Vista (continua) y Cuatro Ciénegas (discontinuas), respectivamente. El área color verde en la interfase agua-sedimento indica la presencia de tapetes microbianos..... 55

Figura 17. Perfiles de molibdeno litogénico (Mo_{lit}) y autigénico (Mo_{aut}) para los núcleos sedimentarios del ambiente hipersalino de (a) la salinera de Chula Vista y los atalosalinos de la cuenca de Cuatro Ciénegas (b) Poza Azul, (c) Los Hundidos, y (d y e) Laguna Intermedia 1 y 2, respectivamente. Las concentraciones de Mo_{lit} y Mo_{aut} se calcularon con base en las concentraciones promedio de Mo y Al en arcillas marinas (Li y Schoonmaker, 2014) y carbonatos (Turekian y Wedepohl, 1961) de la corteza terrestre para Chula Vista y Cuatro Ciénegas, respectivamente. El área color verde en la interfase agua-sedimento indica la presencia de tapetes microbianos..... 57

Figura 18. Diagrama de cajas y bigotes de los factores de enriquecimiento de molibdeno (FE_{Mo}) calculados en función de los valores promedio de Mo y Al de arcillas (Li y Schoonmaker, 2014) y carbonatos (Turekian y Wedepohl, 1961) de la corteza terrestre para la salinera Chula Vista (CV) y la cuenca de Cuatro Ciénegas, respectivamente, la cual incluye Poza Azul (PA), Los Hundidos (LH) y los dos núcleos de Laguna Intermedia (LI 1 y LI 2). La línea roja continua corresponden a $FE_{Mo} = 1$, mientras que el área de color verde corresponde al rango $0.5 < FE_{Me} < 2$. El inserto explica el significado de las cajas y bigotes..... 59

Figura 19. Perfiles de arsénico total (As_{tot}) y razón molar As/Al de los sedimentos (a) hipersalinos de la salinera de Chula Vista y de los sedimentos atalosalinos de la cuenca de Cuatro Ciénegas (b) Poza Azul, (c) Los Hundidos y (d y e) Laguna Intermedia 1 y 2, respectivamente. Las líneas verticales color rojo indican las razones promedio As/Al en arcillas (Li y Schoonmaker, 2014) y carbonatos (Turekian y Wedepohl, 1961) de la corteza terrestre para Chula Vista (continua) y Cuatro Ciénegas (discontinuas), respectivamente. El área color verde en la interfase agua-sedimento indica la presencia de tapetes microbianos..... 61

Figura 20. Perfiles de arsénico litogénico (As_{lit}) y autigénico (As_{aut}) para los núcleos sedimentarios del ambiente hipersalino de (a) la salinera de Chula Vista y los atalosalinos de la cuenca de Cuatro Ciénegas (b) Poza Azul, (c) Los Hundidos, (d y e) Laguna Intermedia 1 y 2, respectivamente. Las concentraciones de As_{lit} y As_{aut} se calcularon con base en las concentraciones promedio de As y Al en arcillas marinas (Li y Schoonmaker, 2014) y carbonatos (Turekian y Wedepohl, 1961) de la corteza terrestre para Chula Vista y Cuatro Ciénegas, respectivamente. Los símbolos rojos indican las muestras en que la

concentración calculada de As_{lit} no permitió estimar la concentración de As_{aut} . El área color verde en la interfase agua-sedimento indica la presencia de tapetes microbianos. 63

Figura 21. Diagrama de cajas y bigotes de los factores de enriquecimiento de arsénico (FE_{As}) calculados en función de los valores promedio de As y Al de arcillas (Li y Schoonmaker, 2014) y carbonatos (Turekian y Wedepohl, 1961) de la corteza terrestre para la salinera Chula Vista (CV) y la cuenca de Cuatro Ciénegas, respectivamente, la cual incluye Poza Azul (PA), Los Hundidos (LH) y los dos núcleos de Laguna Intermedia (LI 1 y LI 2). La línea roja continua corresponde al valor $FE_{As} = 1$, mientras que el área de color verde corresponde al rango $0.5 < FE_{As} < 2$. El inserto explica el significado de las cajas y bigotes. 65

Figura 22. Perfiles de plomo total (Pb_{tot}) y razón molar Pb/Al de los sedimentos (a) hipersalinos de la salinera de Chula Vista y de los sedimentos atalosalinos de la cuenca de Cuatro Ciénegas (b) Poza Azul, (c) Los Hundidos, (d y e) Laguna Intermedia 1 y 2, respectivamente. Las líneas verticales color rojo indican las razones promedio Fe/Al en arcillas (Li y Schoonmaker, 2014) y carbonatos (Turekian y Wedepohl, 1961) de la corteza terrestre para Chula Vista (continua) y Cuatro Ciénegas (discontinuas), respectivamente. El área color verde en la interfase agua-sedimento indica la presencia de tapetes microbianos. 67

Figura 23. Perfiles de plomo litogénico (Pb_{lit}) y autigénico (Pb_{aut}) para los núcleos sedimentarios del ambiente hipersalino de (a) la salinera de Chula Vista y los atalosalinos de la cuenca de Cuatro Ciénegas (b) Poza Azul, (c) Los Hundidos y (d, e) Laguna Intermedia, respectivamente. Las concentraciones de Pb_{lit} y Pb_{aut} se calcularon con base en las concentraciones promedio de Pb y Al en arcillas marinas (Li y Schoonmaker, 2014) y carbonatos (Turekian y Wedepohl, 1961) de la corteza terrestre para Chula Vista y Cuatro Ciénegas, respectivamente. Los símbolos rojos indican las muestras en que la concentración calculada de Pb_{lit} no permitió estimar la concentración de Pb_{aut} . El área color verde en la interfase agua-sedimento indica la presencia de tapetes microbianos. 69

Figura 24. Diagrama de cajas y bigotes de los factores de enriquecimiento de plomo (FE_{Pb}) calculados en función de los valores promedio de Pb y Al de arcillas (Li y Schoonmaker, 2014) y carbonatos (Turekian y Wedepohl, 1961) de la corteza terrestre para la salinera Chula Vista (CV) y la cuenca de Cuatro Ciénegas, respectivamente, la cual incluye Poza Azul (PA), Los Hundidos (LH) y los dos núcleos de Laguna Intermedia (LI 1 y LI 2). La línea roja continua corresponde a $FE_{Pb} = 1$, mientras que el área de color verde corresponde al rango $0.5 < FE_{Pb} < 2$. El inserto explica el significado de las cajas y bigotes. 71

Figura 25. Perfiles de azufre total (S_{tot}) y razón molar S/Al de los sedimentos (a) hipersalinos de la salinera de Chula Vista y de los sedimentos atalosalinos de la cuenca de Cuatro Ciénegas (b) Poza Azul, (c) Los Hundidos y (d y e) Laguna Intermedia 1 y 2, respectivamente. Las líneas verticales color rojo indican las razones promedio Fe/Al en arcillas (Li y Schoonmaker, 2014) y carbonatos (Turekian y Wedepohl, 1961) de la corteza terrestre para Chula Vista (continua) y Cuatro Ciénegas (discontinuas), respectivamente. El área color verde en la interfase agua-sedimento indica la presencia de tapetes microbianos. 73

Figura 26. Perfiles de azufre litogénico (S_{lit}) y autigénico (S_{aut}) para los núcleos sedimentarios del ambiente hipersalino de (a) la salinera de Chula Vista y los atalosalinos de la cuenca de Cuatro Ciénegas (b) Poza Azul, (c) Los Hundidos, y (d, e) Laguna

Intermedia. Las concentraciones de S_{lit} y S_{aut} se calcularon con base en las concentraciones promedio de S y Al en arcillas marinas (Li y Schoonmacker, 2014) y carbonatos (Turekian y Wedepohl, 1961) de la corteza terrestre para Chula Vista y Cuatro Ciénegas, respectivamente. El área color verde en la interfase agua-sedimento indica la presencia de tapetes microbianos..... 74

Figura 27. Factores de enriquecimiento (FE_{Me}) en sedimentos óxicos hipersalinos de Laguna Ojo de Liebre (Valdivieso-Ojeda et al., 2014), Chula Vista, sedimentos anóxicos del Pacífico fuera de la costa de Baja California (Nameroff et al., 2002) y Golfo de California (Brumsack, 1989), y sedimentos anóxicos sulfídicos de Saanich Inlet (Morford et al., 2001). El inserto explica la disposición de los datos en la caja. El área gris horizontal representa el rango $0.5 < FE_{Me} < 2.0$ 81

Figura 28. Diagrama de cajas de los factores de enriquecimiento en los sedimentos atalosalinos de Poza Azul, Los Hundidos y Laguna Intermedia 1 y 2. El inserto explica la representación de los datos en la caja y el área gris el rango $0.5 < FE_{Me} < 2.0$, respectivamente. 86

Figura 29. Concentraciones de $CaCO_3$ vs. (a) FE_{Fe} y (b) FE_{Mn} , y de las concentraciones de S_{aut} vs. (c) FE_{Fe} y (d) FE_{Mn} para los sedimentos de la Cuenca de Cuatro Ciénegas. 87

Figura 30. Diagrama de cajas de factores de enriquecimiento de metales traza (FE_{Me}) en distintos ambientes sedimentarios: euxínicos de la Cuenca Cariaco (CC; Piper y Dean, 2002) y del Mar Negro (MN; Brumsack, 1989), Laguna Intermedia (LI 1 y LI 2), Poza Azul (PA), Los Hundidos (LH), sedimentos subyacentes de tapetes hipersalinos en Guerrero Negro (SGN), tapetes modernos de Guerrero Negro (TGN), Yellowstone (YS), estromatolitos de las Bahamas (BH), tapetes hipersalinos de Laguna Figueroa (LF) (Valdivieso-Ojeda 2009, 2014), estromatolitos fósiles (~800 Ma) de Caborca, Sonora (CB; Arenas-Islas, 2021) y tapetes fósiles (~2100 Ma) de Franceville (FV; Aubineau et al., 2020). 88

Figura 31. Perfiles de las concentraciones de Mo, As y Pb autigénicas (Mo_{aut} , As_{aut} y Pb_{aut}) y de carbonato de calcio ($CaCO_3$), azufre autigénico (S_{aut}) y aluminio total (Al_{tot}) en los sedimentos de Laguna Intermedia 1 y 2 (a, b, respectivamente). 93

Figura 32. Gráficos de dispersión de los FE_{Mo} como dependientes de las concentraciones de S_{aut} (a), los FE_{Fe} (b), los FE_{Mn} (c) y las concentraciones de $CaCO_3$ (d). 95

Figura 33. Gráficos de dispersión de los FE_{As} como dependientes de las concentraciones de S_{aut} (a), los FE_{Fe} (b), los FE_{Mn} (c) y las concentraciones de $CaCO_3$ (d). 97

Figura 34. Gráficos de dispersión de los FE_{Pb} como dependientes de las concentraciones de S_{aut} (a), los FE_{Fe} (b), los FE_{Mn} (c) y las concentraciones de $CaCO_3$ (d). 99

Figura 35. Análisis de componentes principales de los ambientes atalosalinos de Poza Azul (PA, símbolos rojos), Los Hundidos (LH, símbolos cian) y Laguna Intermedia 1 y 2 (LI1, símbolos azules; LI2, símbolos negros): (a) Porcentaje de eigenvalores que constituyen a los componentes principales. La línea roja punteada es un modelo aleatorio que indica que los componentes por encima de ella son significativos para explicar la variabilidad de los datos. (b) Gráfica de los componentes principales 1 y 2 (C1 y C2) entre los FE_{Me} de Fe, Mn, Mo, As y Pb, las concentraciones de azufre autigénico (S_{aut}), aluminio total (Al_{tot}), carbonato

de calcio (CaCO_3), profundidad y presencia/ausencia de tapetes microbianos (cuadrados) o sedimentos (círculos) de los cuatro ambientes sedimentarios de la Cuenca de Cuatro Ciénegas. 101

Figura 36. Gráfica de los componentes principales 1, 2 y 3 (C1, C2 y C3, respectivamente) de muestras de tapetes microbianos (cubos) y sedimentos (esferas) de los ambientes atalosalinos de Poza Azul (PA, símbolos rojos), Los Hundidos (LH, símbolos cian) y Laguna Intermedia 1 y 2 (LI1, símbolos azules; LI2, símbolos negros). 103

Figura 37. Análisis de componentes principales de: sedimentos modernos atalosalinos sin tapetes de Cuatro Ciénegas (CCC; círculos rojos), hipersalinos marinos de Guerrero Negro (GN; círculos azul oscuro), hipersalinos marinos de Chula Vista (CV; círculos grises), euxínicos de Cuenca Cariaco (CC; círculos cafés); tapetes microbianos modernos atalosalinos de CCC (cuadrados rojos), hipersalinos marinos de GN (cuadros azul oscuro), fósiles del Precámbrico de tapetes microbianos marinos de Franceville (FV; rombos verdes) y fósiles de estromatolitos marinos de Caborca (CB; rombos cian). En (a) se expresa el porcentaje de eigenvalores que constituyen a los componentes principales en donde la línea roja punteada es un modelo aleatorio que indica que los componentes por encima de ella son significativos para explicar la variabilidad de los datos. En (b) se graficaron los componentes principales 1 y 2 (C1 y C2) para los valores de las razones Fe/Al, Mn/Al, Mo/Al, Pb/Al, As/Al, presencia/ausencia de tapetes microbianos modernos, tapetes ,estromatolitos fósiles y sedimentos. 107

1. Introducción

1.1. Formación de minerales autigénicos: El papel del Fe y Mn en el control de los elementos traza.

Los sedimentos de ambientes marinos y atalosalinos (i.e., composición iónica distinta al agua de mar) están conformados por la mezcla de diversos componentes orgánicos e inorgánicos, tanto en la fase sólida como disueltos en el agua intersticial. Entre los componentes inorgánicos más importantes se encuentran los elementos mayores (e.g., C, N, S, P), metales de transición (e.g., Fe, Mn, Zn, Mo), metales (e.g., Pb) y no metales (e.g., Si, As). En general, gran parte de los componentes sedimentarios puede ser termodinámicamente inestable, excepto aquella fracción derivada de superficies continentales (suelos y rocas) y que únicamente pudo verse modificada durante la meteorización química y el transporte por tierra, fracción que se denomina *litogénica* (Calvert et al., 2007). Por otro lado, con la profundidad de los sedimentos, los componentes más lábiles pueden experimentar una amplia gama de reacciones químicas que incluyen hidrólisis, disolución, oxidación-reducción, precipitación y recristalización (Aller, 2014), y por su tendencia a formar minerales puede denominarse fracción *autigénica* (Calvert et al., 2007). Por esta característica, la fracción autigénica puede servir de registro sobre los cambios ambientales, lo que la vuelve ideal para reconstruir el pasado histórico del sistema deposicional (Aller, 2014).

Entre los metales más abundantes se puede considerar al Fe y Mn, ya que ocupan el cuarto (4.17 %) y décimo (0.017 %) lugar en abundancia de la corteza terrestre, respectivamente (Kendall et al., 2012; Li y Schoonmaker, 2014). Sus principales estados de oxidación son Fe(III), Fe(II), Mn(IV), Mn(III) y Mn(II), lo cual permite que ambos metales se reduzcan u oxiden dependiendo de las condiciones redox presentes en el ambiente y se encuentren en condiciones adecuadas para la formación de distintos minerales autigénicos (Glasby, 1984). En la columna de agua y en la superficie de los sedimentos cuando prevalecen condiciones óxicas (oxígeno disuelto $\geq 1 \mu\text{M}$; Berner, 1981), pH > 7.0 (Haese, 2000) y salinidad promedio del agua de mar (35 g kg^{-1} ; Glasby, 2006), el Fe y el Mn se presentan con estados de

oxidación de Fe(III) y Mn(IV), lo que los conduce a precipitarse rápidamente como oxihidróxidos autigénicos (Figura 1a). En el caso del Fe, sus principales oxihidróxidos son la goetita (FeOOH), hematita (Fe_2O_3) y ferrihidrita [$\text{Fe}(\text{OH})_3$]; mientras que los oxihidróxidos de Mn más abundantes son la vernadita ($\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), birnessita [$(\text{Na},\text{Ca})\text{Mn}_7\text{O}_{14} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$] y hausmanita (Mn_3O_4) (Rickard y Luther, 2007; Hansel y Learman, 2016). Los oxihidróxidos de Fe y Mn tienen una gran área superficial: $260 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para la vernadita (Schulz y Zabel, 2006) y de 5.4 a $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para la hematita y la ferrihidrita (Roden y Zachara, 1996), característica que les provee la capacidad de adsorber cantidades importantes de cationes metálicos como Cu^{2+} , Ni^{2+} y Zn^{2+} (Glasby, 2006), aniones como fosfatos (PO_4^{3-}), oxianiones como molibdatos (MoO_4^{2-}) y arseniatos (AsO_4^{3-}), y detritus orgánicos entre otros (Haese, 2000).

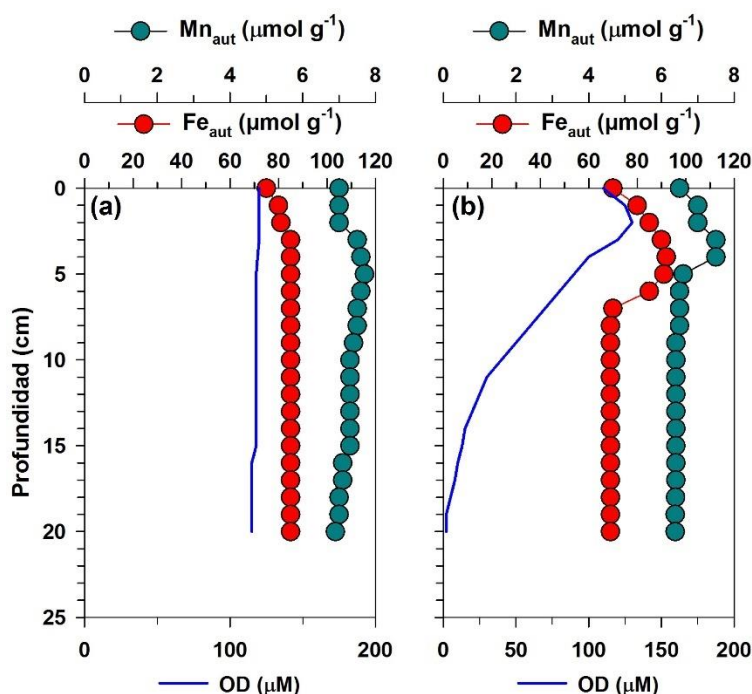


Figura 1. Perfiles idealizados de Mn y Fe autigénicos en la fase sólida de distintos sedimentos marinos: (a) sedimentos hemipelágicos (3685 m de profundidad; Shimmield y Price, 1986) con condiciones óxicas, en donde el oxígeno disuelto (OD) y los oxihidróxidos de Mn y Fe autigénicos se mantienen relativamente constantes con la profundidad; (b) sedimentos de la pendiente continental de Uruguay (1000 m de profundidad; Haese et al., 2000), en donde se observa la disminución en las concentraciones de Mn y Fe autigénicos producida por cambios en la química redox que promueven la reducción biológica y abiótica de Mn y Fe.

Debido a su abundancia y a las características antes descritas, en los ambientes sedimentarios óxicos los oxihidróxidos de Fe y Mn generalmente controlan el comportamiento y la distribución de varios metales traza (Pelizzetti y Calza, 2002; Bruland et al., 2014). Cuando persisten condiciones óxicas, la presencia de oxígeno disuelto ($OD \geq 1 \mu M$; Berner, 1981) es suficiente para mantener la respiración aeróbica, lo que ocasiona que estos minerales permanezcan estables (Canfield y Thamdrup, 2009). Sin embargo, en ambientes sedimentarios en donde la acumulación de materia orgánica es elevada ($\geq 0.5 \%$; Berner, 1981), el oxígeno disuelto se agota rápidamente debido a la respiración aeróbica, lo que ocasiona que los oxihidróxidos de Mn y Fe se disuelvan reductivamente (Figura 1b) alcanzando los estados de oxidación de Mn(II) y Fe(II) (Davison, 1993; Haese, 2000). Considerando la clasificación geoquímica de Canfield y Thamdrup (2009), las zonas en donde se acumulan las máximas concentraciones de Mn y Fe disueltos (Mn^{2+} y Fe^{2+}) se denominan zona manganosa y ferrosa, respectivamente (Figura 2).

Dependiendo de las condiciones químicas dominantes y si la bioturbación se encuentra ausente, puede predominar las condiciones anóxicas y la acumulación de Mn^{2+} y Fe^{2+} puede producir la precipitación de minerales autigénicos distintos a los oxihidróxidos, como la reidingita [$Mn_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$] y/o la rodocrosita ($MnCO_3$) para el Mn (Schulz y Zabel, 2006), y la vivianita ($Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$) y/o la siderita ($FeCO_3$) para el Fe (Berner, 1981). Si existe un elevado contenido de materia orgánica, la secuencia de los procesos de respiración puede continuar hasta la reducción de sulfato (Figura 2), proceso que promueve la liberación de ácido sulfhídrico (H_2S).

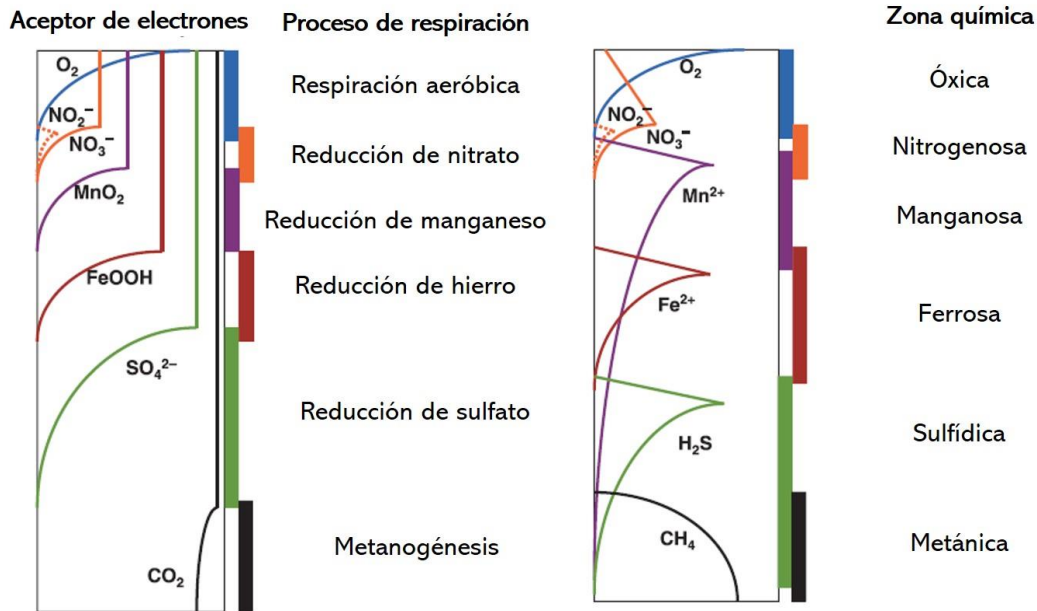


Figura 2. Representación esquemática de la secuencia de aceptores de electrones durante la oxidación de la materia orgánica en sedimentos marinos. De arriba a abajo se observa el orden de sucesión de los procesos de respiración y de las zonas químicas denominadas de acuerdo a la especie disuelta dominante en el agua intersticial (Canfield y Thamdrup, 2009).

Cuando los iones libres de S reducido (ΣS^{2-}), incluyendo el H_2S , alcanzan concentraciones $>1 \mu M$, se establecen condiciones anóxicas-sulfídicas (Canfield y Thamdrup, 2009), en donde el Fe^{2+} disuelto en el agua intersticial reacciona con los ΣS^{2-} y precipita en forma de sulfuros autigénicos (Rickard y Luther, 2007). Estas especies minerales incluyen a los sulfuros volátiles en ácido (AVS por sus siglas en inglés) y a la pirita (FeS_2). Los AVS representan al monosulfuro de hierro amorfo (FeS), a la mackinawita (FeS) y a la greigita (Fe_3S_4) (Berner, 1981), mientras que la pirita constituye uno de los principales minerales autigénicos y actúa como sumidero importante de elementos traza, como Hg, Mo y As, y en menor grado Cu, Ni, Co, Pb, Zn (Huerta-Díaz y Morse, 1992).

Es importante destacar que, si bien la pirita es importante por las razones anteriores, las condiciones para su formación son muy específicas, estas incluyen contenidos elevados de carbono orgánico lábil, sulfato disuelto y Fe reactivo (Berner, 1970, 1984), condiciones que generalmente se presentan en la mayoría de los ambientes costeros (Jørgensen et al., 2019). Sin embargo, se tiene identificado que el ambiente hipersalino de la salinera Exportadora de Sal S.A. (ESSA) en Guerrero Negro (GN), Baja California, México, presenta limitación en la formación

de pirita autigénica a causa de la presencia de concentraciones de Fe reactivo sustancialmente bajas ($< 40 \mu\text{mol g}^{-1}$; Huerta-Díaz et al., 2011). Esta característica es inesperada, ya que en dicho ambiente sedimentario hay abundantes concentraciones de sulfato disuelto que llegan a precipitar como CaSO_4 y hay desarrollo de tapetes microbianos, lo cual significa que hay una considerable acumulación de carbono orgánico y una intensa actividad de bacterias reductoras de sulfato que promueven concentraciones de ΣS^{2-} mayores a $250 \mu\text{M}$ (Jørgensen y Des Marais, 1986). A pesar de tales condiciones, en los tapetes y sedimentos de este ambiente hipersalino la pirita se encuentra en un rango de concentraciones de 0.21 a $11 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Yévenes-Burgos, 2004), menores a las reportadas para sedimentos anóxicos-sulfídicos hipersalinos del Mediterráneo (e.g., cuenca Tyro; rango: $2 - 178 \mu\text{mol g}^{-1}$; Henneke et al., 1997) y del Golfo de México (cuenca Orca, bahía Baffin $1 - 219 \mu\text{mol g}^{-1}$; Huerta-Díaz et al., 1992). La limitación en la formación de pirita es habitual en sedimentos con elevadas concentraciones de carbonatos ($\text{CaCO}_3 \geq 30 \%$; Morford y Emerson, 1999; Kappler et al., 2021) y en ambientes sedimentarios de agua dulce (Berner, 1981; Davison, 1993). Sin embargo, es poco usual en ambientes costeros que alcanzan procesos diagenéticos relacionados con la reducción de sulfato (Jørgensen et al., 2019). Es importante entonces establecer si la limitación en la formación de pirita es un fenómeno generalizado en los ambientes hipersalinos, propio únicamente del sistema hipersalino de Guerrero Negro o particular de ambientes con tapetes microbianos.

1.2. Carbonatos autigénicos y minerales evaporíticos atalosalinos

En ambientes atalosalinos, la formación de minerales evaporíticos se encuentra condicionada por la composición litológica de la cuenca de captación y del sistema de drenaje, las cuales determinan el contenido iónico a través del intemperismo hídrico y la lixiviación de las rocas que la componen (Verrecchia, 2007; Warren, 1996, 2010, 2016). Adicionalmente, la formación de minerales carbonatados y evaporíticos también se encuentra vinculada a los aportes de agua subterránea, los cuales pueden presentar condiciones químicas distintas (e incluso

temperaturas diferentes; Tóth, 1999) que promueven termodinámicamente la formación de ciertas especies cristalinas, como es el caso de la dolomita (Warren, 2000) o la anhidrita (Ossorio et al., 2014). Finalmente, el clima puede condicionar inundaciones periódicas y la consiguiente acumulación de sedimentos, así como la precipitación o disolución de especies autigénicas más solubles (Rosen, 1994; Wetzel, 2001).

Entre los ambientes atalosalinos se pueden incluir a los sistemas kársticos, originados por disolución y meteorización superficial y subterránea de minerales solubles como el yeso (CaSO_4) y la halita (NaCl), así como la disolución de la calcita (CaCO_3) por acción del CO_2 contenido en el agua de lluvia (Ford y Williams, 2007). Las cuencas kársticas se pueden dividir en dos zonas: la primera y con mayor altitud, en donde ocurren la captación hídrica y la remoción de minerales por disolución, oxidación, acidificación, y otros procesos (Tóth, 1999) que finalmente condicionan las características químicas de la segunda zona. Esta zona corresponde a la región más baja (como el lecho de un arroyo o el fondo del lago) y es en donde se deposita el agua que confluye y emerge a la superficie, la cual sufre procesos de evaporación que pueden producir la precipitación de nuevos minerales autigénicos (Tóth, 1999).

Ejemplos de ambientes kársticos se localizan en la Cuenca de Cuatro Ciénegas (CCC), ubicada en el desierto Chihuahuense al norte de México en donde la mayoría de los lagos presentan condiciones adecuadas para la formación de minerales carbonatados (Cardona et al., 2018) y, en algunos casos, condiciones para la formación de minerales sulfatados (Mamer y Newton, 2017). No hay muchos estudios sobre el comportamiento y enriquecimiento del Fe en estos ambientes, sin embargo, la naturaleza carbonatada de los suelos y sedimentos (Winsborough, 1990; Martínez-Ávalos et al., 2020) y el desarrollo de tapetes microbianos (Souza et al., 2012), son condiciones que podrían generar un contenido bajo de Fe reactivo y, como consecuencia, limitación en la formación de sulfuros de Fe (Huerta-Díaz et al., 2011; Kappler et al., 2021).

1.3. Metales traza en ambientes hipersalinos con tapetes microbianos

En algunos ambientes hipersalinos, las condiciones adversas originan que se establezcan únicamente organismos que tienen alta capacidad de resiliencia. En estos ambientes, los microorganismos bentónicos suelen desarrollarse en tapetes microbianos, una forma de vida órgano-sedimentaria presente en la Tierra desde hace aproximadamente 3700 Ma (Riding, 2011; Nutman et al., 2019). Estos consorcios de microorganismos están arreglados en capas múltiples (Figura 3) y embebidos en una densa matriz orgánica de sustancias poliméricas extracelulares (EPS, por sus siglas en inglés; Stal, 2012). La disposición de las capas es coherente, ya que en la superficie se distribuyen los microorganismos fotosintéticos oxigénicos y bacterias aerobias, mientras que en las partes más profundas se mantienen las bacterias anaerobias, tanto fotosintéticas anoxigénicas como heterótrofas, principalmente reductoras del sulfato, promoviendo condiciones anóxicas-sulfídicas (Figura 3; Franks y Stolz, 2009). Sin embargo, se ha identificado que en los distintos niveles o capas pueden presentarse microzonas, principalmente en la parte óxica, en donde pueden situarse bacterias reductoras de sulfato que aprovechan la producción de materia orgánica generada por cianobacterias filamentosas (Canfield y Des Marais, 1993). Por la cantidad de materia orgánica, el desarrollo de tapetes microbianos promueve una alta heterogeneidad microambiental y genera rápidamente reacciones como la reducción de sulfato. La estructura heterogénea de los tapetes es tan marcada que es posible tener no solo un espectro de reacciones redox, sino también reacciones opuestas como la disolución y precipitación de CaCO_3 en estrecha proximidad (escala de milímetros a centímetros) dentro del mismo intervalo de profundidad vertical (Aller, 2014).

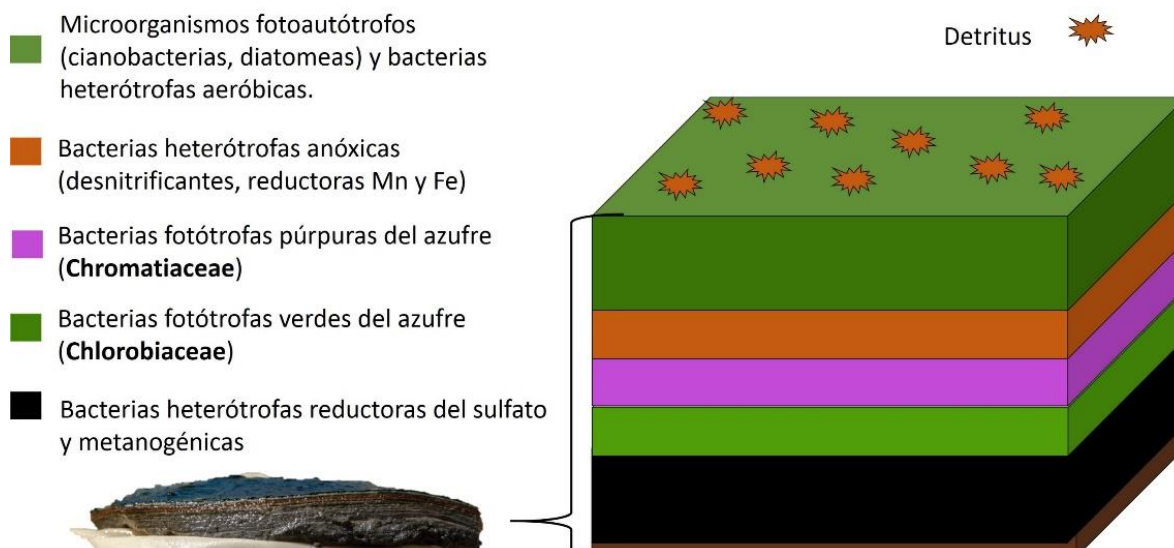


Figura 3. Diagrama idealizado de la disposición de las capas compuestas de grupos de microorganismos en un tapete microbiano hipersalino común. Tomado y modificado de Stal (2012) y Krumbein et al. (2013). Nota: el diagrama no está hecho a escala.

En la parte profunda de los tapetes microbianos, las condiciones sulfídicas generalmente son adecuadas para la precipitación de sulfuros de Fe (e.g., greigita, mackinawita, pirita), los cuales pueden coprecipitar o adsorber elementos traza como Ni, Mo y As (Sforza et al., 2017; Aubineau et al., 2020). Sin embargo, como ya se mencionó en el apartado 1.1, se ha reportado que tapetes microbianos de Guerrero Negro presentan concentraciones bajas de Fe reactivo que limitan la formación de sulfuros de Fe (Huerta-Díaz et al., 2011). Esta deficiencia de Fe reactivo se manifiesta en empobrecimientos de Fe con respecto al promedio de la corteza terrestre, los cuales pueden ser estimados por medio del factor de enriquecimiento de metales (FE_{Me}), el cual compara el contenido del metal normalizado con aluminio (Me/Al) con la misma razón Me/Al del valor de fondo de la zona de estudio. A falta de esta información, entonces es posible utilizar los valores promedio reportados para la corteza terrestre por Li y Schoonmacker (2014). Los FE_{Me} se han considerado como enriquecimientos cuando sus valores son ≥ 2.0 , o como empobrecimientos cuando sus valores son ≤ 0.5 (Huerta-Díaz et al., 2011). De esta manera, se ha determinado que los tapetes de Guerrero Negro presentan empobrecimientos de Fe ($FE_{Fe} < 0.5$; Huerta-Díaz et al., 2011); mientras que otros elementos traza presentan enriquecimientos elevados ($FE_{Me} >> 2.0$), entre ellos Mo (Valdivieso-Ojeda et al., 2014), Cd, Pb y Co (Huerta-Díaz et al., 2011, 2012). Sin

embargo, el enriquecimiento de Mo no sólo es producto del tapete como tal, ya que la condición de hipersalinidad interviene directamente en la precipitación de minerales de CaCO_3 y CaSO_4 que pueden remover al Mo de la columna de agua (Valdivieso-Ojeda et al., 2020). Una vez que estos minerales entran en contacto con los tapetes, la reducción bacteriana de sulfato se vuelve esencial al promover la movilización del Mo en diferentes especies autígenicas (entre ellas sulfuros y materia orgánica; Valdivieso-Ojeda et al., 2014, 2020). Es importante hacer notar que aún no se ha establecido si los enriquecimientos de Mo (y otros elementos) ocurren únicamente en tapetes hipersalinos, o si son una característica común de tapetes sin importar las condiciones ambientales o la edad geológica, evidencias que permitirían sustentar el uso del enriquecimiento de este y otros elementos como bioseñal de tapetes microbianos. Considerando que la mayoría de estos elementos traza (excepto Pb) son metabólicamente necesarios para los microorganismos (Gadd, 2010), sus enriquecimientos se han propuesto como una posible huella o bioseñal para la identificación de tapetes microbianos en el registro fósil sedimentario (Webb y Kamber, 2011). La búsqueda de características fosilizables es fundamental para la interpretación de tapetes microbianos antiguos y su paleo-ambiente, ya que la materia orgánica o los microfósiles de las bacterias y microalgas raramente se preservan (Noffke y Paterson, 2008; Webb y Kamber, 2011). Además, las estructuras sedimentarias producidas por los tapetes (e.g., ondulitas, penachos, pináculos, grietas poligonales; Noffke, 1998), así como los depósitos minerales denominados microbialitos (que incluyen a los estromatolitos y trombolitos; Riding, 2011), fácilmente pueden confundirse con estructuras originadas mediante procesos abióticos, complicando aún más la identificación de estos consorcios microbianos en el registro fósil (Preston, 2014; Chan et al., 2019). Por estas razones es que las bioseñales geoquímicas (e.g., factores de enriquecimiento, fracciones isotópicas) pueden funcionar como herramientas efectivas para detectar y distinguir la actividad microbiana de tapetes fósiles en el registro geológico (Sforza et al., 2017; Aubineau et al., 2020; Arenas-Islas, 2021).

1.4. Mo en ambientes sedimentarios modernos

En el océano, el Mo se encuentra principalmente disuelto en su estado más oxidado [Mo(VI)], formando el oxianión molibdato (e.g., MoO_4^{2-} ; Voegelin et al., 2009; Smedley y Kinniburgh, 2017) con una concentración aproximada de 110 nM (Liu y Algeo, 2020). En condiciones óxicas y de salinidad promedio de agua de mar, el molibdato es poco reactivo; sin embargo, en zonas costeras y en deltas de ríos se asocia fácilmente a los oxihidróxidos de Mn y en menor medida a los de Fe, lo que constituye su principal vía de ingreso a los sedimentos (Scholz et al., 2013; Chappaz et al., 2014). Adicionalmente, el Mo puede coprecipitar con carbonatos de calcio y/o ser adsorbido en arcillas minerales (Pichler y Mozaffari, 2015; Valdivieso-Ojeda et al., 2020). La reducción de Mo(VI) a Mo(IV) requiere de condiciones similares a las de la reducción de sulfato (condiciones anóxicas y concentraciones elevadas de materia orgánica; Smedley y Kinniburgh, 2017). Bajo estas condiciones, la remoción de Mo depende directamente de la concentración de iones libres de azufre reducido (ΣS^{2-}), con los que el molibdato reacciona y se transforman en tiomolibdato [$(\text{MoO}_{x-1}\text{S}_{5-x})^{2-}$, en donde $x = 4$ a 1] a través de la sustitución de los átomos de oxígeno por el azufre (Erickson y Helz, 2000; Scott y Lyons, 2012). Cuando la concentración de $\Sigma\text{S}^{2-} \leq 10 \mu\text{M}$, el Mo se presenta principalmente en forma de tiomolibdatos intermedios (e.g., $\text{MoO}_3\text{S}_2^{2-}$), los cuales generalmente son muy afines a la materia orgánica (Chappaz et al., 2014; Dahl et al., 2016). En cambio, con concentraciones de $\Sigma\text{S}^{2-} > 11 \mu\text{M}$ los tiomolibdatos presentan una mayor proporción de azufre y se adsorben o coprecipitan con los sulfuros de Fe, especialmente pirita (Smedley y Kinniburgh, 2017; Helz y Vorlicek, 2019). Sin embargo, en algunos casos, también se coprecipitan con Fe en una especie de Mo-Fe-S (Chappaz et al., 2014; Tessin et al., 2019), y rara vez forman sulfuros discretos de Mo (MoS_2 ; Bostick et al., 2003).

En ambientes hipersalinos, la formación de carbonatos y evaporitas intervienen directamente en el ciclo sedimentario del Mo. Valdivieso-Ojeda et al. (2020) propusieron en base al modelo geoquímico PHREEQC que en las fosas de evaporación de la salina de Guerrero negro, en donde la columna de agua presenta

salinidades entre 43 y 330 g kg⁻¹, se forma una solución sólida de calcita y Mo (CaCO₃-Mo). Eventualmente, esta solución se deposita en la superficie de los sedimentos y tapetes microbianos por acción de la gravedad. Es por la actividad de las bacterias reductoras de sulfato que el Mo depositado puede reaccionar con los ΣS²⁻ y comenzar a movilizarse. Adicionalmente, en fosas de evaporación de esta salina, que presentan salinidades entre 102 - 150 y 320 - 330 g kg⁻¹, se desarrollan endoevaporitas de yeso, las cuales son comunidades microbianas que viven en los espacios intersticiales del CaSO₄ (García-Maldonado et al., 2018). Las endoevaporitas pueden remover el molibdato disuelto de la columna de agua y contenerlo en concentraciones cercanas a 57.6 nmol Mo g⁻¹ (Valdivieso-Ojeda et al., 2020). Hasta donde sabemos, la salina de Guerrero Negro es el único ambiente sedimentario hipersalino y con desarrollo de tapetes microbianos en el que se ha estudiado la geoquímica de este metal. La ausencia de información de Mo y de otros elementos traza en otros ambientes hipersalinos dificulta su uso como bioseñal de tapetes microbianos.

1.5. As en ambientes sedimentarios modernos

El arsénico (As) es un metaloide que no tiene uso biológico (Oremland y Stolz, 2005) y se considera un agente contaminante de origen natural con potenciales tóxicos para todos los organismos (Lloyd y Oremland, 2006; Henke y Hutchison, 2009). En ambientes sedimentarios óxicos, el As se presenta en arseniatos (e.g., HAsO₄²⁻), los cuales se pueden adsorber o coprecipitar con los oxihidróxidos de Mn y Fe (Kulp, 2014; Tribovillard, 2020). Sin embargo, en condiciones de pH > 8.5 la remoción de As por oxihidróxidos se ve muy limitada (Kurth et al., 2017) compitiendo generalmente con la adsorción de otros aniones como los fosfatos (e.g., PO₄³⁻; Kulp, 2014). Usualmente, los arseniatos pueden sustituir a los fosfatos durante la formación de apatita y a los sulfatos durante la formación de minerales evaporíticos (como el yeso), así como durante la cristalización de minerales volcano-sedimentarios (e.g., jarosita; Henke y Hutchinson, 2009). En condiciones anóxicas, los arseniatos pueden reducirse a

arsenitos (e.g., HAsO_2^-) por procesos bióticos (Oremland et al., 2005) o abióticos (Tribovillard et al., 2006), y su reducción se favorece termodinámicamente después de la reducción del Fe (Smedley y Kinniburgh, 2017). Sin embargo, bajo condiciones anóxicas esta especie reducida permanece disuelta y poco reactiva (Sforna et al., 2017), mientras que bajo condiciones óxicas su oxidación puede ser cinéticamente lenta, con periodos de tiempo que van desde meses hasta años (Johnson y Pilson, 1975; Smedley y Kinniburgh, 2002). Son necesarias condiciones sulfídicas para que el arsenito se incorpore a la fracción sólida de los sedimentos, mediante su adsorción o coprecipitación con los sulfuros de Fe, principalmente con la pirita (Huerta-Díaz y Morse, 1992). En sedimentos en donde existe empobrecimiento de Fe reactivo y, por lo tanto, limitación en la formación de sulfuros de Fe, los arsenitos pueden reaccionar directamente con los ΣS^{2-} formando sulfuros de As discretos (e.g., oropimente; Tribovillard et al., 2020). En algunos ambientes hipersalinos atalosalinos (e.g., Lago Mono y Lago Searles; Lloyd y Oremland, 2006), el As es muy abundante ($\sim 200 \mu\text{M}$; Hollibaugh et al., 2005) y es aprovechado por una gran diversidad de bacterias y arqueas que oxidan y reducen este metaloide con el fin de obtener energía celular o remineralizar la materia orgánica (Stolz et al., 2006).

1.6. Pb en ambientes sedimentarios modernos

En general, el plomo (Pb) es considerado como contaminante porque sus principales fuentes son de origen industrial o urbano (Obhořař y Valković, 2008). Sin embargo, de manera natural existen varias fuentes minerales de Pb como galena (PbS), cerusita (PbCO_3) y anglesita (PbSO_4) (Algeo y Maynard, 2004). El intemperismo hídrico de estos minerales puede representar una fuente importante de Pb para los sistemas acuáticos, especialmente aquellos que son de naturaleza kárstica (Cardona et al., 2018). En la columna de agua y la superficie de los sedimentos de ambientes óxicos, el Pb rápidamente se asocia a partículas como la materia orgánica (Algeo y Rowe, 2012) y los oxihidróxidos de Mn y Fe (Arcéga-Cabrera, 2006). En el caso de ambientes hipersalinos, el Pb puede adsorberse o coprecipitar con minerales evaporíticos, principalmente con cloruros (Warren, 1981;

Algeo y Maynard, 2004). Finalmente, en ambientes sedimentarios anóxicos-sulfídicos, el Pb se puede asociar a la piritita sedimentaria o precipitar en forma de galena (Huerta-Díaz et al., 1998).

A pesar de su gran importancia, existen muy pocas investigaciones acerca de la distribución de metales traza en sedimentos de ambientes hipersalinos y atalosalinos. En este trabajo, se estudiaron los ambientes sedimentarios de la salina de Chula Vista (sistema hipersalino marino) y de Cuatro Ciénegas (lagos atalosalinos) para analizar la distribución autigénica y enriquecimientos de Fe, Mn, Mo, As y Pb en columnas sedimentarias, tanto en presencia como en ausencia de tapetes microbianos. Adicionalmente, se calculó una aproximación de la concentración de CaCO_3 y de S en especies autigénicas con el fin de interpretar los minerales que están influyendo en el enriquecimiento (o empobrecimientos) de metales. Con este trabajo se espera poder aclarar si los empobrecimientos de Fe (y los enriquecimientos de metales traza) son únicos de la salinera de Guerrero Negro, si es una característica que se presenta en otros sistemas hipersalinos o si únicamente se presenta en ambientes con desarrollo de tapetes microbianos. Los resultados de este estudio se espera que tengan implicaciones geoquímicas importantes con aplicaciones potenciales para la paleoceanografía e incluso para la astrobiología.

2. Hipótesis

- 1) Se espera que los sedimentos hipersalinos de la salina de Chula Vista presenten limitación en la formación de minerales autigénicos de Fe debido a una baja concentración de Fe reactivo, al igual que otros ambientes hipersalinos marinos. Los sedimentos atalosalinos de Cuatro Ciénegas también contarán con bajas disponibilidades de Fe reactivo, pero debido principalmente a su dilución por carbonatos. En todos estos casos, la limitación de Fe autigénico se verá reflejada en empobrecimientos de Fe, con $FE_{Fe} \leq 0.5$.
- 2) Se espera que los enriquecimientos de Mn sean diferentes en cada ambiente estudiado. En el hipersalino de Chula Vista, se observarán FE_{Mn} con valores

entre 0.5 > 2.0 “típicos” de un ambiente marino costero, ya que los sedimentos están constituidos principalmente por arcillas y ausencia de tapetes microbianos bentónicos. En contraste, los sedimentos atalosalinos de Cuatro Ciénegas presentarán empobrecimientos de Mn debido a la presencia de tapetes microbianos, a la elevada concentración de CaCO_3 y a que no hay evidencia de que las rocas circundantes de la cuenca contengan Mn en abundancia.

- 3) Los sedimentos de la salinera de Chula Vista presentarán enriquecimientos de Mo, As y Pb más bajos que los de Cuatro Ciénegas, debido a la baja disponibilidad de minerales autígenicos de Fe (e.g., oxihidróxidos), a que no se presenta precipitación de yeso que pudiera remover Mo y As, y a la ausencia de tapetes microbianos.
- 4) Se espera que los sedimentos de Cuatro Ciénegas presenten enriquecimientos elevados de Mo, As y Pb debido a que la naturaleza kárstica de los ambientes atalosalinos promueve una mayor disponibilidad de estos elementos traza, los cuales eventualmente pueden ser removidos por los tapetes microbianos.
- 5) A pesar de que los tapetes microbianos de Cuatro Ciénegas presentarán enriquecimientos de Mo, As y Pb mayores que los de tapetes microbianos de otros ambientes, es posible que existan patrones de enriquecimiento similares entre tapetes microbianos sin importar el ambiente sedimentario proveniente, o la edad geológica de desarrollo. Este comportamiento particular podría servir como una bioseñal para validar la biogenicidad de estructuras posiblemente asociadas al desarrollo de estos consorcios microbianos.

3. Objetivos

- 1) Establecer si la hipersalinidad, el desarrollo de tapetes y la abundancia de carbonatos son factores que influyen en el grado de enriquecimiento de los metales mayores (Fe y Mn).
- 2) Identificar si es la hipersalinidad o el desarrollo de consorcios microbianos el principal agente que puede promover enriquecimientos de Mo, As y Pb.

- 3) Comprobar si los enriquecimientos de Fe, Mn, Mo, As y Pb en sedimentos asociados a tapetes microbianos pueden servir como bioseñal de estos consorcios fósiles en el registro geológico. Esto se realizará, contrastando los enriquecimientos de Cuatro Ciénegas con datos publicados para tapetes microbianos de otros ambientes sedimentarios, y paleoambientes marinos.

4. Justificación

- 1) **Paleobiología:** Cuatro Ciénegas es un ecosistema remanente del Jurásico y Cretácico (de 160 a 90 Ma; Stinnesbeck y Frey, 2014) que en la actualidad presenta condiciones de atalosalinidad. Sin embargo, este ecosistema aún preserva tapetes microbianos filogenéticamente marinos (Falcón et al., 2007). Adicionalmente, el estudio de Fe, Mn y metales traza en sedimentos de ambientes donde dominan los procesos de evaporación y precipitación de carbonatos y sulfatos, como ocurre en Cuatro Ciénegas, puede proveer información valiosa sobre los ciclos biogeoquímicos de estos elementos. Este tipo de ambientes fueron abundantes en el pasado geológico (Wortmann y Chernyavsky, 2007) y se ha especulado que son análogos de paleo-lagos de Marte (López-Lozano et al., 2012; Souza et al., 2012). Esta característica convierte especialmente a los sedimentos de Cuatro Ciénegas en invaluable objetos de estudio, así como en una ventana al pasado geológico de la Tierra.
- 2) **Bioseñales:** entre los principales intereses del estudio de tapetes microbianos se encuentra la búsqueda de bioseñales que pudieran servir para el reconocimiento y validación de estos consorcios microbianos en el registro fósil. Los tapetes son de gran importancia ya que representan una de las formas de vida más antiguas del planeta (3700 Ma; Nutman et al., 2019), cuando posiblemente influyeron de manera importante en los ciclos biogeoquímicos. Por ejemplo, en ambientes hipersalinos con tapetes microbianos se han identificado contenidos bajos de Fe reactivo, lo que limita la formación de minerales de Fe autigénicos. Sin embargo, se han observado enriquecimientos substanciales de algunos metales traza (e.g., Mo, Cd, Co, Pb). En el caso de los sedimentos y

tapetes de Cuatro Ciénegas, aún no se han analizado los enriquecimientos o empobrecimientos de metales traza, los cuales pueden proveer información valiosa, ya que se ha determinado que sus tapetes microbianos y microbialitos pueden ser análogos a consorcios marinos de la era Mesozoica (Souza et al., 2012; Stinnesbeck et al., 2018). En algunos casos, los tapetes promueven la precipitación activa de microbialitos de CaCO_3 , los cuales son capaces de dejar registros fósiles más fácilmente identificables en la columna sedimentaria. De esta manera, investigar sobre enriquecimientos o empobrecimientos de metales traza en tapetes microbianos y microbialitos puede proveer información valiosa que podría utilizarse en la interpretación paleoambiental de ambientes atalosalinos.

- 3) **Conservación:** Por sus características únicas, Cuatro Ciénegas se encuentra enlistada bajo distintas categorías de regulación y protección por diferentes organizaciones nacionales e internacionales como: (1) Humedales de Importancia Internacional por la Convención RAMSAR (Ramsar, 2002); (2) Área Natural Protegida de flora y fauna por el Gobierno Mexicano (Carabias, 2000); y (3) sitio prioritario para la Conservación de la Naturaleza por la Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura (UNESCO) y el Fondo Mundial para la Naturaleza (WWF, por sus siglas en inglés) (De Anda et al., 2018). A pesar de su importancia, la mayoría de los lagos y manantiales de Cuatro Ciénegas puede desaparecer debido a la intensa extracción de agua para riego de cultivos de temporal (principalmente alfalfa al norte de la cuenca) y para consumo local del propio poblado (Aldama et al., 2007; Cardona et al., 2018). Debido a las características antes mencionadas, el estudio de estos ambientes y de su papel en la geoquímica global se vuelve una herramienta invaluable para proteger a Cuatro Ciénegas de la actividad antropogénica, que desde el siglo pasado se encuentra actuando negativamente sobre esta cuenca. Particular atención merece el sistema acuático de Churince (Laguna Intermedia), que en la actualidad se encuentra en un estado crítico al haber perdido un volumen considerable de agua por su desmedida extracción subterránea para fines agrícolas.

5. Descripción de las áreas de estudio

A continuación, se describirán las características generales de cada uno de los sitios que se estudiaron en este trabajo. Primero se tomó en cuenta el ambiente hipersalino de la salinera de Chula Vista, en el que existe una elevada productividad primaria, ausencia de tapetes microbianos, y como en otros ambientes con esta condición, se cree que su hipersalinidad provoca limitación de Fe para la formación de minerales autigénicos. Por otro lado, se consideraron los ambientes atalosalinos de los lagos de Poza Azul, Los Hundidos y Laguna Intermedia localizados en Cuatro Ciénegas. En estos ambientes los sedimentos son carbonatados y presentan tapetes microbianos bentónicos, condiciones que podrían originar contenidos bajos de Fe autigénico.

5.1. Salinera de Chula Vista

La salinera de Chula Vista (CV), ubicada al sur de la Bahía de San Diego, California, Estados Unidos (Figura 4), es un estuario con características de una laguna costera semicerrada que recibe agua del Océano Pacífico mediante una única entrada (Delgadillo-Hinojosa et al., 2008; Komoroske et al., 2012). Debido a que el prisma de marea es el principal flujo de aporte de agua durante todo el año, existen gradientes positivos de salinidad y temperatura con valores que van de 33.5 g kg⁻¹ y 17 °C en la boca, a 36 g kg⁻¹ y 24 °C hacia el interior (Delgadillo-Hinojosa et al., 2008). El clima de la región es semiárido mediterráneo, por lo que presenta lluvias durante el invierno (≤ 300 mm año⁻¹; NOAA, 2011) y predominancia de procesos de evaporación durante la mayor parte del año (Delgadillo-Hinojosa et al., 2008).



Figura 4. Localización del núcleo sedimentario recolectado en el sistema primario de fosas de evaporación de la compañía Salinera Occidental de Chula Vista. Imagen satelital tomada de Bing (2017).

Las condiciones climáticas y de hipersalinidad favorecieron que se estableciera La Compañía de Sal Occidental de Chula Vista, la cual produce anualmente cerca de 80000 toneladas de sal (USDoN, 2013). La salinera se compone de los sistemas primario (seis fosas de evaporación), secundario (ocho fosas de condensación) y cristalizador (17 fosas de cristalización; Figura 4), separados entre sí por diques (Blake et al., 2004). La producción de sal inicia desde la introducción de agua marina proveniente de la Bahía de San Diego hacía las fosas del sistema primario, las cuales presentan una salinidad que varía 44 y 96 g kg⁻¹ (USDoN, 2013). En este sitio se ubica la fosa en la que se recolectó el núcleo sedimentario. Además, en las fosas que alcanzan salinidades mayores a 120 g kg⁻¹

¹ (pozas 20 a 27) se precipitan sales de CaCO_3 y CaSO_4 (Javor, 1989; Oren, 2002; Warren, 2010). Posteriormente, el agua de mar concentrada por la evaporación (salmuera) se transporta al sistema cristizador (fosas ≥ 28), en donde se presentan salinidades $> 310 \text{ g kg}^{-1}$ que promueven la precipitación del NaCl y de otras sales (USDoN, 2013).

Existe poca información sobre la salinera de Chula Vista, pero de acuerdo a Javor (1989) el agua de la salinera alcanza concentraciones de PO_4^{3-} de $4 \text{ }\mu\text{M}$ y de NO_3^- de $37 \text{ }\mu\text{M}$. En sus sedimentos no se ha reportado el desarrollo de consorcios microbianos, pero se han aislado archaeas heterótrofas del género *Halobacterium* (Oren, 2002) y bacterias fototróficas anoxigénicas del filo Chlorobi que oxidan al azufre (Javor, 1989). Finalmente, cerca de la salinera existen sitios que pueden actuar como fuentes de metales traza, principalmente el Puerto Naval y el Club de Yates (Figura 4); sin embargo, no se tiene información publicada de la magnitud de los aportes de metales de estas fuentes potenciales.

5.2. Cuenca de Cuatro Ciénegas

5.2.1. Características generales

Cuatro Ciénegas es una cuenca cerrada (endorreica) localizada al este del Desierto Chihuahuense (ecorregión árida con un área de $362 \times 10^3 \text{ km}^2$; Schmidt, 1979) ubicada en el estado de Coahuila, México (Figura 5). El valle de la cuenca presenta una altitud promedio de 740 m , sin embargo, se encuentra bordeada de formaciones montañosas con altitudes mayores a 2500 m , como es el caso de La Madera ubicada al norte, La Fragua al oeste, La Purísima al este, y San Marcos y Pinos al sureste (Cardona et al., 2018; De Anda et al., 2018). Toda la cuenca cubre un área total de 1200 km^2 y presenta un clima predominantemente árido semicálido, con las mayores temperaturas presentes durante junio ($\sim 44 \text{ }^\circ\text{C}$) y las más bajas en enero ($\leq 0 \text{ }^\circ\text{C}$; Alcocer y Hammer, 2008; Medina-Chávez et al., 2020). La tasa media de evaporación es $> 2000 \text{ mm año}^{-1}$, mientras que la tasa de precipitación pluvial no supera los 200 mm año^{-1} y puede llegar a ser tan baja como 42.8 mm año^{-1} (Cardona et al., 2018).

La región de Cuatro Ciénegas es de origen kárstico por la disolución y lixiviación de rocas con minerales solubles (generalmente rocas carbonatadas y sulfatadas) que componen a las montañas que la rodean (Mckee et al., 1990; Wolaver et al., 2013). Existe una amplia heterogeneidad espacial entre las distintas subcuencas (Pérez-Ortega, 2020), además de una extrema oligotrofia debido a la baja disponibilidad de nutrientes, principalmente fósforo (Souza et al., 2012).

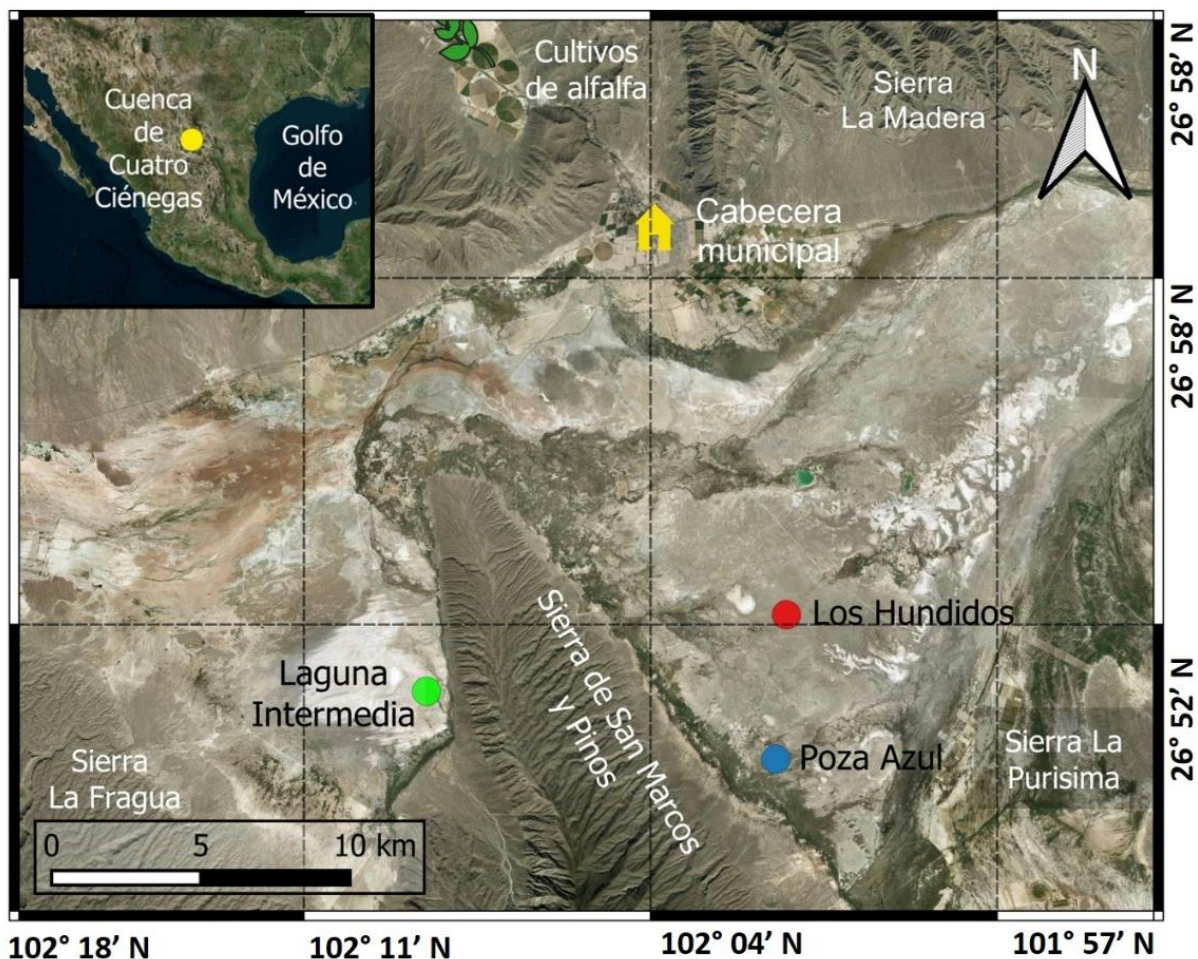


Figura 5. Mapa de la cuenca Cuatro Ciénegas, Coahuila, en donde se indica con círculos los sitios de recolección de los núcleos sedimentarios en Laguna Intermedia, Los Hundidos y Poza Azul. Fotografía tomada de Google Earth (2009).

Toda la cuenca dispone de aproximadamente 300 cuerpos de agua en forma de fosas permanentes, manantiales, lagos playa y humedales atalosalinos interconectados y abastecidos por arroyos y canales superficiales y subsuperficiales abastecidos subterráneamente de agua (Minckley et al., 2008; Cardona et al., 2018). Aunque existe una amplia heterogeneidad entre los distintos lagos, el agua de la

cuenca generalmente se encuentra dominada por los iones Ca^{2+} y SO_4^{2-} , aunque la mayoría de los lagos presenta condiciones favorables para la formación de carbonatos autigénicos (e.g., Poza Azul, Laguna Intermedia; Wolaver et al., 2008; De Anda et al., 2018). En los lagos más salinos comienzan a ser más importantes las concentraciones de Na^+ y Cl^- (e.g., Los Hundidos, Laguna Grande). Sin embargo, es hasta estos lagos en donde se establecen condiciones adecuadas para la formación de sulfatos evaporíticos como el yeso (Evans, 2005; Mamer y Newton, 2017).

En el presente trabajo, se consideraron sedimentos de tres diferentes sistemas hídricos de Cuatro Ciénegas (Figura 5): (1) Poza Azul, de la subcuenca de Santa Tecla/Pozas Azules; (2) Poza Los Hundidos, de la subcuenca Los Hundidos/Tío Cándido; y (3) Laguna Intermedia, en la subcuenca de Churince. Cada uno de estos sistemas hídricos presenta características distintivas, las cuales serán descritas a continuación.

5.2.2. Poza Azul

El lago Poza Azul (PA) forma parte de un archipiélago lagunar localizado al sureste de la Sierra de San Marcos y Pinos (Figura 5), compuesto por poco más de 60 lagos cercanos, profundos e interconectados subterráneamente (Aguirrezabala-Campano et al., 2019). PA tiene un área aproximada de 1800 m^2 y una profundidad promedio de 3.5 m (Aguirrezabala-Campano et al., 2019). Su agua presenta una temperatura promedio de $26 \pm 4 \text{ }^\circ\text{C}$ (rango de $21.5 \text{ }^\circ\text{C}$ a $27.3 \text{ }^\circ\text{C}$) durante casi todo el año y un total de sólidos disueltos que varía entre 1.5 y 2.0 g kg^{-1} (Tabla I, Cardona et al., 2018; Aguirrezabala-Campano et al., 2019).

Tabla I. Valores promedio (± 1 desviación estándar) y rangos de temperatura (T), sólidos disueltos totales (SDT), pH, oxígeno disuelto (OD) y concentraciones de iones disueltos reportados para los sistemas de las cuencas objeto de este estudio. Nota: nd = no disponible.

Variables	Poza Azul	Los Hundidos	Laguna Intermedia
T (°C)	26 $\pm$ 4 21.5 - 27.3 ^(a)	24 $\pm$ 6 17.0 - 29.7 ^(a, b)	26.1 $\pm$ 0.7 25.5 - 31.0 ^(a, b)
SDT (g kg⁻¹)	1.5 - 2.0 ^(a)	1.7 - 3.0 ^(a, b)	2.0 - 3.7 ^(a, b)
pH	6.8 - 7.6 ^(a)	7.3 - 7.5 ^(a, b)	8.1 - 9.5 ^(a, b)
OD (mM)	170 - 198 ^(d)	96 - 205 ^(d)	206 - 266 ^(c, b)
Ca²⁺ (μM)	8.9 ^(d)	8.5 ^(d)	8.2 - 8.6 ^(d)
SO₄²⁻ (μM)	14.3 ^(e)	34 ^(d)	19.7 - 34.9 ^(c)
HCO₃⁻ (μM)	3.4 ^(e)	3.4 ^(d)	1.6 - 2.9 ^(c)
Mg²⁺ (μM)	14 ^(f)	14 ^(d)	7.4 - 7.9 ^(c)
Na²⁺ (μM)	7.4 ^(f)	23 ^(d)	6.8 - 7.1 ^(c)
Cl⁻ (μM)	3.5 ^(f)	7.0 ^(d)	3.3 ^(c)
Fe (μM)	nd	9.0 ^(d)	nd
Mn (μM)	nd	0.14 ^(d)	nd
Mo (nM)	4.7 x10 ² ^(e)	9.6 x10 ² ^(d)	5.2 x10 ² ^(d)
As (nM)	1.9 x10 ² ^(e)	2.6 x10 ² ^(d)	1.5 x10 ² ^(d)
Pb (nM)	nd	7.2 ^(d)	nd

Referencias: (a) Aguirrezabala-Campano et al. (2019), (b) Cardona et al. (2018), (c) Cerritos et al. (2011), (d) Evans (2005), (e) Mamer y Newton (2017) (f) Winsborough (1990).

Los iones dominantes en el agua de PA son SO₄²⁻ y Ca²⁺, con concentraciones de 14.3 μM y 8.9 μM, respectivamente, las cuales permanecen relativamente estables a lo largo del año (Winsborough, 1990). Para esta poza, se han reportado concentraciones de HCO₃⁻ de 3.4 μM (Tabla I) y una composición sedimentaria dominada por carbonatos (Winsborough, 1990). Estas condiciones generan que algunos tapetes microbianos compuestos principalmente por cianobacterias y diatomeas bentónicas (Winsborough, 1990; Falcón et al., 2007) promuevan la formación de microbialitos con dimensiones de hasta 1 m³ (Figura 6a; Desnues et al., 2008). La parte mineral de estos microbialitos se compone principalmente de calcita y cuenta con una textura suave que se desmorona con facilidad al tacto (Winsborough, 1990; Chagas et al., 2016). De manera especulativa

se ha señalado que el desarrollo de microbialitos en PA comienza con la formación de tapetes dominados por diatomeas que acumulan materia orgánica (Winsborough, 1990) y que favorecen la sucesión ecológica de cianobacterias (e.g., *Calothrix* spp) y microorganismos heterotróficos, incluyendo bacterias reductoras de azufre (e.g., *Desulfovibrio* spp; Falcón et al., 2007).

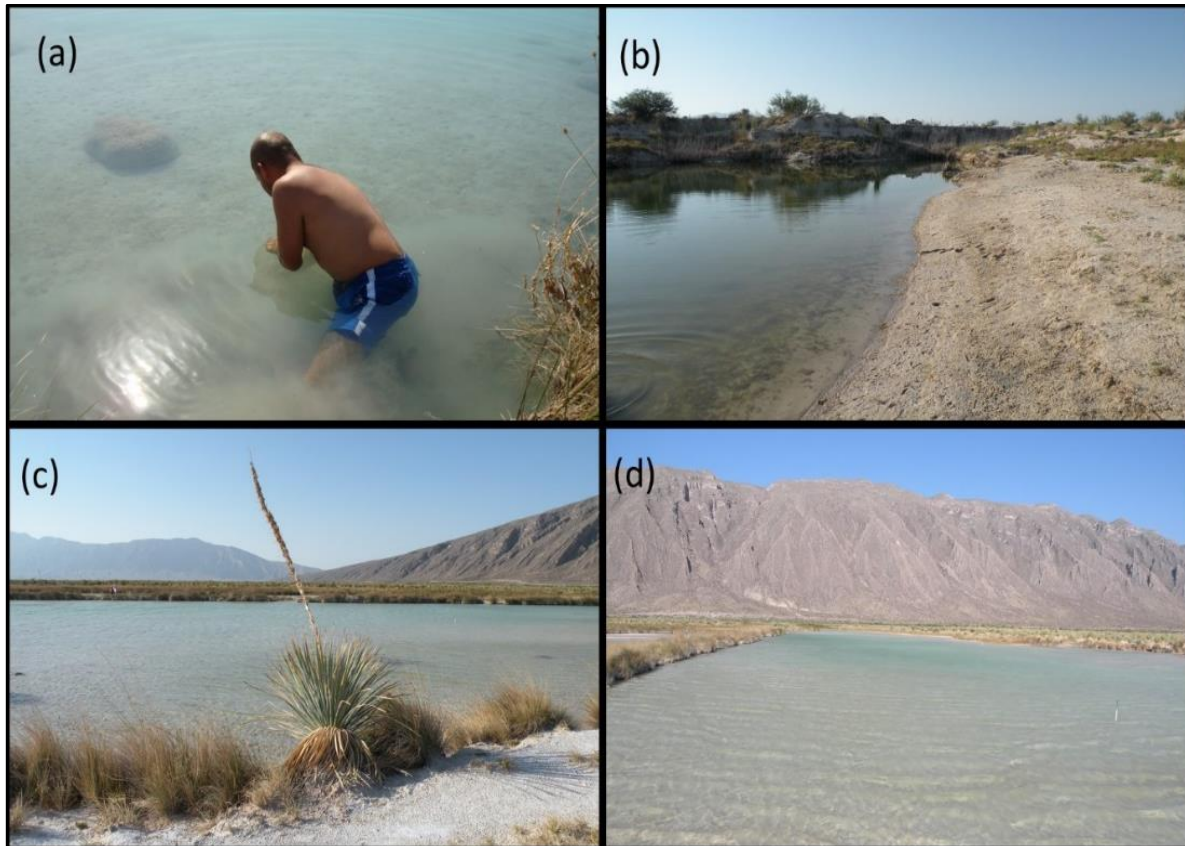


Figura 6. Fotografías de los sistemas acuáticos de la cuenca de Cuatro Ciénegas considerados en este estudio: (a) Poza Azul, en donde se desarrollan microbialitos cálcicos y tapetes microbianos dominados por diatomeas bentónicas; (b) Los Hundidos, en donde habitan tapetes microbianos de color verde; y (c) y (d) Laguna Intermedia de Churince en donde se puede observar lo somero que era esta laguna.

5.2.3. Los Hundidos

Los Hundidos (LH), lago localizado al este de la Sierra de San Marcos y Pinos (Figura 5) pertenece a la subcuenca de Tío Cándido, sistema que se compone de marismas interconectadas subterráneamente (Minckley et al., 2008; Mamer y Newton, 2017). LH es muy somero (1.5 m de profundidad; Aguirrezabala-Campano et al., 2019), similar a un humedal (Figura 6b) y cuenta con un área superficial de 1200 m². La columna de agua presenta temperaturas en un rango de 17.0 °C a 29.7 °C (promedio de 24 ± 6 °C), pH de 7.3 a 7.5, concentración de oxígeno disuelto que varía entre 95 a 205 mM, total de sólidos disueltos entre 1.7 a 3.0 g kg⁻¹ y la dominancia de los iones SO₄²⁻ y Na⁺, con concentraciones de 34 µM y 23 µM, respectivamente (Tabla I; Cardona et al., 2018).

5.2.4. Churince (Laguna Intermedia)

Churince, subcuenca localizada al oeste de la Sierra de San Marcos y Pinos (Figura 5), era hasta hace unos años una de las más grandes de la CCC, ya que llegó a tener una extensión total de 3 km y un área de 18 km² (Goldhammer y Johnson, 1999). Churince está conformada por tres lagos, uno permanente (Poza Churince) y dos efímeros (Laguna Intermedia y Laguna Grande) interconectados entre sí por ríos superficiales y subsuperficiales (Figura 7a). Churince es de gran interés científico porque en él habitan tapetes microbianos que tienen un linaje marino (Falcón et al., 2007) y por rodearse de dunas de yeso, derivadas de la desecación de su lago terminal (Szynkiewicz et al., 2010). A pesar de estas características, Churince se encuentra casi extinto en la actualidad debido al desmedido uso de agua para cultivos de temporal (Mamer y Newton, 2017; Souza et al., 2018). El lago inicial (Poza Churince; Figura 7a) todavía persiste y se abastece de agua subterránea acarreada de la cuenca alta localizada en la Sierra de San Marcos y Pinos. El agua destinada a este sistema meteoriza a su paso a distintas rocas calizas, dolomitas y evaporitas de yeso litológicas (Mamer y Newton, 2017). Cuando el agua aflora, presenta una temperatura promedio de 26.1 ± 0.7 °C con un

rango entre 25.5 y 31.0 °C. Incluso en la estación invernal el agua se mantiene a estas temperaturas, por lo que algunos autores han especulado que posiblemente parte del agua pudiera tener origen hidrotermal (Evans, 2005; Cardona et al., 2018).

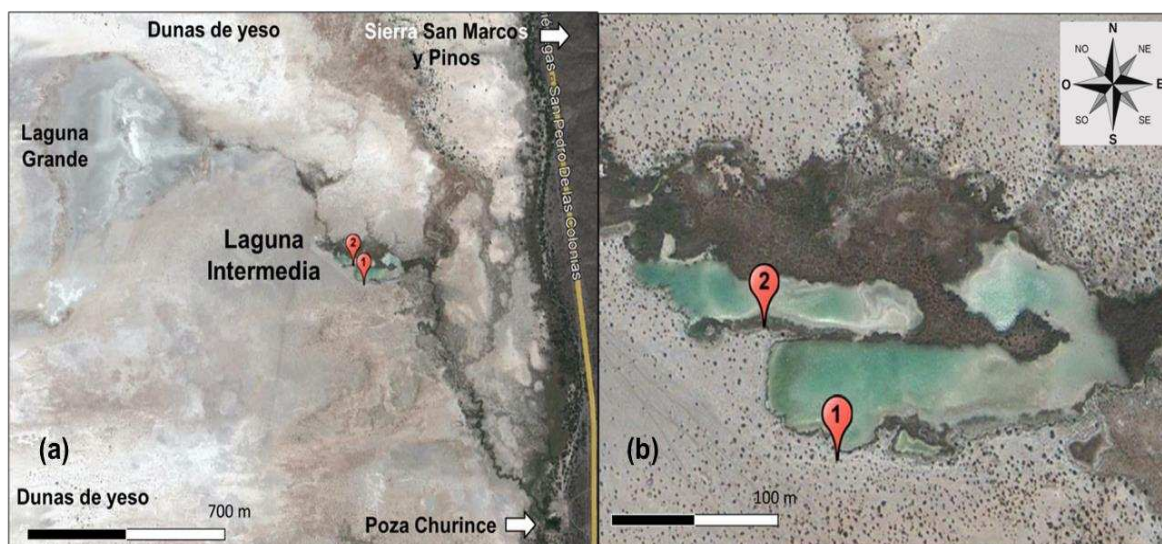


Figura 7. Mapa de (a) subcuenca de Churince que aflora al oeste de la Sierra de San Marcos y Pinos en la Poza Churince, y (b) sitios en Laguna Intermedia donde fueron recolectados los dos núcleos sedimentarios. Fotografías tomadas de Google Earth (2009).

Hasta hace diez años el abastecimiento para Poza Churince era suficiente para que fluyera hacia el norte por un arroyo serpenteante que desbordaba e inundaba Laguna Intermedia (LI). Esta laguna, en donde se recolectaron dos núcleos de sedimentos (Figura 7b), era un lago somero de 30 cm de profundidad y un área aproximada de $15 \times 10^3 \text{ m}^2$ (Falcón et al., 2007; Mamer y Newton, 2017) cuya agua presentaba concentraciones de sólidos disueltos totales que variaba entre 2.0 y 3.7 g kg⁻¹ y en donde los iones dominantes eran el SO₄²⁻ y Ca²⁺ (19.7 a 34.9 μM y 8.2 a 8.6 μM, respectivamente; Tabla I; Cardona et al., 2018; Aguirrezabala-Campano et al., 2019). Cardona et al. (2018) sugirieron que en este ambiente sedimentario ocurría desdolomitización, ya que el agua expulsada de LI era más salina que en la parte inicial del sistema, además de presentar incrementos en las concentraciones de SO₄²⁻ y Mg²⁺, pero no de Ca²⁺ y CO₃⁻. En este proceso se alcanzan condiciones para la formación de calcita, sin embargo, las concentraciones de los iones carbonatos y bicarbonatos no son suficientes para

precipitar todo el Ca^{2+} , por lo que este catión comienza a sustituir al Mg^{2+} de la dolomita $[\text{Ca},\text{Mg}(\text{CO}_3)_2]$.

Antes de que LI se desecara por completo, el agua continuaba fluyendo otros 500 metros hasta donde se acumulaba en el lago terminal, Laguna Grande (Mamer y Newton, 2017). En la actualidad este lago se encuentra completamente seco (Figura 7a), pero anteriormente cubría un área aproximada de 37000 m², por lo que era el cuerpo de agua más grande de toda la cuenca (Mamer y Newton, 2017). El transporte de agua de LI a Laguna Grande sufría procesos de evaporación que promovían el incremento en la concentración de iones disueltos, entre ellos SO_4^{2-} y Ca^{2+} . En las orillas de Laguna Grande precipitaban minerales autigénicos de yeso que eran transportados por el viento, alimentando las extensas dunas de este mineral que se sitúan al noroeste de Churince (Figura 7a; Mamer y Newton, 2017).

6. Metodología

6.1. Preparación del material

Todo el material utilizado para la recolección y el análisis de los sedimentos fue lavado con jabón libre de fosfatos, enjuagado tres veces con agua destilada y puesto en una solución de HCl al 5 % durante 24 horas. Posteriormente, el material se enjuagó tres veces con agua desionizada ($> 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$), se dejó secar a temperatura ambiente en una campana de flujo laminar y se almacenó en bolsas Ziploc(®) dentro de una caja de plástico libre de metales.

6.2. Recolección de núcleos sedimentarios

6.2.1. Salinera Occidental de Chula Vista

En junio 2013, se recolectó por medio de buceo un núcleo de sedimento de 28 cm de largo en la poza de evaporación 12 de la salinera de CV (Figura 4). El núcleo fue seccionado cada centímetro con una espátula de plástico, obteniendo un total de 28 muestras (Tabla II) las cuales fueron almacenadas en tubos de centrifuga de plástico de 50 mL, sellados con cinta de aislar y refrigerados en una hielera con

hielo seco (- 20 °C) hasta su arribo al Laboratorio de Biogeoquímica y Contaminación Marina de la Universidad Autónoma de Baja California, en Ensenada.

Tabla II. Descripción de los núcleos sedimentarios recolectados en los diferentes ambientes sedimentarios. Se incluye el número de muestras (*n*) y una breve descripción del área de estudio.

Ambiente	Código	Coordenadas		<i>n</i>	Descripción
		Norte	Oeste		
Salinera de Chula Vista	CV	32° 35' 43.44"	117° 6' 49.96"	28	Sedimentos hipersalinos. Salinidad de 44 a 96 g kg ⁻¹ (UsDoN, 2013).
Poza Azul	PA	26° 49' 37.39"	102° 01' 27.73"	30	Lago endorreico profundo. Concentración del total de sólidos disueltos de ~ 1.5 g kg ⁻¹ . Desarrollo de tapetes microbianos y microbialitos (Winsborough, 1990; Aguirrezabala-Campano et al., 2019).
Los Hundidos	LH	26° 52' 17.54"	102° 01' 12.72"	23	Lago endorreico somero similar a un humedal. Concentración del total de sólidos disueltos de 1.7 g kg ⁻¹ . Desarrollo de tapetes microbianos (Evans, 2005; Aguirrezabala-Campano et al., 2019).
Laguna Intermedia	LI 1	26° 50' 52.90"	102° 8' 31.52"	28	Lago efímero con salida a otro sistema acuático efímero que por saturación y desecación promueve la formación de evaporitas de yeso. Concentración total de sólidos disueltos de 2.0 g kg ⁻¹ . Desarrollo de tapetes microbianos y microbialitos (Evans, 2005; Cardona et al., 2017; Mamer y Newton, 2017).
	LI 2	26° 50' 55.14"	102° 08' 33.18"	40	

6.2.2. Cuenca de Cuatro Ciénegas

En mayo 2012 se recolectaron cuatro núcleos sedimentarios de diferentes longitudes en PA, LH y LI, por medio de buceo y con la ayuda de un tubo deacrílico transparente de 7.5 cm de diámetro interior. En PA se recolectó un núcleo de 30 cm de largo cerca de microbialitos vivos (Figura 8a), en LH fue recolectado un núcleo de 23 cm (Figura 8b) y en LI se recolectaron dos núcleos sedimentarios de 28 y 40 cm (Figura 8c). Cabe destacar que todos los núcleos contenían un delgado tapete microbiano en su superficie (< 2 cm). Los cuatro núcleos fueron seccionados cada centímetro y cada sección almacenada en tubos de centrífuga de plástico de 50 mL, que se sellaron con cinta de aislar y se conservaron en hielo seco (- 20 °C). Las muestras se transportaron congeladas desde Cuatro Ciénegas hasta Ensenada, en donde se almacenaron hasta su posterior procesamiento y análisis en el Laboratorio de Biogeoquímica y Contaminación Marina.

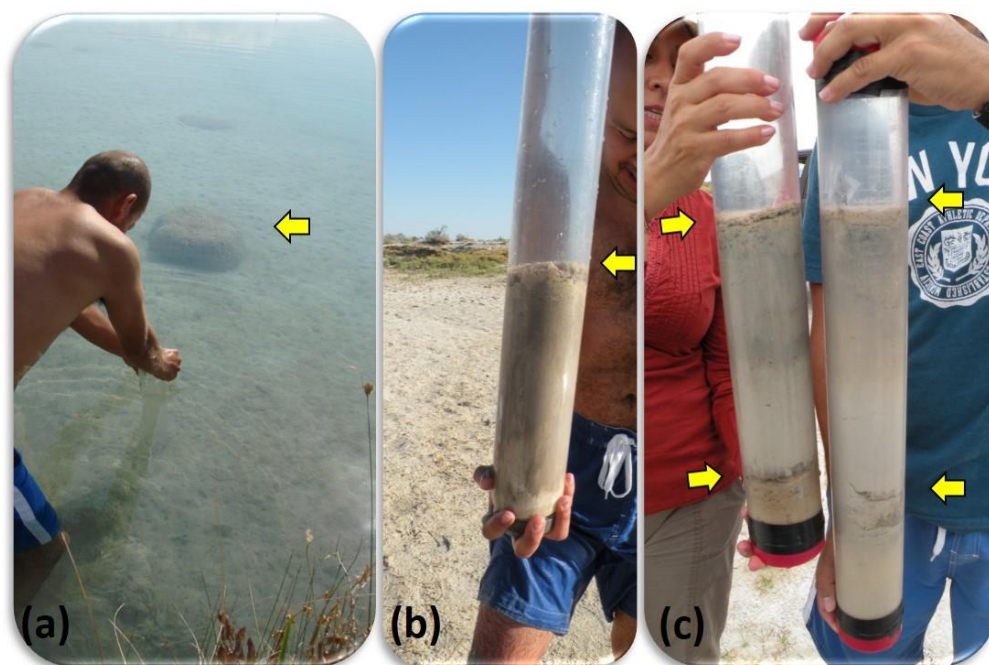


Figura 8. Recolección de los núcleos sedimentarios de la cuenca de Cuatro Ciénegas: (a) lago Poza Azul con presencia de microbialitos cálcicos señalado con la flecha. (b) Núcleo sedimentario de Los Hundidos en donde la flecha señala al tapete microbiano en la superficie del núcleo. (c) Núcleos de sedimentos correspondientes a Laguna Intermedia en Churince en donde las flechas señalan tapetes microbianos en la superficie, así como el cambio de coloración y tamaño de grano en las partes profundas de los núcleos.

6.3. Determinación de las concentraciones totales de metales

Las concentraciones totales se determinaron utilizando fluorescencia de rayos-X (XRF, por sus siglas en inglés) y espectrometría de absorción atómica con flama (EAAF). La primera se realizó con el uso de un espectrómetro portátil de XRF (p-XRF) con el que se cuantificó la concentración de Al, Fe, Mn, Mo, As, Pb, Ca y S. Sin embargo, en los sedimentos de Cuatro Ciénegas las concentraciones de Al, Fe y Mn estuvieron por debajo del límite de detección del equipo p-XRF, razón por la cual las concentraciones de estos tres elementos se determinaron por EAAF.

6.3.1. Medición de metales totales con p-XRF

Una de las ventajas más importantes del p-XRF es que es una técnica analítica no destructiva, lo cual es importante cuando las muestras que se desea analizar son raras, pertenecen a alguna colección importante o provienen de un sitio extinto (Arenas-Islas, 2021). Una de las limitaciones de este equipo es que la calibración de un elemento específico genera la pérdida de precisión multielemental (Mejía-Piña et al., 2016). Siguiendo las recomendaciones propuestas por Mejía-Piña et al. (2016) para realizar una curva de calibración por cada elemento (Al, Fe, Mn, Mo, As, Pb, Ca y S), se utilizaron materiales certificados de referencia (CRM, por sus siglas en inglés) e internos con matrices orgánicas e inorgánicas (Tabla III). Entre los CRMs seleccionados se incluyeron sedimentos marinos (e.g., BCSS-1, HISS-1, NBS-1646, NIST-2702, MESS-3, MESS-4 y PACS-2), sedimentos lacustres (FWS) y suelos (metals in soils). Adicionalmente, se utilizaron estándares internos del Laboratorio de Biogeoquímica y Contaminación Marina a los cuales anteriormente se les había determinado su concentración mediante EAAF. Estos estándares incluyen muestras de sedimentos y tapetes microbianos de Guerrero Negro, sedimentos de

Tabla III. Materiales certificados de referencia (CRM) y estándares internos (EI) utilizados para la calibración del equipo portátil de fluorescencia de rayos-X.

CRM o EI	Descripción	CRM o EI	Descripción
BCSS-1	Material certificado de sedimentos de Bahía de Chaleur, Golfo de San Lorenzo, Canadá (National Research Council of Canada).	Tomato leaves	Material de referencia de hojas de tomate (National Institute of Standards & Technology).
Citrus	Material certificado de referencia de hojas de cítricos (National Bureau of Standards).	AGC E6 AGC E7	Sedimentos del Alto Golfo de California (datos sin publicar).
FWS	Material certificado de sedimentos de agua dulce (National Institute of Standards & Technology).	BTS-21	Sedimentos superficiales de la Bahía Todos Santos, Baja California (datos sin publicar).
HISS-1	Sedimentos certificados de la plataforma continental de Hibernia, Canadá (National Research Council of Canada).	LF 01 2 LF-01 3	Muestras de sedimentos y tapetes microbianos de Laguna Figueroa (Valdivieso-Ojeda, 2009; 2014).
MESS-3 y MESS-4	Material certificado del Estuario de Miramichi, Golfo de San Lorenzo, Canadá (National Research Council of Canada).	P5-B2 Lyngbia 3	Tapetes y sedimentos de Guerrero Negro y Laguna Ojo de Liebre (Valdivieso-Ojeda, 2009; 2014).
Metals in soil	Sedimentos certificados de metales en suelos (ERA Waters company).	RP-43 RP-104	Sedimentos de la rada portuaria de Ensenada, Baja California (Huerta-Díaz et al., 2008).
NIST-2702	Material certificado de elementos inorgánicos en sedimentos marinos (National Institute of Standards & Technology).	SD-M-2/TM	Sedimentos del Mar Mediterráneo (datos sin publicar).
NBS-1646	Material certificado de sedimentos estuarinos (National Bureau of Standards).	XIXIMI-1 XIXIMI-2 XIXIMI-3	Muestras de sedimentos profundos del Golfo de México (Herska et al., 2014).
PACS-2	Material de referencia de sedimentos marinos para metales traza y otros constituyentes (National Research Council of Canada).	M1 M2	Mezcla de los estándares certificados PACS-2 y Metals in Soils (Mejía-Piña et al., 2016).
Sargasso	Material certificado de Sargasso (National Institute for Environmental Studies).	M5 M6	Mezcla de los estándares certificados PACS-2 y Sedimentos del Mar Mediterráneo (datos sin publicar).

TISSUE 2976	Material certificado de ostión (National Institute of Standards & Technology).	M7 M8	Mezcla de los estándares certificados PACS-2 y TISSUE 2976 (datos sin publicar).
----------------	---	----------	---

la Bahía de Todos Santos, sedimentos profundos del Golfo de México y sedimentos del Mar Mediterráneo, entre otros (Tabla III).

Para la calibración, se realizaron regresiones lineales con y sin intercepto forzado al origen y se consideraron aquellas regresiones que presentaron el mayor coeficiente de correlación. El límite de detección fue calculado como tres veces la desviación estándar promedio de las incertidumbres de cada estándar utilizado para la construcción de las curvas de calibración (Tabla IV; García-Orozco et al., 2020). Para el análisis de los sedimentos, se molieron ~ 2.0 g de muestra con un mortero de ágata con pistilo del mismo material hasta alcanzar la consistencia de talco. Una vez molidas las muestras se transfirieron a un contenedor de plástico marca Chemplex® 1900, al cual se le colocó en la parte inferior una película Mylar® de poliéster (6.3 cm de diámetro y 3.6 μm de grosor constante). El contenedor se acomodó en la ventana del equipo a través de la cual inciden los haces de rayos-X, con lecturas de 180 s para cada uno de los dos haces de rayos-X con que cuenta el equipo, lo que representó un tiempo total de lectura de 360 s. Una vez obtenidas las lecturas de todos los estándares, se utilizó la pendiente y el intercepto de cada curva de calibración con el fin de calcular las concentraciones de cada elemento (Tabla IV).

Tabla IV. Coeficientes de correlación (r), pendientes (m), interceptos (b), error estándar (ee) y número de estándares (n) utilizados para construir las curvas de calibración para el equipo de fluorescencia de rayos-X. Adicionalmente se reportan los límites de detección (LD) en $\mu\text{mol g}^{-1}$ para Al, Fe, Mn, S y Ca, y en nmol g^{-1} para Mo, As y Pb.

Elemento	r	$m \pm ee$	$b \pm ee$	LD	n
Al	0.990	0.736 ± 0.037	16 ± 99	9.5	9
Fe	0.999	1.140 ± 0.010	2.4 ± 6.0	2.9	7
Mn	1.000	$(97.21 \pm 0.81) \times 10^{-2}$	0.108 ± 0.094	0.10	13
Mo	0.982	0.846 ± 0.054	0	1.8	10
As	0.999	1.032 ± 0.011	$(74 \pm 66) \times 10^{-3}$	8.9	10
Pb	0.999	0.999 ± 0.010	0	4.4	16
S	0.990	0.729 ± 0.045	3.08 ± 15.02	0.62	7
Ca	0.996	1.427 ± 0.029	0	5.8	17

6.3.2. Extracción total y determinación de metales en sedimentos con EAAF

Debido a que las concentraciones de Al, Fe y Mn en los sedimentos de la CCC no pudieron detectarse por medio del p-XRF, se llevó a cabo una digestión total de los sedimentos siguiendo el método propuesto por Carignan y Tessier (1988). En este método se utilizan 0.5 g (peso seco) de sedimento, los cuales se digieren en vasos de precipitado de Teflón de 150 mL con 15 mL de ácido nítrico (HNO_3) a reflujo a una temperatura de 250 °C durante 30 minutos, cubriendo el vaso de precipitado con un vidrio de reloj del mismo material. Transcurrido ese tiempo, se disminuyó la temperatura de la plancha, se retiró el vidrio de reloj y se evaporó la muestra a sequedad, procurando que la temperatura no excediera los 200 °C. Al término de este paso, la muestra se dejó reposar hasta alcanzar temperatura ambiente (~ 25 °C), después de lo cual se le añadió 4.0 mL de ácido perclórico (HClO_4) concentrado. Los vasos de precipitado fueron cubiertos nuevamente con los vidrios de reloj y el digerido se sometió a reflujo durante 30 minutos a 250 °C. Cumplido este tiempo, la muestra se dejó reposar hasta alcanzar temperatura ambiente y enseguida se le añadió 10 mL de ácido fluorhídrico (HF) concentrado. El digerido claro y sin partículas se evaporó a sequedad y sin reflujo a una temperatura no mayor de 200 °C. Una vez evaporada y a temperatura ambiente, la muestra se recuperó con 15 mL de HNO_3 al 3 %. Cada serie de digestiones incluyó un blanco de procedimiento, el cual no contenía muestra pero que se trató de la misma manera que los sedimentos. Para determinar la precisión y exactitud de las extracciones elementales, por cada 10 muestras de sedimentos se digirió una muestra del CRM MESS-4. Las concentraciones de Al, Fe y Mn de los extractos de la digestión total se analizaron con un espectrofotómetro de absorción atómica con flama marca Agilent 200 Series AA. El límite de detección (en $\mu\text{mol g}^{-1}$), calculado como tres veces la desviación estándar de diez mediciones del estándar menos concentrado fue 1.1, 0.18 y 0.079 para Al, Fe y Mn, respectivamente. Los porcentajes de recuperación del estándar de referencia MESS-4 fueron de 116, 90 y 90 % para Al, Fe y Mn, y mostraron precisiones de 2.2, 4.9 y 2.4 %, respectivamente.

6.4. *Procesamiento de datos*

6.4.1. Normalización con aluminio

Las concentraciones de los metales totales se encuentran sujetas a variabilidades debido a la composición mineralógica de los sedimentos, al tamaño de grano y a cambios en las tasas de aporte. Estas variaciones pueden ser compensadas utilizando un agente normalizador (Kersten y Smedes, 2002) como lo es el Al, ya que es de los más usados debido a ser proporcional al contenido de aluminosilicatos (Van der Weijden, 2002), minerales derivados de la corteza terrestre (Calvert y Pedersen, 2007). Adicionalmente, la concentración de Al se comporta de manera conservativa ante los procesos de intemperismo, pedogénesis y diagénesis temprana (Van der Weijden, 2002). Por estas razones se utilizaron las concentraciones totales de Al (Al_{tot}) para normalizar las concentraciones totales de los elementos (Me_{tot}) Fe, Mn, Mo, As, Pb y S.

6.4.2. Principal mineral litogénico de los sedimentos (aproximación de las concentraciones de $CaCO_3$)

La composición litogénica de los sedimentos depende del tipo de rocas y suelos que componen su cuenca (Calvert y Pedersen, 2007). En sedimentos costeros las arcillas se encuentran entre sus principales componentes (Kersten y Smedes, 2002). En CV, la concentración promedio de Al_{tot} fue $(2.30 \pm 0.22) \times 10^3 \mu\text{mol g}^{-1}$, equivalente al $6.20 \pm 0.59 \%$ en peso (Tabla V), lo que sugiere que además de las arcillas, es posible que otras especies coloidales dominen la composición de los sedimentos (e.g., materia orgánica; Kersten y Smedes, 2002), así como es posible que haya una baja contribución de la fracción litogénica.

Tabla V. Concentraciones promedio, desviación estándar relativa (DER) e intervalos de las concentraciones totales de aluminio (Al_{tot}) y calcio (Ca_{tot}) en los sedimentos de la salinera de Chula Vista (CV), Poza Azul (PA), Los Hundidos (LH), y Laguna Intermedia 1 y 2 (LI 1 y LI 2, respectivamente).

	CV	PA	LH	LI 1	LI 2
Al_{tot} ($\mu\text{mol g}^{-1}$)					
Promedio	$(2.30 \pm 0.21) \times 10^3$	33.1 ± 6.6	24.8 ± 8.0	58 ± 28	35 ± 18
DER (%)	9	20	32	49	53
Intervalo	$(1.7 - 2.5) \times 10^3$	26.4 - 57.5	8.1 - 38.8	14 - 131	3.8 - 59.6
Ca_{tot} ($\mu\text{mol g}^{-1}$)					
Promedio	339 ± 28	$(6.92 \pm 0.27) \times 10^3$	$(4.15 \pm 0.14) \times 10^3$	$(6.47 \pm 0.30) \times 10^3$	$(6.67 \pm 0.25) \times 10^3$
DER (%)	8	4	3	36	17
Intervalo	286 - 388	$(7.7 - 6.2) \times 10^3$	$(3.9 - 4.3) \times 10^3$	$(5.5 - 6.8) \times 10^3$	$(6.2 - 7.1) \times 10^3$
n	28	31	23	28	40

Por otro lado, en ambientes kársticos tanto las arcillas como los carbonatos son minerales que pueden componer la parte litogénica de los sedimentos (Tóth, 1991; Ford y Williams, 2013). En la CCC, las concentraciones de Al_{tot} fueron aproximadamente 40 veces menores que en CV, con valores promedio en LH y LI 1 que van de 24.8 ± 8.0 a $58 \pm 28 \mu\text{mol g}^{-1}$ respectivamente (Tabla V), lo que sugiere que las arcillas ($Al_{tot} < 0.1 \%$) representan un componente menor. Por otro lado, las concentraciones promedio de calcio total (Ca_{tot}) estuvieron en el rango $(4.15 \pm 0.14) \times 10^3$ a $(6.92 \pm 0.27) \times 10^3 \mu\text{mol g}^{-1}$ para LH y PA, respectivamente (Tabla V). Con base en estos resultados y los reportes que indican que las montañas que rodean a la cuenca se componen de rocas calizas (Winsborough, 1990; Wolaver, 2008) y que la mayor parte de los suelos corresponden al tipo calcisol (Martínez-Ávalos et al., 2020), es muy posible que los carbonatos representen el principal componente de los sedimentos recolectados en la CCC.

Para determinar una aproximación del contenido de carbonato de calcio ($CaCO_3$) en los diferentes ambientes sedimentarios, se utilizó la ecuación propuesta por Morford y Emerson (1999) para la calcular concentraciones autigénicas, en este caso de Ca (Ca_{aut}):

$$Ca_{aut} = Ca_{tot} - [Al_{tot} * (Ca/Al)_{arcillas}], \quad (1)$$

en donde Ca_{tot} y Al_{tot} corresponde a las concentraciones totales de Ca y Al en la muestra, respectivamente, y $(Ca/Al)_{arcillas}$ representa la razón molar promedio de las

concentraciones de estos dos elementos en arcillas de la corteza terrestre. Para estos dos últimos valores se utilizaron las concentraciones reportadas por Li y Schoonmaker (2014). En un trabajo reciente, García-Orozco et al. (2020) identificaron que el Ca_{aut} calculado con la ecuación (1) y la concentración de carbono inorgánico estimado analíticamente mantenían una correlación lineal, proporcional (casi de 1:1) y significativa ($r = 0.99$; $P < 0.001$) lo cual sugería que la mayor parte de los carbonatos eran de Ca, y que la estimación autigénica de este metal alcalinotérreo sirve como una buena aproximación de la concentración de $CaCO_3$. Considerando lo anterior y tomando en cuenta que en este trabajo únicamente se pudo estimar la concentración de Ca_{tot} , se calculó la concentración de Ca_{aut} considerando que es un acercamiento al contenido de $CaCO_3$.

6.4.3. Fracción litogénica y autigénica

La fracción litogénica (Me_{lit}) representa la fracción derivada de la corteza terrestre por procesos de intemperismo (Calvert y Pedersen, 2007) y se refiere a la porción de los sedimentos que permanece relativamente constante durante los procesos diagenéticos. Esta fracción se puede calcular de acuerdo con la siguiente ecuación (Morford y Emerson, 1999):

$$Me_{lit} = Al_{tot} * (Me/Al)_{fondo}, \quad (2)$$

en donde Al_{tot} representa la concentración total de aluminio de la muestra y $(Me/Al)_{fondo}$ representa la razón molar del valor de fondo regional. Debido a la ausencia de datos sobre la composición de metales traza, tanto en el área circundante de Chula Vista como en la de Cuatro Ciénegas, para calcular la concentración de Me_{lit} se utilizaron los valores promedio arcillas y de carbonatos de la corteza terrestre para los sedimentos del ambiente hipersalino y para los ambientes atalosalinos, respectivamente (Tabla VI) (Turekian y Wedepohl, 1961; Li y Schoonmaker, 2014).

La fracción autigénica (Me_{aut}), que representa al contenido de los elementos originado por la formación de minerales autigénicos y que es sensible a cambios

ambientales y procesos de diagénesis temprana, se calculó como la diferencia entre la concentración total del elemento (Me_{tot}) y la del Me_{lit} :

$$Me_{aut} = Me_{tot} - Me_{lit}. \quad (3)$$

Tabla VI. Concentraciones (Me_{tot}) y razones molares Me/Al promedio para los elementos estudiados en arcillas marinas y en rocas carbonatadas de la corteza terrestre reportadas por Turekian y Wedepohl (1961) y Li y Schoonmaker (2014).

Elemento	Arcillas		Carbonatos	
	Me_{tot}	Me/Al (razón molar)	Me_{tot}	Me/Al (razón molar)
Al ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	$(3.26) \times 10^3$	---	155	---
Fe ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	845	0.259	68.0	0.437
Mn ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	15.5	4.74×10^{-3}	20.0	0.129
Mo (nmol g^{-1})	27.1	8.31×10^{-6}	4.17	26.8×10^{-6}
As (nmol g^{-1})	174	53.2×10^{-6}	13.3	85.7×10^{-6}
Pb (nmol g^{-1})	96.5	29.6×10^{-6}	43.4	279×10^{-6}
S ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	74.8	0.0229	37.4	0.240

6.4.4. Factor de Enriquecimiento

Para estimar el grado relativo de enriquecimiento o empobrecimiento de elementos traza (Fe, Mn, Mo, As y Pb), se calcularon sus respectivos factores de enriquecimiento (FE_{Me}) con base a la siguiente ecuación:

$$FE_{Me} = \frac{(Me_{tot}/Al_{tot})_{muestra}}{(Me_{tot}/Al_{tot})_{fondo}}, \quad (4)$$

en donde $(Me_{tot}/Al_{tot})_{muestra}$ representa la razón molar de la muestra y $(Me_{tot}/Al_{tot})_{fondo}$ representa la razón molar del valor de fondo (Li y Schoonmaker, 2014). Para esta ecuación, lo más adecuado sería utilizar las concentraciones promedio de una región cercana a sitio de muestreo. Sin embargo, en ausencia de esta información, se pueden utilizar los valores promedio reportados para rocas sedimentarias de la corteza terrestre (Tabla VI) (Li y Schoonmaker, 2014) para Chula Vista y rocas sedimentarias carbonatadas (Turekian y Wedepohl, 1961) para el caso de Cuatro Ciénegas. Finalmente, para distinguir entre enriquecimiento y empobrecimiento se utilizó el criterio de Huerta-Díaz et al. (2012), quienes establecieron arbitrariamente empobrecimientos cuando los valores de $FE_{Me} \leq 0.5$ y enriquecimientos si los

valores de FE_{Me} son ≥ 2 . Valores dentro del rango $0.5 < FE_{Me} < 2$ representan razones molares $Me/Al_{muestra}$ similares a los valores de fondo.

6.4.5. Análisis estadístico

Para realizar pruebas estadísticas se utilizaron los programas de cómputo Excel®, SigmaStat® y Past®. Para las correlaciones de Spearman se utilizaron las concentraciones de Me_{tot} para todos elementos considerados en este estudio, con el objetivo de reconocer comportamientos similares, posibles asociaciones o tendencias proporcionalmente negativas. Para un primer análisis de componentes principales (ACP) se consideraron los FE_{Me} de Fe, Mn, Mo, As y Pb, las concentraciones de Al_{tot} , $CaCO_3$ y S_{aut} , la profundidad y la presencia de tapetes microbianos de Cuatro Ciénegas, con el fin de reconocer las variables que diferencian o asocian a los lagos atalosalinos. Un segundo ACP se realizó utilizando los valores de las razones Me/Al de Fe, Mn, Mo, As y Pb en tapetes microbianos y sedimentos de Cuatro Ciénegas, en otros ambientes sedimentarios con y sin presencia de tapetes microbianos, y en tapetes microbianos fósiles con el objetivo de identificar una bioseñal. Adicionalmente, para construir los perfiles sedimentarios, diagramas de cajas y bigotes, y gráficos de dispersión se utilizó SigmaPlot®.

7. Resultados

7.1. Concentraciones de Al y $CaCO_3$

La concentración promedio de Al_{tot} en los sedimentos de CV fue de $(2.30 \pm 0.22) \times 10^3 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Tabla V) equivalente al $6.20\% \pm 0.59\%$ en peso, lo que sugiere que las arcillas posiblemente no dominan la fracción litogénica de los sedimentos y posiblemente otra especie mineral podría estar presentando una mayor concentración en peso (Kersten y Smedes, 2002). Adicionalmente, la aproximación de la concentración de $CaCO_3$ en CV siempre $< 2\%$ en peso (promedio de $0.65 \pm 0.43\%$; Figura 9a; Tabla VII), lo que establece que los carbonatos tienen un papel incluso

menor que las arcillas en los sedimentos de la salinera. En los ambientes atalosalinos, la concentración de CaCO_3 conformó promedios entre el $41.5 \pm 1.4 \%$ y $69.2 \pm 2.7 \%$ de los sedimentos de LH y PA (Figura 9b,d; Tabla VII). Si se toma en cuenta que un sedimento se considera carbonatado cuando se constituye por más del 30 % en peso de CaCO_3 (Morford y Emerson, 1999), estos resultados indican que todos los sedimentos de la CCC son principalmente carbonatados.

En los sedimentos de PA y LH la aproximación de la concentración de CaCO_3 se mantuvo relativamente constante entre 61 y 40 % en la superficie del tapete y 72 y 43 % en lo más profundo, mientras que la concentración de Al_{tot} disminuyó de 57 y $38.8 \mu\text{mol g}^{-1}$ a 33 y $8.1 \mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente (Figuras 9b,c). En los sedimentos de Laguna Intermedia 1 (LI 1), las concentraciones de CaCO_3 y Al_{tot} se incrementaron desde 55 % y $32 \mu\text{mol g}^{-1}$ en la interfase agua-tapete hasta 68 % y $74 \mu\text{mol g}^{-1}$ en los 18.5 cm de profundidad. Sin embargo, por debajo de esta profundidad, se presentaron cambios bruscos que generaron comportamientos inversos entre la disminución de la concentración de CaCO_3 a 55 % y el incremento de Al_{tot} a $132 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Figura 9d). En Laguna Intermedia 2 (LI 2), la concentración de CaCO_3 presenta un comportamiento similar al del Al_{tot} , lo que sugiere patrones de depositación similares para ambos componentes, excepto en la parte más superficial (0 - 5 cm) y profunda (> 29 cm) del núcleo, en donde el incremento de CaCO_3 coincidió con la disminución de Al_{tot} (Figura 9e).

Tabla VII. Promedio (± 1 desviación estándar), desviación estándar relativa (DER) e intervalos de concentración de carbonato de calcio (CaCO_3) para los sedimentos de Chula Vista, Poza Azul, Los Hundidos y Laguna Intermedia 1 y 2. Nota: n = número de muestras.

Parámetro	Chula Vista	Poza Azul	Los Hundidos	Laguna Intermedia 1	Laguna Intermedia 2
CaCO_3 (%)					
Promedio	0.65 ± 0.43	69.2 ± 2.7	41.5 ± 1.4	64.9 ± 2.9	66.7 ± 2.5
DER (%)	66	4.0	3.5	4.5	3.7
Intervalo	1.66 – 0.10	31 – 62	39 – 43	55 – 68	62 – 71
n	28	30	23	27	40

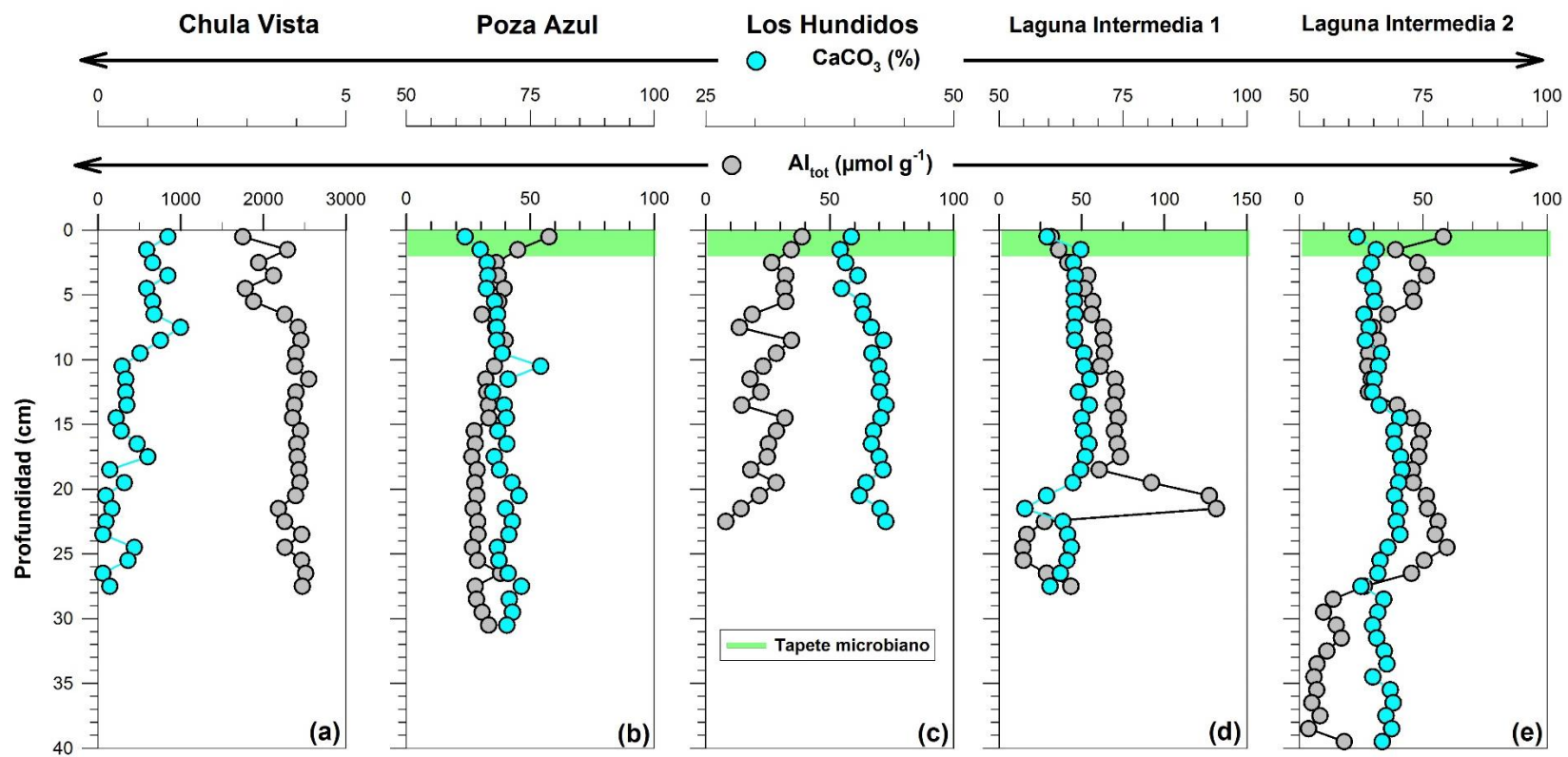


Figura 9. Perfiles de las concentraciones de aluminio total (Al_{tot}) y carbonato de calcio ($CaCO_3$) en los sedimentos (a) hipersalinos de la salinera de Chula Vista y de los sedimentos atalosalinos de (b) Poza Azul, (c) Los Hundidos y (d y e) Laguna Intermedia (1 y 2, respectivamente). El área color verde en la interfase agua-sedimento indica la presencia de tapetes microbianos.

A continuación primero se describirán los resultados correspondientes a las concentraciones totales de Fe (Fe_{tot}), razones Fe/Al, concentraciones en las fracciones litogénica y autigénica y factores de enriquecimiento. Posteriormente se describirán los resultados correspondientes a los otros elementos analizados (Mn, Mo, As y Pb). Finalmente, se tratarán los resultados del azufre (S), elemento que puede ayudar a interpretar cambios o incrementos en las condiciones redox, debido a la formación autigénica de sulfuros, así como procesos de evaporación e incrementos en la salinidad por la formación de sulfatos.

7.2. Hierro

7.2.1. Hierro total y razón Fe/Al

La concentración promedio de Fe_{tot} en los sedimentos hipersalinos de CV ($648 \pm 81 \mu\text{mol g}^{-1}$) fue hasta 32 veces mayor que en los sedimentos atalosalinos de la CCC. En los ambientes de esta última región, la concentración de Fe_{tot} fue similar, con valores promedio entre $6.4 \pm 3.1 \mu\text{mol g}^{-1}$ y $12.2 \pm 5.4 \mu\text{mol g}^{-1}$ para Laguna Intermedia 2 y 1, respectivamente (Tabla VIII).

Con la profundidad, los sedimentos hipersalinos de CV presentaron un incremento casi gradual de Fe_{tot} , desde $580 \mu\text{mol g}^{-1}$ en la interfase agua-sedimento a $780 \mu\text{mol g}^{-1}$ en la parte más profunda (Figura 10a). Por otra parte, la razón molar Fe/Al (con un promedio de 0.282 ± 0.023 ; Tabla VIII) presentó el valor máximo (0.331) en la interfase agua-sedimento, el cual disminuyó inmediatamente a 0.253 y posteriormente se incrementó continuamente hasta valores (~ 0.321) mayores al promedio de las arcillas (0.259; Tabla VI, Figura 10a; Li y Schoonmaker, 2014), posiblemente como resultado de la adición de Fe en minerales autigénicos. En los sedimentos de ambientes atalosalinos, la concentración de Fe_{tot} disminuyó desde la interfase agua-tapete de 23, 17, 7.7 y $14 \mu\text{mol g}^{-1}$ en PA, LH y LI 1 y 2, respectivamente, hasta la parte profunda en donde los valores de Fe_{tot} alcanzaron concentraciones mínimas de 7.1, 3.4, 2.1 y $1.8 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Figuras 10b-e). En los sedimentos atalosalinos, los perfiles de la razón Fe/Al generalmente tuvieron valores menores al promedio de los carbonatos (0.437; Tabla VI; Turekian y

Wedephol, 1961), excepto, entre la profundidad de los 3 y 6 centímetros de PA (Figura 10b), y de los 8 y 14 cm de LH (Figura 10c). En LI, es importante resaltar que las distribuciones de los perfiles de Fe/Al entre los perfiles 1 y 2 fueron parecidas, con valores iniciales cercanos a 0.25 que disminuyeron con la profundidad hasta llegar a ~0.15 (Figuras 10d, e). Sin embargo, en LI 2, la longitud del núcleo es 12 cm mayor, lo que permitió observar un incremento de la razón Fe/Al que alcanzó valores de ~ 0.45 en la parte más profunda (> 27 cm), los cuales resultan ligeramente mayores al promedio de carbonatos de la corteza terrestre (Figura 10e).

Tabla VIII. Promedio (± 1 desviación estándar), desviación estándar relativa (DER) e intervalos de concentración total de hierro (Fe_{tot}), razón Fe/Al y concentraciones asociadas a las fracciones litogénica (Fe_{lit}) y autigénica (Fe_{aut}), calculadas con base en los valores promedio de arcillas (Li y Schoonmaker, 2014) y carbonatos (Turekian y Wedephol, 1961) de la corteza terrestre para los sedimentos de Chula Vista y la cuenca de Cuatro Ciénegas (Poza Azul, Los Hundidos y Laguna Intermedia 1 y 2), respectivamente. Nota: n = número de muestras.

Parámetro	Chula Vista	Poza Azul	Los Hundidos	Laguna Intermedia 1	Laguna Intermedia 2
Fe_{tot} ($\mu mol\ g^{-1}$)					
Promedio	648 $\pm$ 81	9.8 $\pm$ 5.0	11.9 $\pm$ 3.7	12.2 $\pm$ 5.4	6.4 $\pm$ 3.1
DER (%)	12	51	31	44	53
Intervalo	455 – 786	5.3 – 22.9	3.4 – 19.6	2.1 – 18.6	3.8 – 59.6
Fe/Al (razón molar)					
Promedio	0.282 $\pm$ 0.023	0.29 $\pm$ 0.10	0.51 $\pm$ 0.18	0.212 $\pm$ 0.052	0.212 $\pm$ 0.072
DER (%)	8.1	35	36	24	34
Intervalo	0.25 – 0.331	0.14 – 0.529	0.31 – 1.06	0.13 – 0.292	0.14 – 0.484
Fe_{lit} ($\mu mol\ g^{-1}$)					
Promedio	596 $\pm$ 56	14.5 $\pm$ 2.9	10.8 $\pm$ 3.5	26 $\pm$ 12	14.6 $\pm$ 7.8
DER (%)	8.1	20	32	49	53
Intervalo	454 – 660	11.5 – 25.1	3.5 – 17.0	6.3 – 57.5	1.7 – 26.1
Fe_{aut} ($\mu mol\ g^{-1}$)					
Promedio	54 $\pm$ 47	0.0	0.0	0.0	0.0
DER (%)	87	---	40	---	---
Rango	< LD – 140	< LD – 2.8	< LD – 8.4	---	---
Intervalo	0.39		1.6		
n	28	30	23	27	40

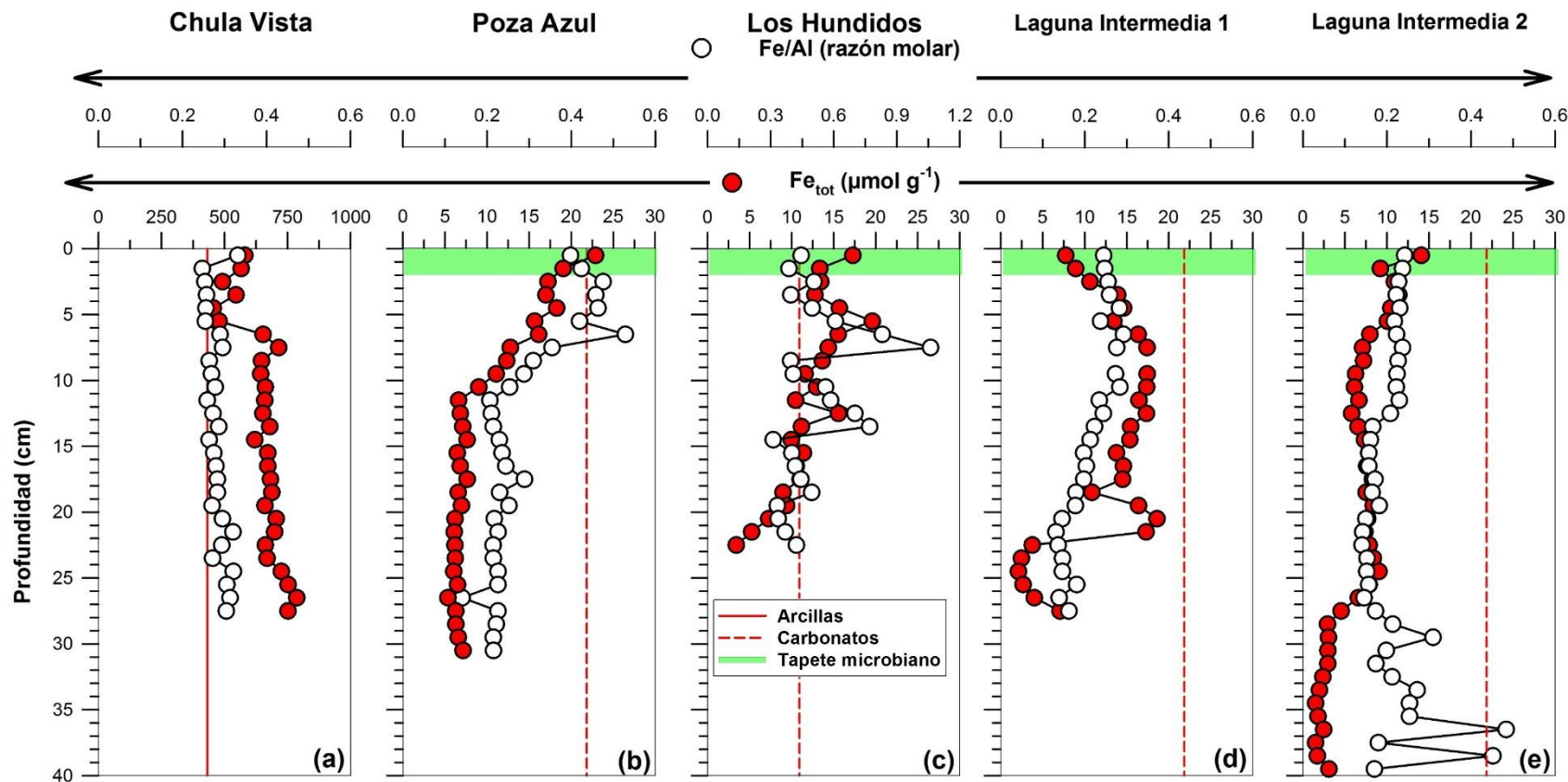


Figura 10. Perfiles de hierro total (Fe_{tot}) y razón molar Fe/Al de los sedimentos (a) hipersalinos de la salinera de Chula Vista y de los sedimentos atalosalinos de la cuenca de Cuatro Ciénegas (b) Poza Azul, (c) Los Hundidos y (d y e) Laguna Intermedia 1 y 2, respectivamente. Las líneas verticales color rojo indican las razones promedio Fe/Al en arcillas (Li y Schoonmaker, 2014) y carbonatos (Turekian y Wedepohl, 1961) de la corteza terrestre para Chula Vista (continua) y Cuatro Ciénegas (discontinuas), respectivamente. El área color verde en la interfase agua-sedimento indica la presencia de tapetes microbianos.

7.2.2. Hierro litogénico y autigénico

Como cabría esperar, en todos los ambientes sedimentarios la fracción litogénica de Fe (Fe_{lit}) dominó sobre la autigénica (Fe_{aut}). En la salinera de CV, el Fe_{lit} mostró una concentración promedio de $596 \pm 56 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Tabla VIII). Este resultado indica que en los sedimentos de CV el Fe se encuentra asociado principalmente a la porción litogénica, ya que la concentración de Fe_{aut} ($Fe_{aut} = 54 \pm 47 \mu\text{mol g}^{-1}$; Tabla VIII) representó únicamente el 8 % del Fe_{tot} . En este mismo ambiente, las mayores concentraciones de Fe_{aut} estuvieron presentes en la interfase agua-sedimento ($127 \mu\text{mol g}^{-1}$) y en la zona más profunda ($130 \mu\text{mol g}^{-1}$) (Figura 11a). Por debajo de la interfase agua-sedimento, el Fe_{aut} disminuyó inmediatamente a concentraciones por debajo del límite de detección ($LD = 0.39 \mu\text{mol g}^{-1}$; Tabla VIII) y fue hasta los 7 cm que sus concentraciones comenzaron a incrementarse, lo que sugiere que a partir de esta profundidad ocurren condiciones adecuadas para la formación de minerales autigénicos de Fe.

Debido a la naturaleza kárstica de los ambientes atalosalinos, las concentraciones de Fe_{lit} y Fe_{aut} se calcularon utilizando los valores promedio de carbonatos de la corteza terrestre. Sin bien estos sedimentos se componen principalmente de $CaCO_3$ (Figuras 9b-e), la concentración calculada de Fe_{lit} no permitió estimar las concentraciones de Fe_{aut} para algunos segmentos de PA y LH (Figuras 11b, c) y para todo el núcleo completo de LI 1 y 2 (Figuras 11d, e), por lo que puede decirse que Fe_{aut} se encuentran por debajo del límite de detección ($LD = 1.6 \mu\text{mol g}^{-1}$; Tabla VIII).

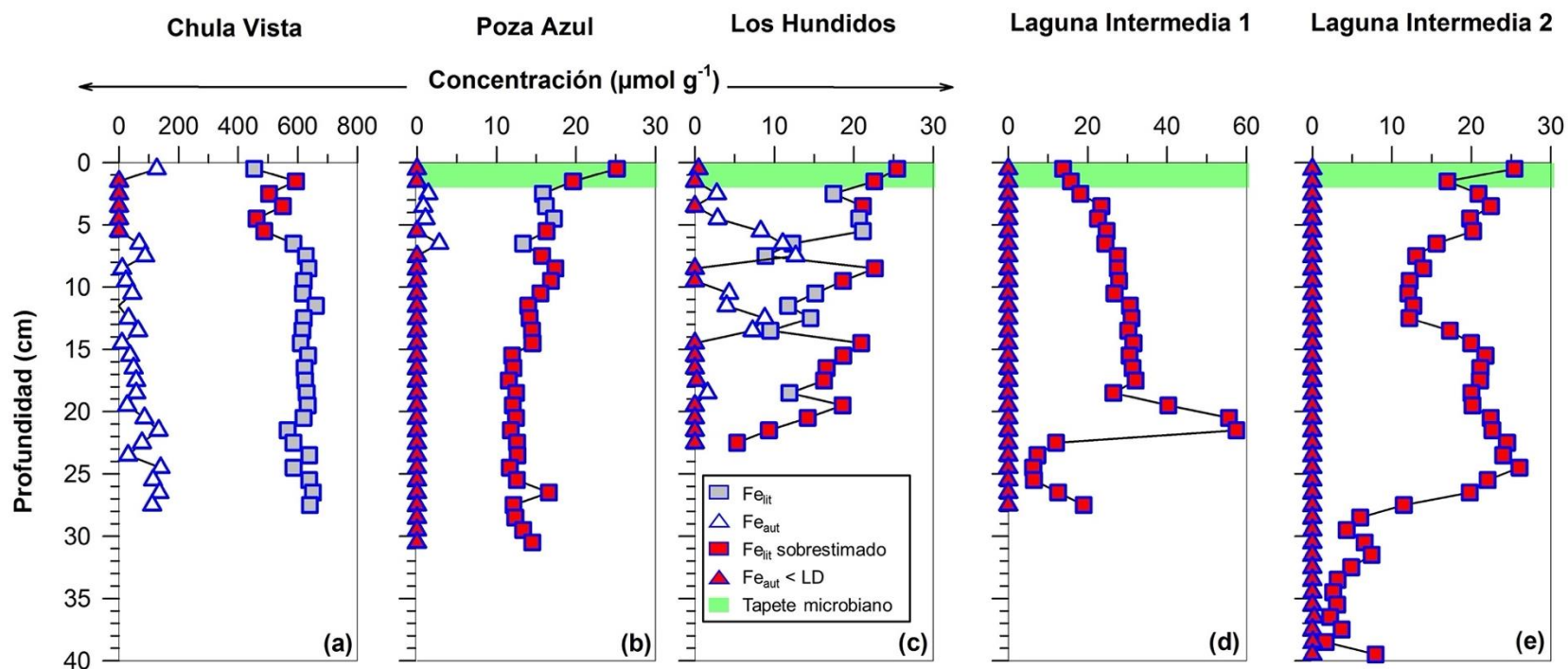


Figura 11. Perfiles de hierro litogénico (Fe_{lit}) y autigénico (Fe_{aut}) para los núcleos sedimentarios del ambiente hipersalino de (a) la salinera de Chula Vista y los atalosalinos de la cuenca de Cuatro Ciénegas (b) Poza Azul, (c) Los Hundidos y (d y e) Laguna Intermedia 1 y 2, respectivamente. Las concentraciones de Fe_{lit} y Fe_{aut} se calcularon con base en las concentraciones promedio de Fe y Al en arcillas (Li y Schoonmacker, 2014) y carbonatos (Turekian y Wedepohl, 1961) de la corteza terrestre para Chula Vista y Cuatro Ciénegas, respectivamente. Los símbolos rojos indican las muestras en que la concentración calculada de Fe_{lit} no permitió estimar la concentración de Fe_{aut} . El área color verde en la interfase agua-sedimento indica la presencia de tapetes microbianos.

7.2.3. Factor de enriquecimiento de Fe

En general, los factores de enriquecimiento de Fe (FE_{Fe}) no se encontraron enriquecidos ni empobrecidos, con valores entre $0.5 < FE_{Fe} < 2.0$ (Figura 13). Sin embargo, en LI 1 y 2 casi el 50% de los valores de FE_{Fe} fueron ≤ 0.5 , lo que indica que este ambiente es el más empobrecido de Fe (Tabla IX; Figura 13).

Tabla IX. Promedio (± 1 desviación estándar), desviación estándar relativa (DER) e intervalos del factor de enriquecimiento de hierro (FE_{Fe}) en función de las concentraciones promedio de este elemento en arcillas (Li y Schoonmaker, 2014) y carbonatos (Turekian y Wedephol, 1961) de la corteza terrestre para los sedimentos hipersalinos de Chula Vista y los ambientes atalosalinos de la cuenca de Cuatro Ciénegas (Poza Azul, Los Hundidos y Laguna Intermedia 1 y 2), respectivamente. Nota: n = número de muestras.

Parámetro	Chula Vista	Poza Azul	Los Hundidos	Laguna Intermedia 1	Laguna Intermedia 2
Promedio	1.087 ± 0.087	0.65 ± 0.23	1.16 ± 0.42	0.48 ± 0.12	0.49 ± 0.16
DER (%)	8.1	35	36	24	34
Intervalo	0.95 - 1.28	0.32 - 1.21	0.71 - 2.43	0.30 - 0.669	0.32 - 1.11
n	28	30	23	27	40

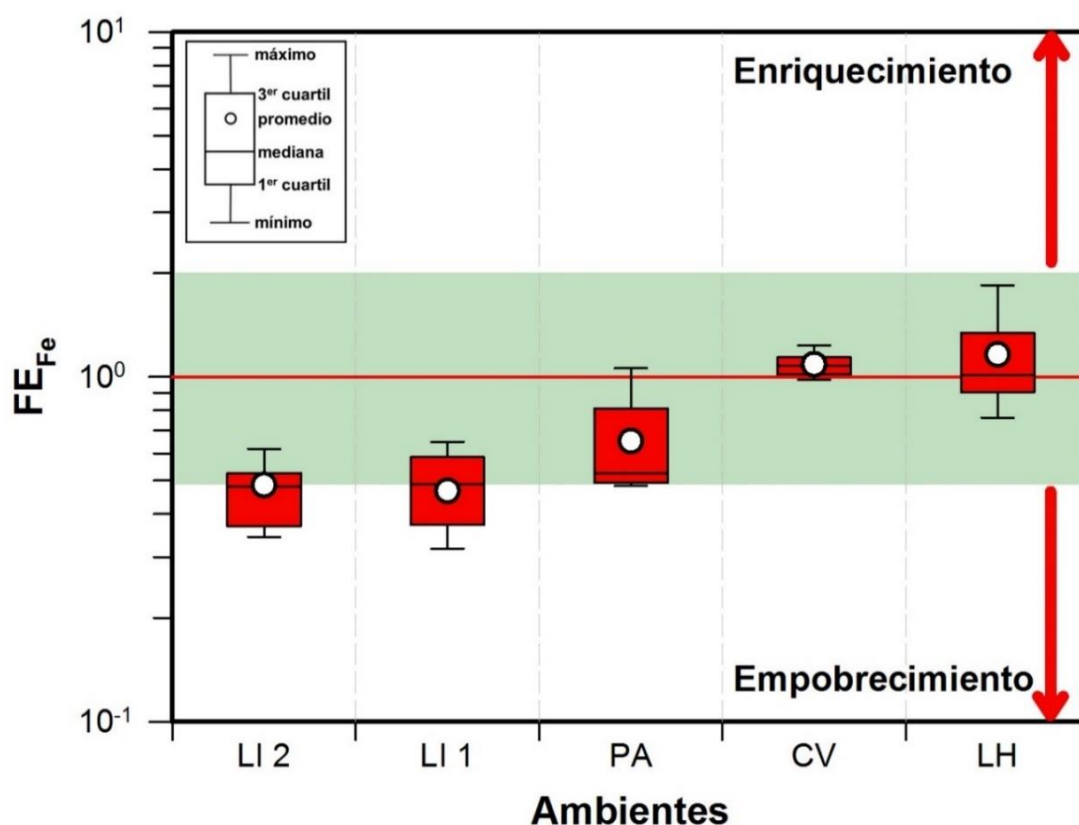


Figura 12. Diagrama de cajas y bigotes de los factores de enriquecimiento de hierro (FE_{Fe}) calculados en función de los valores promedio de Fe y Al de arcillas (Li y Schoonmaker, 2014) y carbonatos (Turekian y Wedephol, 1961) de la corteza terrestre para la salinera Chula Vista (CV) y la cuenca de Cuatro Ciénegas, respectivamente, la cual incluye Poza Azul (PA), Los Hundidos (LH) y los dos núcleos de Laguna Intermedia (LI 1 y LI 2). La línea roja continua corresponde al valor $FE_{Fe} = 1$, mientras que el área de color verde corresponde al rango $0.5 < FE_{Fe} < 2$. El inserto explica el significado de las cajas y bigotes.

7.3. Manganeso

7.3.1. Manganeso total y Mn/Al

La concentración promedio de Mn total ($Mn_{tot} = 9.33 \pm 0.70 \mu\text{mol g}^{-1}$) en los sedimentos hipersalinos de CV fue aproximadamente veinte veces mayor que las concentraciones de Mn_{tot} medidas en los ambientes atalosalinos, cuyos promedios estuvieron en el rango 0.236 ± 0.038 a $0.43 \pm 0.11 \mu\text{mol g}^{-1}$ para LI y LH, respectivamente (Tabla X).

Con la profundidad de los sedimentos de CV, los perfiles de Mn_{tot} y Mn/Al son similares y permanecen constantes con la profundidad; en el caso de la razón molar Mn/Al [promedio de $(4.07 \pm 0.34) \times 10^{-3}$; Tabla X] siempre fue menor a la razón promedio de arcillas (4.7×10^{-3} ; Tabla VI) excepto a los 4 cm en donde el valor de 5.3×10^{-3} sugiere un pequeño enriquecimiento de Mn (Figura 13a). En los ambientes atalosalinos, la concentración de Mn_{tot} disminuyó con la profundidad desde 0.52, 0.64, 0.23 y $0.33 \mu\text{mol g}^{-1}$ en la interfase agua-tapete de PA, LH y LI 1 y 2, respectivamente, hasta alcanzar mínimos de 0.17, 0.23, 0.17 y $0.14 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Figuras 13b-e). Después de la normalización, todos los ambientes atalosalinos presentaron valores de Mn/Al menores al valor promedio de carbonatos (0.129; Tabla VI), lo que sugiere que la naturaleza carbonatada de los sedimentos posiblemente diluye el contenido de Mn (Figuras 13b-e). Con la profundidad de los sedimentos de PA, el perfil de la razón molar Mn/Al fue muy similar al de la concentración total (Figura 13b), lo que sugiere que minerales de Mn influenciados por procesos diagenéticos están disolviéndose reductivamente. Por otro lado los perfiles de la misma razón en LH y LI fueron diferentes a la concentración total y se incrementan con la profundidad, sugiriendo que los incrementos y variaciones están relacionados con la adición de Mn a especies reactivas (e.g., carbonatos, materia

orgánica).

Tabla X. Promedio (± 1 desviación estándar), desviación estándar relativa (DER) e intervalos de concentración total de manganeso (Mn_{tot}), razón Mn/Al y concentraciones asociadas a las fracciones litogénica (Mn_{lit}) y autigénica (Mn_{aut}) con base en los valores promedio de arcillas (Li y Schoonmaker, 2014) y carbonatos (Turekian y Wedephol, 1961) de la corteza terrestre para los sedimentos de Chula Vista y la cuenca de Cuatro Ciénegas (Poza Azul, Los Hundidos y Laguna Intermedia 1 y 2), respectivamente. Nota: n = número de muestras.

Parámetro	Chula Vista	Poza Azul	Los Hundidos	Laguna Intermedia 1	Laguna Intermedia 2
Mn_{tot} ($\mu mol\ g^{-1}$)					
Promedio	9.33 $\pm$ 0.70	0.31 $\pm$ 0.12	0.43 $\pm$ 0.11	0.278 $\pm$ 0.059	0.236 $\pm$ 0.038
DER (%)	8	39	25	21	17
Intervalo	7.7 - 10.4	0.16 - 0.52	0.24 - 0.64	0.17 - 0.415	0.14 - 0.328
$Mn/Al \times 10^{-3}$ (razón molar)					
Promedio	4.07 $\pm$ 0.34	9.1 $\pm$ 2.7	19.0 $\pm$ 6.4	5.9 $\pm$ 3.5	12 $\pm$ 12
DER (%)	8	30	33	58	101
Intervalo	3.5 - 5.26	5.0 - 14.9	9.0 - 33.5	2.6 - 18.9	4.3 - 55.1
Mn_{lit} ($\mu mol\ g^{-1}$)					
Promedio	10.9 $\pm$ 1.0	4.26 $\pm$ 0.85	3.2 $\pm$ 1.0	7.5 $\pm$ 3.6	4.3 $\pm$ 2.3
DER (%)	9.4	20	32	49	53
Intervalo	8.3 - 12.1	3.4 - 7.40	1.0 - 5.00	1.9 - 16.9	0.49 - 7.67
Mn_{aut} ($\mu mol\ g^{-1}$)					
Promedio	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
DER (%)	---	---	---	---	---
Intervalo	< LD - 0.91	---	---	---	---
LD	58 $\times 10^{-3}$			1.3	
n	28	31	23	28	40

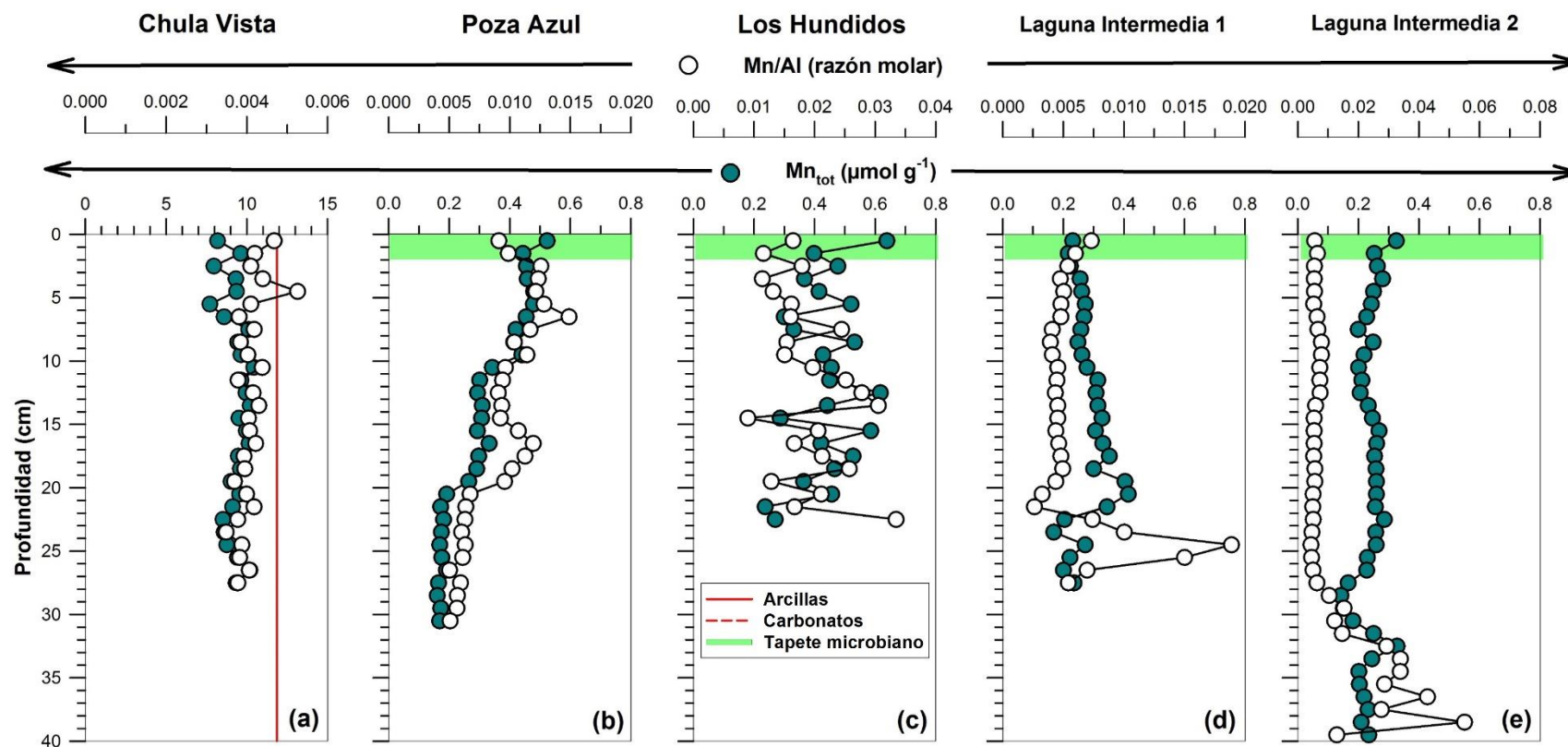


Figura 13. Perfiles de manganeso total (Mn_{tot}) y razón molar Mn/Al de los sedimentos (a) hipersalinos de la salinera de Chula Vista y de los sedimentos atalosalinos de la cuenca de Cuatro Ciénegas (b) Poza Azul, (c) Los Hundidos y (d y e) Laguna Intermedia 1 y 2, respectivamente. Las líneas verticales color rojo indican las razones promedio Mn/Al en arcillas de la corteza terrestre (Li y Schoonmaker, 2014) para Chula Vista (continua). La razón promedio para carbonatos de la corteza terrestre (0.129; Turekian y Wedepohl, 1961) es tan alta que se encuentra fuera de escala. El área color verde en la interfase agua-sedimento indica la presencia de tapetes microbianos.

7.3.2. Manganeso litogénico y autigénico

Los sedimentos hipersalinos de CV presentaron concentraciones de Mn litogénico (Mn_{lit}) que representaron más del 100% del Mn_{tot} (Tabla X). La única concentración de Mn_{aut} ($0.91 \mu\text{mol g}^{-1}$) por encima del LD ($0.058 \mu\text{mol g}^{-1}$; Tabla X) se identificó a los 4 cm de profundidad (Figura 14a), lo cual implica que la formación de especies reactivas de este metal se encuentra muy limitada.

En todos los sedimentos atalosalinos, el cálculo de Mn_{lit} con el valor promedio de los carbonatos sobreestimó la concentración de Mn en esta fracción, representando concentraciones 1000 veces mayores que el Mn_{tot} (Tabla X). Esto último indicó que todos los sedimentos de la CCC contienen una concentración de Mn menor que el valor de fondo, que además implicó que todas las concentraciones de Mn_{aut} resultaran muy bajas para ser determinadas ($LD = 1.3 \mu\text{mol g}^{-1}$; Tabla X; Figuras 14b-e).

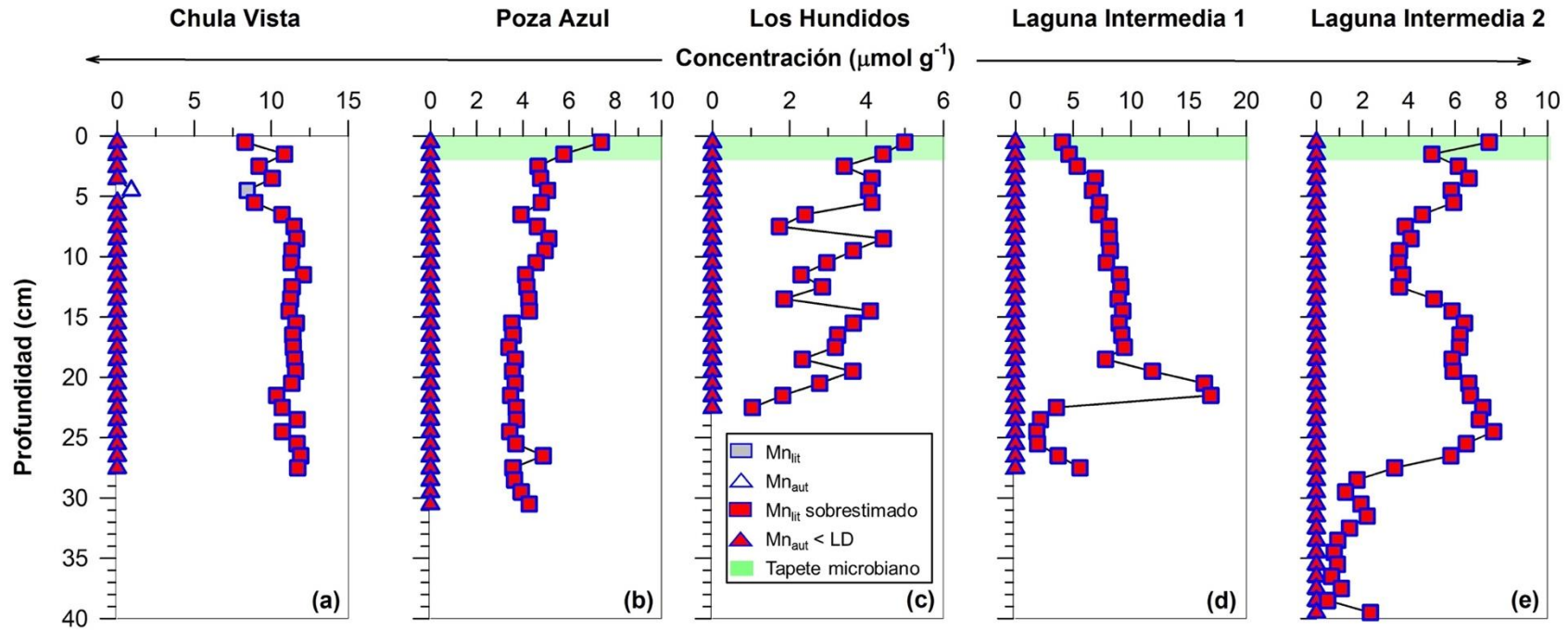


Figura 14. Perfiles de manganeso litogénico (Mn_{lit}) y autigénico (Mn_{aut}) para los núcleos sedimentarios del ambiente hipersalino de (a) la salinera de Chula Vista y los atalosalinos de la cuenca de Cuatro Ciénegas (b) Poza Azul, (c) Los Hundidos y (d y e) Laguna Intermedia 1 y 2, respectivamente. Las concentraciones de Mn_{lit} y Mn_{aut} se calcularon con base en las concentraciones promedio de Mn y Al en arcillas marinas (Li y Schoonmacker, 2014) y carbonatos (Turekian y Wedepohl, 1961) de la corteza terrestre para Chula Vista y Cuatro Ciénegas, respectivamente. Los símbolos rojos indican las muestras en que la concentración calculada de Mn_{lit} no permitió estimar la concentración de Mn_{aut} . El área color verde en la interfase agua-sedimento indica la presencia de tapetes microbianos.

7.3.3. Factor de enriquecimiento de Mn

Los valores promedio del factor de enriquecimiento de manganeso (FE_{Mn}) fueron ≤ 0.5 para todos los ambientes atalosalinos, con promedios en el intervalo de 0.046 ± 0.027 a 0.148 ± 0.050 para LI 1 y LH, respectivamente, indicando que estos ambientes sedimentarios se encuentran empobrecidos en Mn (Tabla XI; Figura 15). Por otro lado, la salinera de CV presentó valores dentro del rango $0.5 < FE_{Me} < 2$, con un promedio de 0.859 ± 0.071 (Tabla XI; Figura 15).

Tabla XI. Promedio (± 1 desviación estándar), desviación estándar relativa (DER) e intervalos del factor de enriquecimiento de manganeso (FE_{Mn}) en función de las concentraciones promedio de este elemento en arcillas (Li y Schoonmaker, 2014) y carbonatos (Turekian y Wedephol, 1961) de la corteza terrestre para los sedimentos hipersalinos de Chula Vista y los ambientes atalosalinos de la cuenca de Cuatro Ciénegas (Poza Azul, Los Hundidos y Laguna Intermedia 1 y 2), respectivamente. Nota: n = número de muestras.

	Chula Vista	Poza Azul	Los Hundidos	Laguna Intermedia 1	Laguna Intermedia 2
Promedio	0.859 ± 0.071	0.071 ± 0.021	0.148 ± 0.050	0.046 ± 0.027	0.093 ± 0.094
DER (%)	8.3	30	33	59	101
Intervalo	0.74 - 1.11	0.040 - 0.12	0.070 - 0.260	0.020 - 0.147	0.034 - 0.428
<i>n</i>	28	31	23	28	40

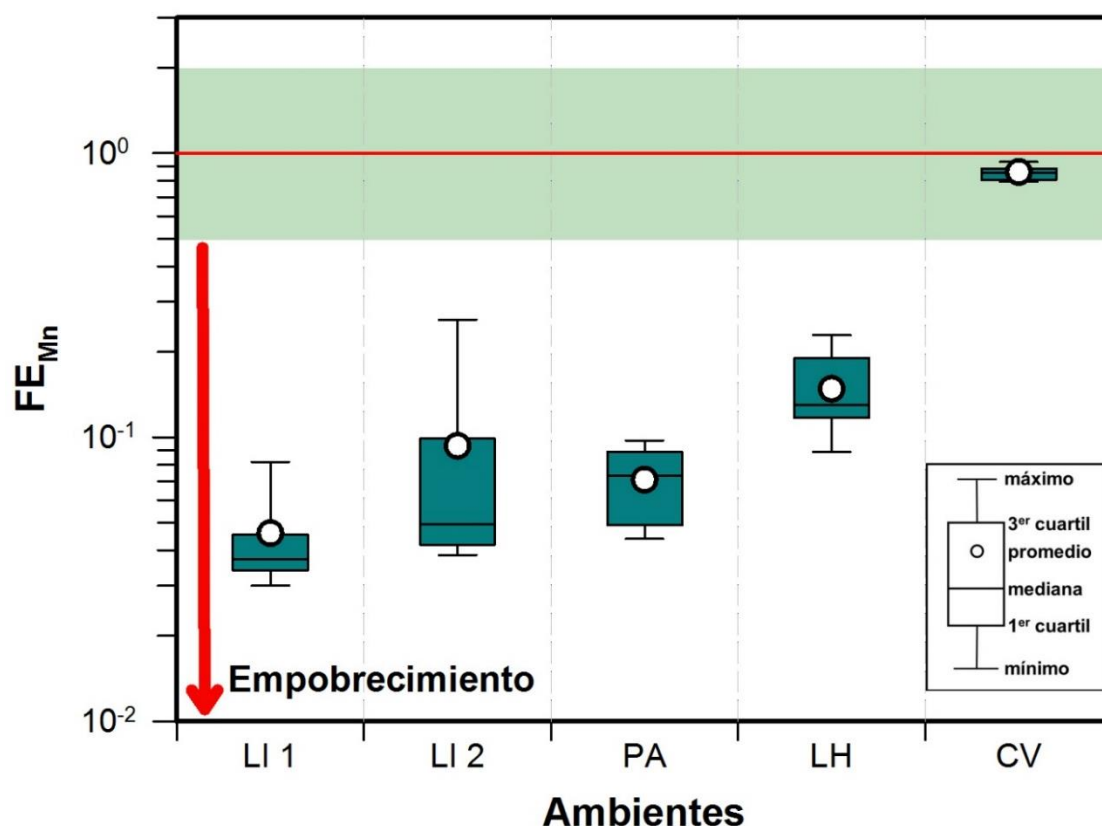


Figura 15. Diagrama de cajas y bigotes de los factores de enriquecimiento de manganeso (FE_{Mn}) calculados en función de los valores promedio de Mn y Al de arcillas (Li y Schoonmaker, 2014) y carbonatos (Turekian y Wedephol, 1961) de la corteza terrestre para la salinera Chula Vista (CV) y la cuenca de Cuatro Ciénegas, respectivamente, la cual incluye Poza Azul (PA), Los Hundidos (LH) y los dos núcleos de Laguna Intermedia (LI 1 y LI 2). La línea roja continua corresponde al valor $FE_{Mn} = 1$, mientras que el área de color verde corresponde al rango $0.5 < FE_{Mn} < 2$. El inserto explica el significado de las cajas y bigotes.

7.4. Molibdeno

7.4.1. Molibdeno total y Mo/Al

Las concentraciones promedio de Mo total (Mo_{tot}) en los ambientes atalosalinos estuvieron en el rango de 179 ± 53 a 408 ± 266 nmol g⁻¹ para PA y LI 1, respectivamente, y fueron 2.6 a 3.9 veces mayores que el promedio de Mo_{tot} obtenido para el ambiente hipersalino (69 ± 17 nmol g⁻¹; Tabla XII). Comparando los valores promedio de la razón Mo/Al, estos resultaron hasta 18 veces menores en el ambiente hipersalino de CV [$(0.0301 \pm 0.0082) \times 10^{-3}$] que en los ambientes

Tabla XII. Promedio (± 1 desviación estándar), desviación estándar relativa (DER) e intervalos de concentración total de molibdeno (Mo_{tot}), razón Mo/Al, y concentraciones asociadas a las fracciones litogénica (Mo_{lit}) y autigénica (Mo_{aut}), calculadas con base en los valores promedio de arcillas (Li y Schoonmaker, 2014) y carbonatos (Turekian y Wedephol, 1961) de la corteza terrestre para los sedimentos de Chula Vista y la cuenca de Cuatro Ciénegas (Poza Azul, Los Hundidos y Laguna Intermedia 1 y 2), respectivamente. Nota: n = número de muestras.

	Chula Vista	Poza Azul	Los Hundidos	Laguna Intermedia 1	Laguna Intermedia 2
Mo_{tot} (nmol g⁻¹)					
Promedio	69 $\pm$ 17	179 $\pm$ 53	259 $\pm$ 66	408 $\pm$ 266	252 $\pm$ 166
DER (%)	25	29	25	65	66
Intervalo	27 – 112	109 – 303	84 – 337	126 – 1126	70 – 855
$Mo/Al \times 10^{-3}$ (razón molar)					
Promedio	0.0301 $\pm$ 0.0082	5.7 $\pm$ 2.2	11.1 $\pm$ 3.3	10.0 $\pm$ 11.2	10.9 $\pm$ 9.5
DER (%)	27	39	30	112	87
Intervalo	0.015 – 0.497	2.5 – 10.5	6.1 – 21.1	3.5 – 40.6	2.8 – 37.3
Mo_{lit} (nmol g⁻¹)					
Promedio	19.1 $\pm$ 1.8	0.89 $\pm$ 0.18	0.66 $\pm$ 0.21	1.56 $\pm$ 0.76	0.90 $\pm$ 0.48
DER (%)	9	20	32	49	53
Intervalo	15 – 21.2	0.71 – 1.54	0.22 – 1.04	0.39 – 3.52	0.10 – 1.60
Mo_{aut} (nmol g⁻¹)					
Promedio	50 $\pm$ 17	179 $\pm$ 53	259 $\pm$ 66	408 $\pm$ 266	251 $\pm$ 166
DER (%)	34	29	25	65	66
Intervalo	12 – 93.6	108 – 303	84 – 337	126 – 1126	70 – 853
LD	1.7		1.5		
n	28	31	23	28	40

atalosalinos, los cuales presentaron razones promedio en el rango de (5.7 ± 2.2) $\times 10^{-3}$ a (11.1 ± 3.3) $\times 10^{-3}$ para PA y LH, respectivamente (Tabla XII).

Con la profundidad de todos los ambientes sedimentarios, el comportamiento general de los perfiles de concentración de Mo_{tot} fue muy similar al de la razón Mo/Al (Figuras 16a-e), lo que sugiere que la mayoría de las variaciones son causadas por procesos diagenéticos. En el ambiente hipersalino, los valores más bajos de Mo_{tot} (27.0 nmol g⁻¹) y Mo/Al (1.5×10^{-5}) se presentaron en la profundidad de 5 cm, mientras que los máximos (112.3 nmol g⁻¹, 5.0×10^{-5} , respectivamente) se presentaron a 25 cm (Figura 16a). Estos resultados sugieren que con el incremento de la profundidad del sedimento, las condiciones promueven la presencia de especies reactivas de Mo. En estos sedimentos, la razón Mo/Al siempre fue superior al valor promedio de las arcillas marinas (8.31×10^{-6} ; Tabla VI), lo que apoya la idea de que el Mo se encuentra en especies autigénicas.

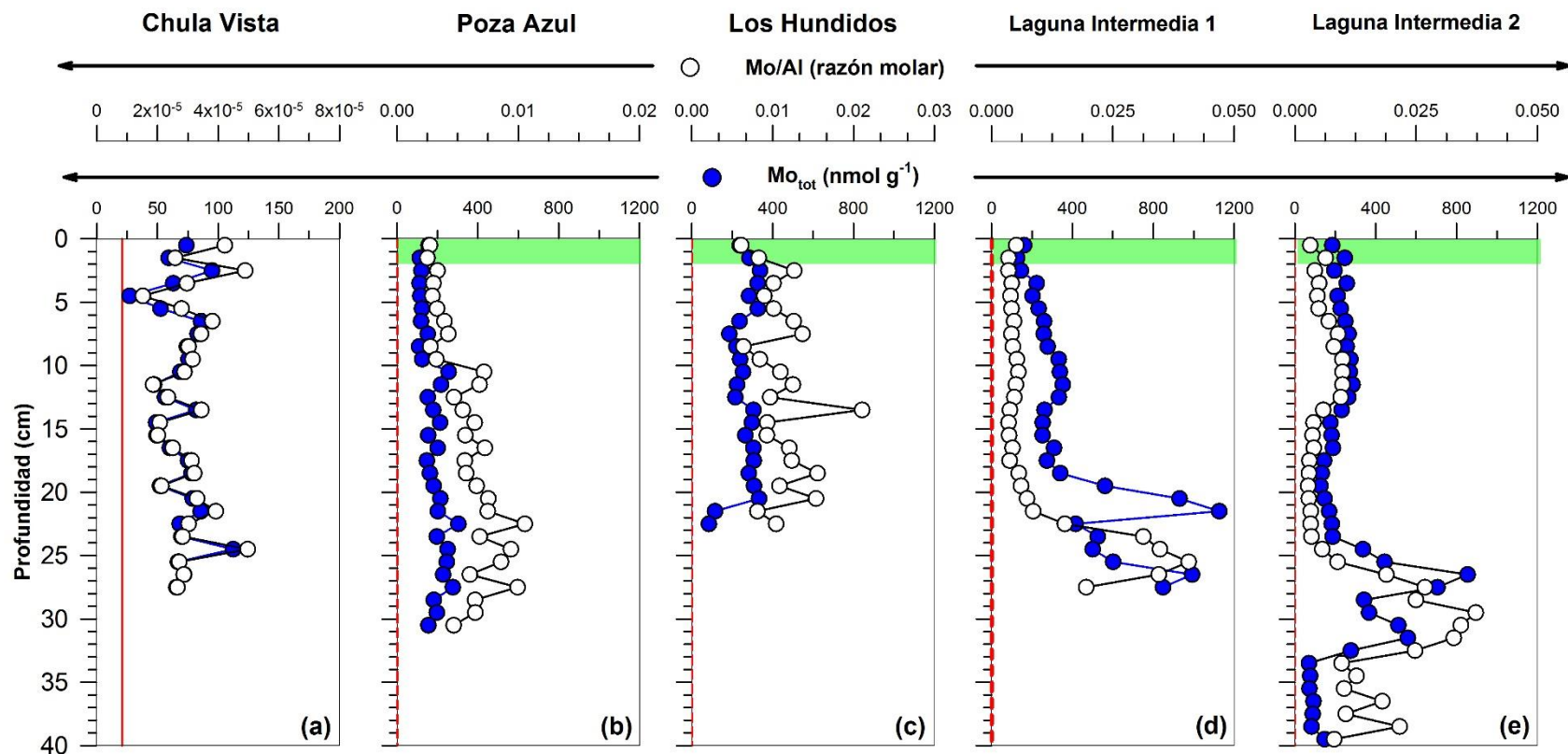


Figura 16. Perfiles de molibdeno total (Mo_{tot}) y razón molar Mo/Al de los sedimentos (a) hipersalinos de la salinera de Chula Vista y de los sedimentos atalosalinos de la cuenca de Cuatro Ciénegas (b) Poza Azul, (c) Los Hundidos y (d y e) Laguna Intermedia 1 y 2, respectivamente. Las líneas verticales color rojo indican las razones promedio Mo/Al en arcillas (Li y Schoonmaker, 2014) y carbonatos (Turekian y Wedepohl, 1961) de la corteza terrestre para Chula Vista (continua) y Cuatro Ciénegas (discontinuas), respectivamente. El área color verde en la interfase agua-sedimento indica la presencia de tapetes microbianos.

En los ambientes atalosalinos, las concentraciones de Mo_{tot} generalmente se incrementaron con la profundidad: PA, LH y LI 1 y 2 presentaron concentraciones de 156, 237, 161 y 185 nmol g^{-1} en la interfase agua-tapete que se incrementaron a 303, 303, 1126 y 854 nmol g^{-1} en los 22.5, 20.5, 21.5 y 26.5 cm, respectivamente (Figuras 16b-e). Con la normalización con Al, todos los sedimentos de la CCC presentaron valores de Mo/Al mayores al promedio de carbonatos de la corteza terrestre (26.8×10^{-6} ; Tabla VI), lo que sugiere que el Mo debe estar asociado a minerales autigénicos (e.g., carbonatos, sulfuros, materia orgánica). En LH y LI, el perfil de Mo/Al mostró máximos que no fueron visibles en el perfil de Mo total (Figuras 16c, d, e).

7.4.2. Molibdeno litogénico y autigénico

En el ambiente hipersalino de CV, la concentración promedio de Mo_{lit} ($19.1 \pm 1.8 \text{ nmol g}^{-1}$) resultó entre 40 a 92 veces mayor que las de los promedios de los sedimentos de la CCC, los cuales presentaron concentraciones en el rango 0.66 ± 0.21 a $1.56 \pm 0.76 \text{ nmol g}^{-1}$ para LH y LI 1, respectivamente (Tabla XII). A pesar de las diferencias en magnitud en todos los ambientes sedimentarios, Mo_{lit} no presentó cambios considerables con la profundidad del sedimento (Figuras 17a-e). En contraste, la concentración autigénica de Mo (Mo_{aut}) en general tiende a incrementarse con la profundidad de todos los ambientes sedimentarios (Figuras 17a-e). Es importante destacar que los perfiles de Mo_{aut} son similares a los perfiles de la concentración total (Figuras 16a-e), lo que confirma que en todos los sedimentos hay condiciones adecuadas para la formación de especies autigénicas de Mo. En los sedimentos hipersalinos, la concentración de Mo_{aut} ($50 \pm 17 \text{ nmol g}^{-1}$) fue entre 4 y 8 veces menor que en los sedimentos atalosalinos (rango de 179 ± 53 a $408 \pm 266 \text{ nmol g}^{-1}$ para PA y LI 1, respectivamente; Tabla XII). Estos resultados indican que $> 95 \%$ del Mo en los sedimentos de la CCC se encuentra en la fracción autigénica, mientras que en CV esta fracción comprende $\sim 70 \%$ del Mo_{tot} .

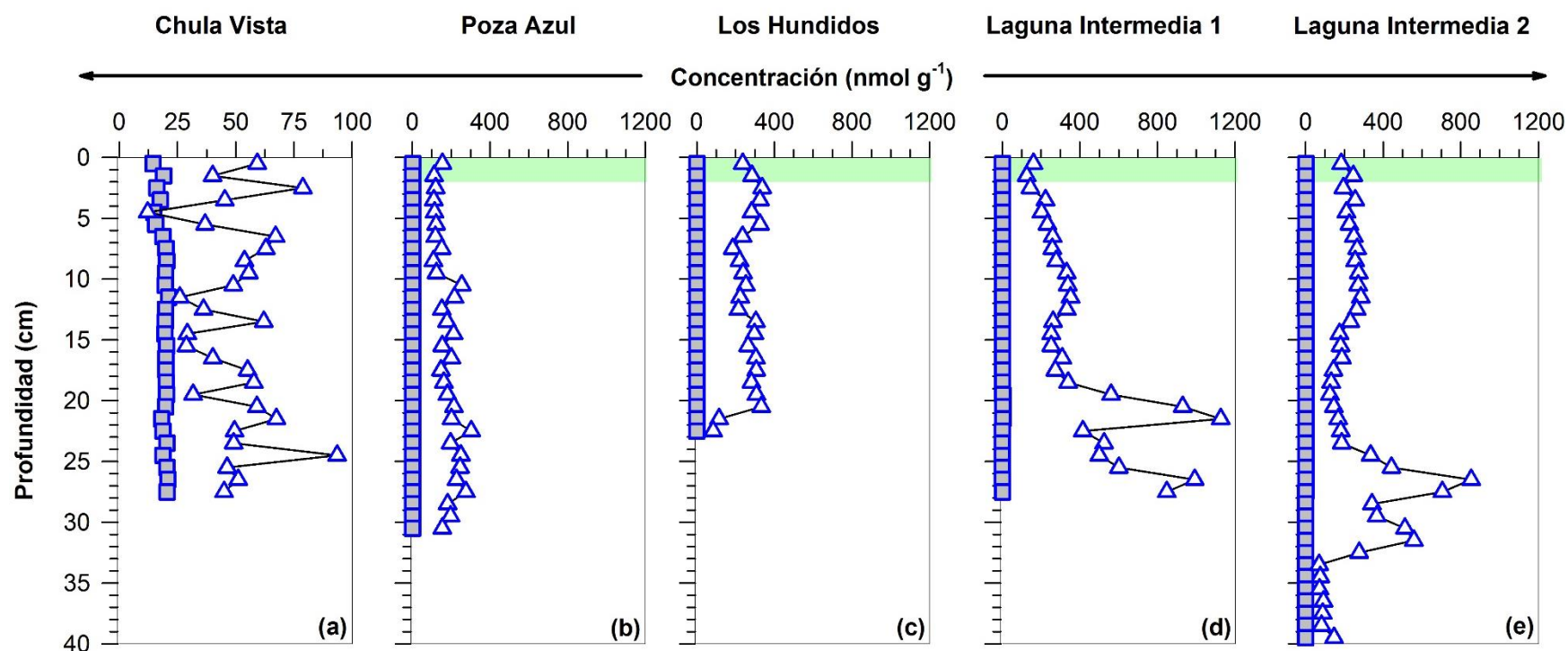


Figura 17. Perfiles de molibdeno litogénico (Mo_{lit}) y autigénico (Mo_{aut}) para los núcleos sedimentarios del ambiente hipersalino de (a) la salinera de Chula Vista y los atalosalinos de la cuenca de Cuatro Ciénegas (b) Poza Azul, (c) Los Hundidos, y (d y e) Laguna Intermedia 1 y 2, respectivamente. Las concentraciones de Mo_{lit} y Mo_{aut} se calcularon con base en las concentraciones promedio de Mo y Al en arcillas marinas (Li y Schoonmacker, 2014) y carbonatos (Turekian y Wedepohl, 1961) de la corteza terrestre para Chula Vista y Cuatro Ciénegas, respectivamente. El área color verde en la interfase agua-sedimento indica la presencia de tapetes microbianos.

7.4.3. Factor de enriquecimiento de Mo

En general, se observó que todos los sedimentos presentaron valores del FE_{Mo} sustancialmente enriquecidos. En los sedimentos de CV, el valor promedio del FE_{Mo} de 3.62 ± 0.99 fue mucho menor que el de los ambientes atalosalinos, en donde los valores promedio se encontraron dentro del rango de 213 ± 83 a 414 ± 123 para PA y LH, respectivamente (Tabla XIII; Figura 18).

Tabla XIII. Promedio (± 1 desviación estándar), desviación estándar relativa (DER) e intervalos del factor de enriquecimiento de molibdeno (FE_{Mo}) en función de las concentraciones promedio de este elemento en arcillas (Li y Schoonmaker, 2014) y carbonatos (Turekian y Wedephol, 1961) de la corteza terrestre para los sedimentos hipersalinos de Chula Vista y los ambientes atalosalinos de la cuenca de Cuatro Ciénegas (Poza Azul, Los Hundidos y Laguna Intermedia 1 y 2), respectivamente. Nota: n = número de muestras.

	Chula Vista	Poza Azul	Los Hundidos	Laguna Intermedia 1	Laguna Intermedia 2
Promedio	3.62 ± 0.99	213 ± 83	414 ± 123	373 ± 416	$(0.41 \pm 0.35) \times 10^3$
DER (%)	27	39	30	112	87
Intervalo	1.8 - 5.98	94 - 394	228 - 786	98 - 705	$103 - (1.39) \times 10^3$
<i>n</i>	28	31	23	28	40

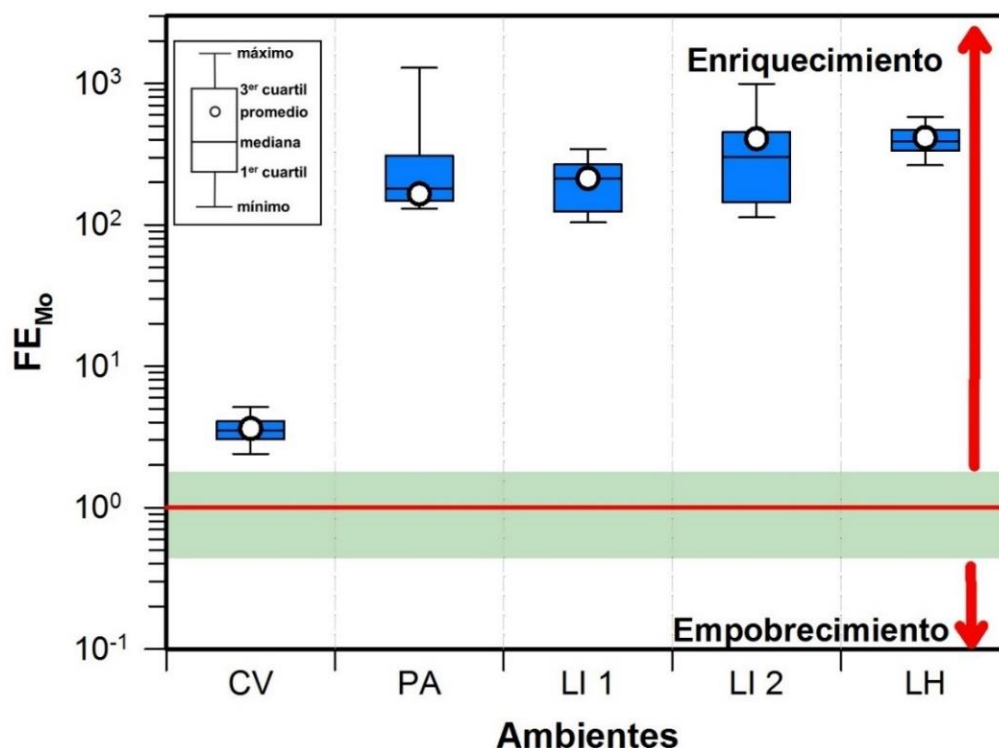


Figura 18. Diagrama de cajas y bigotes de los factores de enriquecimiento de molibdeno (FE_{Mo}) calculados en función de los valores promedio de Mo y Al de arcillas (Li y Schoonmaker, 2014) y carbonatos (Turekian y Wedephol, 1961) de la corteza terrestre para la salinera Chula Vista (CV) y la cuenca de Cuatro Ciénegas, respectivamente, la cual incluye Poza Azul (PA), Los Hundidos (LH) y los dos núcleos de Laguna Intermedia (LI 1 y LI 2). La línea roja continua corresponden a $FE_{Mo} = 1$, mientras que el área de color verde corresponde al rango $0.5 < FE_{Me} < 2$. El inserto explica el significado de las cajas y bigotes.

7.5. Arsénico

7.5.1. Arsénico total y As/Al

De manera similar a lo observado con el Mo_{tot} , la salinera de CV presentó las menores concentraciones totales de As (As_{tot}), con un valor promedio de 65 ± 22 nmol g⁻¹. En el caso de los sedimentos atalosalinos, las concentraciones de As_{tot} promedio estuvieron en el rango 129 ± 12 nmol g⁻¹ a $(3.8 \pm 1.8) \times 10^2$ nmol g⁻¹ para PA y LI 1, respectivamente (Tabla XIV). Estos valores son entre dos y seis veces mayores que los valores de CV. La normalización con Al mostró que la diferencia entre los ambientes era todavía más marcada, ya que en el sedimento hipersalino la razón As/Al promedio fue $(28.2 \pm 8.5) \times 10^{-6}$, la cual es hasta 1400 veces menor que en los ambientes atalosalinos. En estos últimos las razones molares promedio de As/Al estuvieron en el rango $(4.00 \pm 0.70) \times 10^{-3}$ a $(13 \pm 12) \times 10^{-3}$ para PA y LI 2, respectivamente (Tabla XIV).

Con la profundidad del sedimento de todos los ambientes sedimentarios, los perfiles de As_{tot} y de la razón molar As/Al se incrementaron de manera similar (Figuras 19a-e), lo que sugiere que la mayoría de las variaciones son causadas por procesos diagenéticos y que conforme aumenta la profundidad del sedimento se presentan condiciones adecuadas para la adición de As en especies autigénicas (e.g., sulfuros, materia orgánica). En el ambiente hipersalino, los valores más bajos de As_{tot} (25.9 nmol g⁻¹) y As/Al (1.46×10^{-5}) se presentaron en la profundidad de 5 cm, mientras que los máximos (103.5 nmol g⁻¹, 4.19×10^{-5} , respectivamente) se detectaron a 27 cm (Figura 19a). Aunque el incremento de los valores de As/Al fue considerable, siempre fueron menores que el promedio de la razón As/Al en arcillas de la corteza terrestre (53.2×10^{-6} ; Tabla VI; Li y Schoonmaker, 2014), lo que sugiere que la parte litogénica de las arcillas en los sedimentos de CV se encuentra

empobrecida en As. En los atalosalinos, los máximos valores de la razón As/Al no siempre coincidieron con las concentraciones totales máximas, ya que en LH y LI 2 los mayores valores de esta razón (21.1×10^{-3} , 56.1×10^{-3} , respectivamente) ocurren a los 13 y 38 cm (Figuras 19c, e). Sin embargo, en todos los ambientes atalosalinos, los valores de As/Al siempre fueron superiores a los valores promedio reportados para carbonatos (85.7×10^{-6} ; Tabla VI; Turekian y Wedepohl, 1961), lo que sustenta que el contenido de As debe estar asociado a especies autigénicas.

Tabla XIV. Promedio (± 1 desviación estándar), desviación estándar relativa (DER) e intervalos de la concentración total de arsénico (As_{tot}), razón As/Al y concentraciones asociadas a las fracciones litogénica (As_{lit}) y autigénica (As_{aut}) calculadas con base en los valores promedio de arcillas (Li y Schoonmaker, 2014) y carbonatos (Turekian y Wedepohl, 1961) de la corteza terrestre para los sedimentos de Chula Vista y la cuenca de Cuatro Ciénegas (Poza Azul, Los Hundidos y Laguna Intermedia 1 y 2), respectivamente. Nota: n = número de muestras.

	Chula Vista	Poza Azul	Los Hundidos	Laguna Intermedia 1	Laguna Intermedia 2
As_{tot} (nmol g⁻¹)					
Promedio	65 $\pm$ 22	129 $\pm$ 12	140 $\pm$ 23	(3.8 $\pm$ 1.8) $\times 10^2$	267 $\pm$ 87
DER (%)	33	9.1	17	48	33
Intervalo	26 - 103	101 - 155	90 - 173	195 - 742	162 - 499
As/Al (razón molar) $\times 10^{-3}$					
Promedio	0.0282 $\pm$ 0.0085	4.00 $\pm$ 0.70	6.2 $\pm$ 2.1	10.4 $\pm$ 13.2	13.4 $\pm$ 12.3
DER (%)	30	17	34	127	92
Intervalo	0.0152 - 0.0497	2.29 - 5.40	3.7 - 11.1	3.1 - 50.1	4.0 - 56.2
As_{lit} (nmol g⁻¹)					
Promedio	122 $\pm$ 12	2.84 $\pm$ 0.57	2.12 $\pm$ 0.69	5.0 $\pm$ 2.4	2.9 $\pm$ 1.5
DER (%)	9.1	20	32	49	53
Intervalo	93 - 135.6	2.3 - 4.93	0.69 - 3.33	1.2 - 11.3	0.33 - 5.11
As_{aut} (nmol g⁻¹)					
Promedio	0.0	126 $\pm$ 12	138 $\pm$ 23	370 $\pm$ 181	264 $\pm$ 87
DER (%)	---	9.1	17	49	33
Intervalo	---	98 - 153	89 - 171	189 - 741	161 - 494
LD	8.4			8.1	
<i>n</i>	28	31	23	28	40

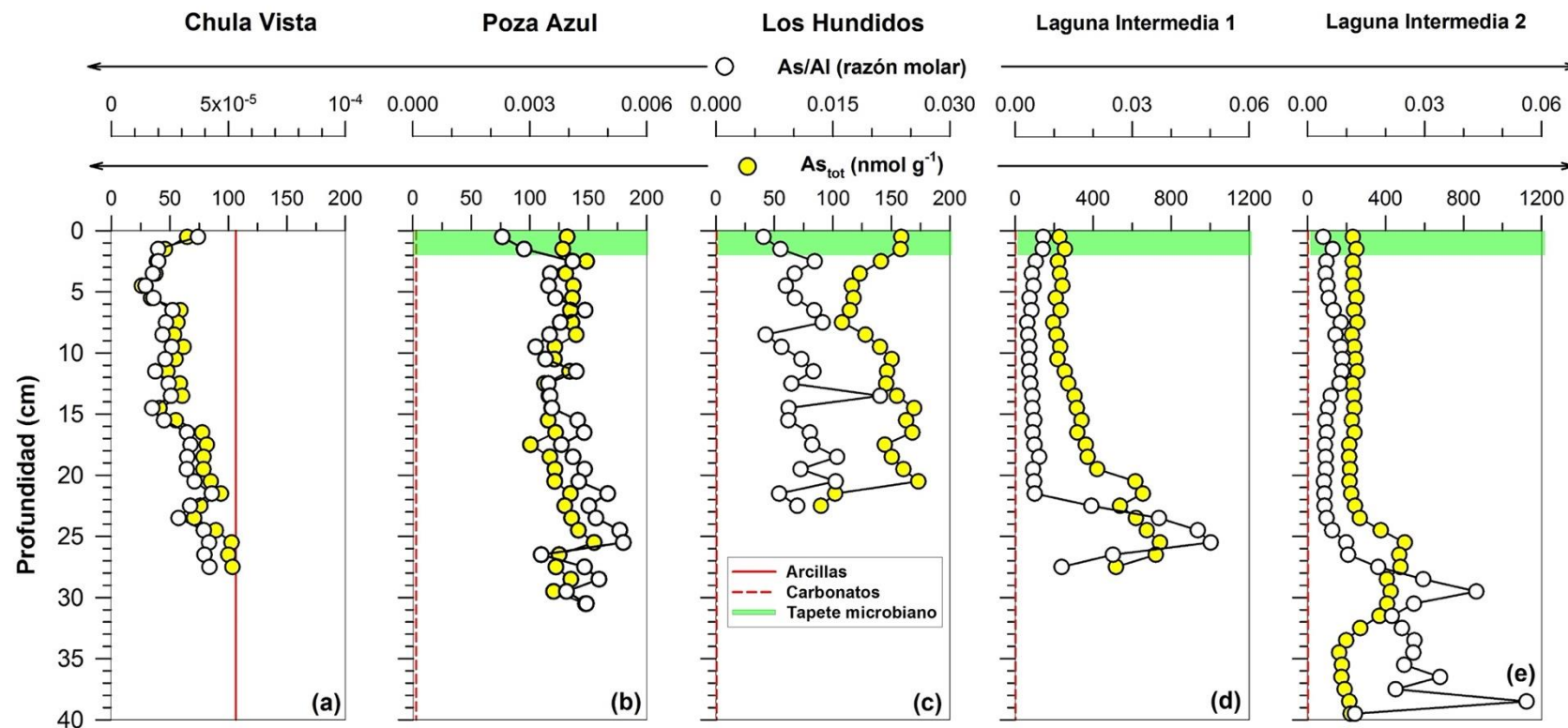


Figura 19. Perfiles de arsénico total (As_{tot}) y razón molar As/Al de los sedimentos (a) hipersalinos de la salinera de Chula Vista y de los sedimentos atalosalinos de la cuenca de Cuatro Ciénegas (b) Poza Azul, (c) Los Hundidos y (d) e) Laguna Intermedia 1 y 2, respectivamente. Las líneas verticales color rojo indican las razones promedio As/Al en arcillas (Li y Schoonmaker, 2014) y carbonatos (Turekian y Wedepohl, 1961) de la corteza terrestre para Chula Vista (continua) y Cuatro Ciénegas (discontinuas), respectivamente. El área color verde en la interfase agua-sedimento indica la presencia de tapetes microbianos.

7.5.2. Arsénico litogénico y autigénico

En el ambiente hipersalino de la salinera de CV, la concentración promedio de arsénico en la fracción litogénica (As_{lit}) fue $122 \pm 12 \text{ nmol g}^{-1}$, lo que representa cerca del 200% del As_{tot} (Tabla XIV). Este resultado ocasionó que la concentración de As en la fracción autigénica (As_{aut}) no pudiera ser calculada ($LD = 8.4 \text{ nmol g}^{-1}$; Tabla XIV). Sin embargo, la concentración de As_{lit} en los ambientes atalosalinos resultó en valores menores que en la salinera, con promedios en el rango 2.12 ± 0.69 a $5.0 \pm 2.4 \text{ nmol g}^{-1}$ correspondientes a LH y LI 1, respectivamente (Tabla XIV). Cabe destacar que las concentraciones de As_{lit} en todos los ambientes atalosalinos, además de ser muy bajas, permanecieron relativamente constantes con la profundidad (Figuras 20b-e). Por otra parte, los perfiles de las concentraciones de As_{aut} resultaron similares a sus respectivos perfiles de As_{tot} (Figuras 19b-e), lo cual también se observó en el caso de las concentraciones de Mo_{aut} . Las concentraciones de la fracción autigénica en todos los sedimentos de la CCC representaron entre el 97 - 99 % de As_{tot} (Tabla XIV), lo que sugiere que la mayoría del As se encuentra en forma autigénica.

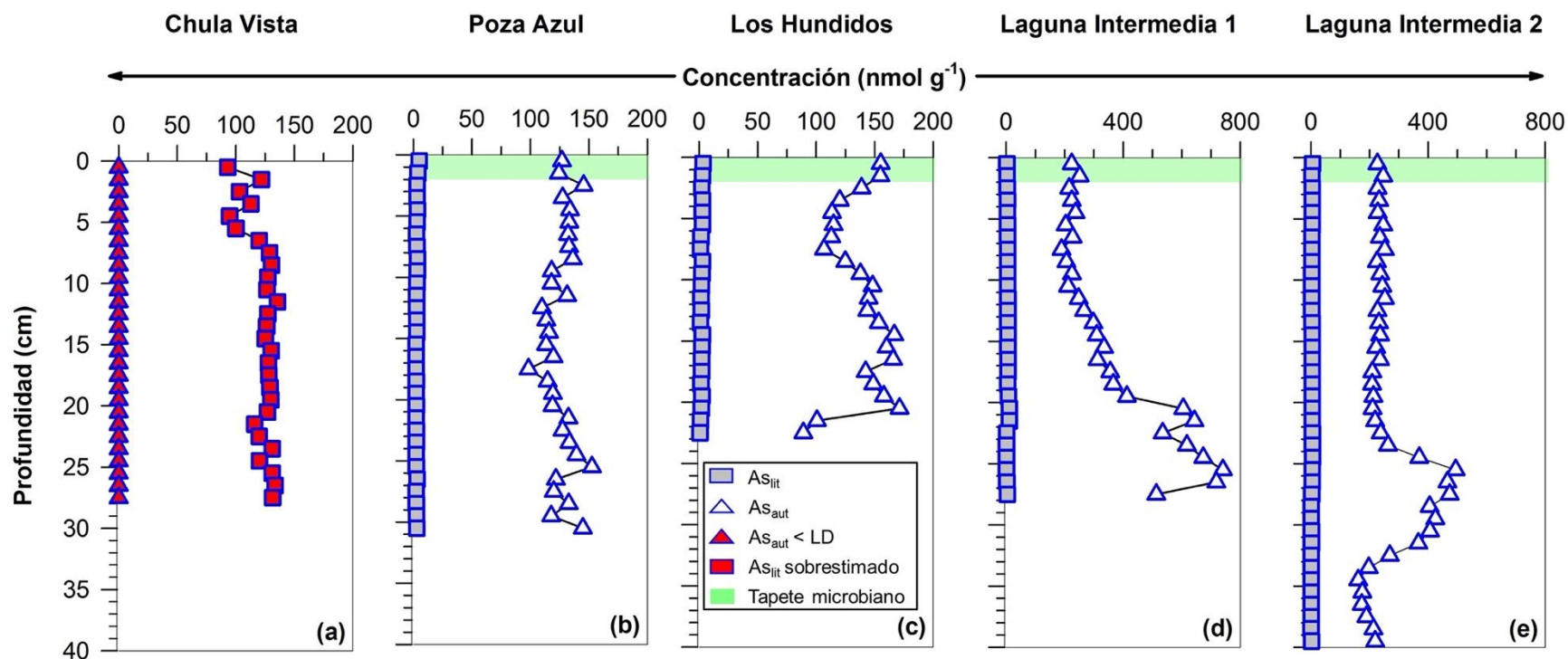


Figura 20. Perfiles de arsénico litogénico (As_{lit}) y autigénico (As_{aut}) para los núcleos sedimentarios del ambiente hipersalino de (a) la salinera de Chula Vista y los atalosalinos de la cuenca de Cuatro Ciénegas (b) Poza Azul, (c) Los Hundidos, (d) y (e) Laguna Intermedia 1 y 2, respectivamente. Las concentraciones de As_{lit} y As_{aut} se calcularon con base en las concentraciones promedio de As y Al en arcillas marinas (Li y Schoonmacker, 2014) y carbonatos (Turekian y Wedepohl, 1961) de la corteza terrestre para Chula Vista y Cuatro Ciénegas, respectivamente. Los símbolos rojos indican las muestras en que la concentración calculada de As_{lit} no permitió estimar la concentración de As_{aut} . El área color verde en la interfase agua-sedimento indica la presencia de tapetes microbianos.

7.5.3. Factor de Enriquecimiento de As

El factor de enriquecimiento de As (FE_{As}) en el ambiente hipersalino de CV no se encontró enriquecido ni empobrecido, con un promedio de 0.53 ± 0.16 . En contraste, todos los sedimentos atalosalinos presentaron enriquecimientos sustanciales, con valores promedio de FE_{As} que van de 46.6 ± 8.1 para PA a $(0.16 \pm 0.14) \times 10^3$ para LI 2 (Tabla XV; Figura 21).

Tabla XV. Promedio (± 1 desviación estándar), desviación estándar relativa (DER) e intervalos del factor de enriquecimiento de arsénico (FE_{As}) en función de las concentraciones promedio de este elemento en las arcillas (Li y Schoonmaker, 2014) y carbonatos (Turekian y Wedephol, 1961) de la corteza terrestre para los sedimentos hipersalinos de Chula Vista y los ambientes atalosalinos de la cuenca de Cuatro Ciénegas (Poza Azul, Los Hundidos y Laguna Intermedia 1 y 2), respectivamente. Nota: n = número de muestras.

	Chula Vista	Poza Azul	Los Hundidos	Laguna Intermedia 1	Laguna Intermedia 2
Promedio	0.53 ± 0.16	46.6 ± 8.1	73 ± 24	121 ± 153	$(0.16 \pm 0.14) \times 10^3$
DER (%)	30	17	34	127	92
Intervalo	0.27 - 0.806	27 - 63.0	43 - 130	36 - 585	46 - 655
<i>n</i>	28	31	23	28	40

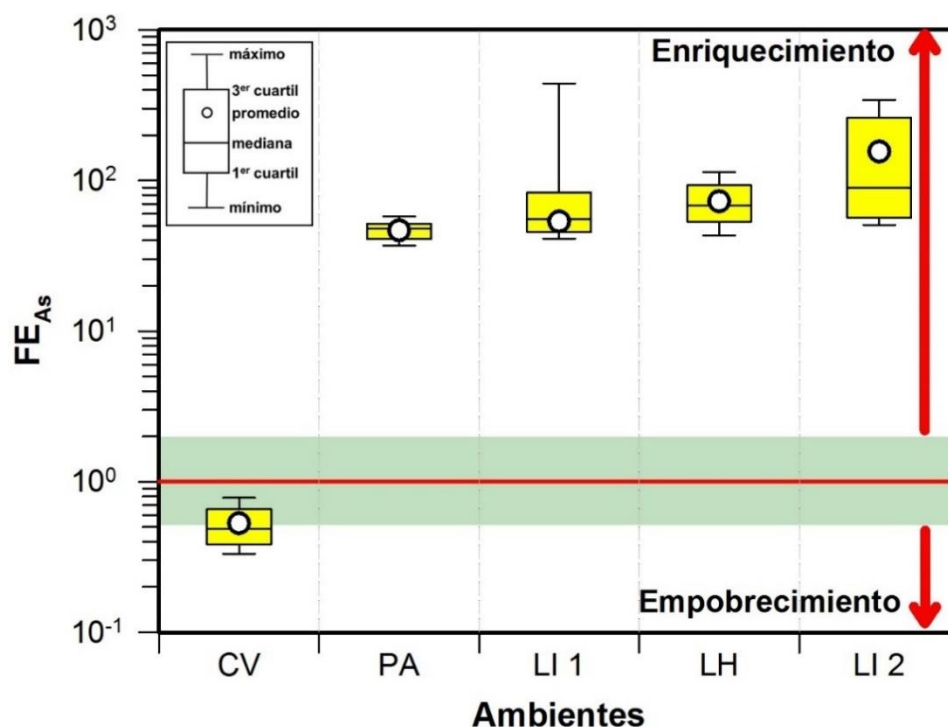


Figura 21. Diagrama de cajas y bigotes de los factores de enriquecimiento de arsénico (FE_{As}) calculados en función de los valores promedio de As y Al de arcillas (Li y Schoonmaker, 2014) y carbonatos (Turekian y Wedephol, 1961) de la corteza terrestre para la salinera Chula Vista (CV) y la cuenca de Cuatro Ciénegas, respectivamente, la cual incluye Poza Azul (PA), Los Hundidos (LH) y los dos núcleos de Laguna Intermedia (LI 1 y LI 2). La línea roja continua corresponde al valor $FE_{As} = 1$, mientras que el área de color verde corresponde al rango $0.5 < FE_{As} < 2$. El inserto explica el significado de las cajas y bigotes.

7.6. Plomo

7.6.1. Plomo total y Pb/Al

En general, las mayores concentraciones de Pb_{tot} se registraron en los sedimentos del ambiente hipersalino de CV ($53.9 \pm 6.1 \text{ nmol g}^{-1}$) y en los sedimentos del ambiente atalosalino de LI 1 y 2 ($64 \pm 32 \text{ nmol g}^{-1}$ y $44 \pm 24 \text{ nmol g}^{-1}$, respectivamente), las cuales son entre dos y tres veces mayores que las de PA ($24.8 \pm 6.8 \text{ nmol g}^{-1}$) y LH ($18.9 \pm 5.3 \text{ nmol g}^{-1}$) (Tabla XVI). Al normalizar las concentraciones con Al_{tot} , los valores más bajos de la razón Pb/Al se presentaron en CV, para la cual se obtuvo una razón promedio de $(23.6 \pm 0.40) \times 10^{-6}$.

En el ambiente hipersalino de CV, los perfiles de Pb_{tot} y Pb/Al presentaron valores máximos en la interfase agua-sedimento (72 nmol g^{-1} y 4.12×10^{-5} , respectivamente), es interesante observar que, esta fue la única zona de los sedimentos que presentó un valor de la razón molar Pb/Al mayor al promedio de las arcillas (2.96×10^{-5} ; Tabla VI; Figuras 22a). Es posible que este enriquecimiento se produjera como consecuencia de la precipitación de oxihidróxidos de Fe en la parte superior del sedimento (Figura 10a), a los cuales posiblemente se encuentra asociado el Pb. Por debajo de estos máximos, los valores de ambos perfiles disminuyeron hasta alcanzar valores constantes, observándose concentraciones cercanas a 50 nmol g^{-1} y razones molares de 2.00×10^{-5} (Figura 22a), lo que sugiere que la mayor parte del Pb reactivo se distribuye en la interfase agua-sedimento.

Tabla XVI. Promedio (± 1 desviación estándar), desviación estándar relativa (DER) e intervalos de la concentración total de plomo (Pb_{tot}), razón Pb/Al y concentraciones asociadas a las fracciones litogénica (Pb_{lit}) y autigénica (Pb_{aut}), calculadas con base en los valores promedio de arcillas (Li y Schoonmaker, 2014) y con carbonatos (Turekian y Wedephol, 1961) de la corteza terrestre para los sedimentos de Chula Vista y la cuenca de Cuatro Ciénegas (Poza Azul, Los Hundidos y Laguna Intermedia 1 y 2), respectivamente. Nota: n = número de muestras.

	Chula Vista	Poza Azul	Los Hundidos	Laguna Intermedia 1	Laguna Intermedia 2
Pb_{tot} (nmol g⁻¹)					
Promedio	53.9 $\pm$ 6.1	24.8 $\pm$ 6.8	18.9 $\pm$ 5.3	64 $\pm$ 32	44 $\pm$ 24
DER (%)	11	28	28	50	55
Intervalo	43 – 72	13 – 37	9.1 – 26.5	28 – 147	19 – 145
$Pb/Al \times 10^{-3}$ (razón molar)					
Promedio	0.0236 $\pm$ 0.0040	0.75 $\pm$ 0.19	0.84 $\pm$ 0.37	1.6 $\pm$ 1.7	1.9 $\pm$ 1.6
DER (%)	17	25	45	105	86
Intervalo	0.019 – 0.0412	0.43 – 1.07	0.43 – 1.83	0.48 – 5.72	0.63 – 6.44
Pb_{lit} (nmol g⁻¹)					
Promedio	68.1 $\pm$ 6.4	9.2 $\pm$ 1.8	6.9 $\pm$ 2.2	16.3 $\pm$ 7.9	9.6 $\pm$ 4.8
DER (%)	9.4	20	32	49	51
Intervalo	52 – 75.4	7.4 – 16.0	2.3 – 10.8	4.0 – 36.7	1.4 – 16.6
Pb_{aut} (nmol g⁻¹)					
Promedio	0.0	15.6 $\pm$ 6.2	11.4 $\pm$ 5.6	48 $\pm$ 32	35 $\pm$ 25
DER (%)	0.0	40	49	66	71
Intervalo	<LD – 20.4	4.8 – 26.2	<LD – 22.5	13 – 139	15 – 132
LD	4.1		1.6		
<i>n</i>	28	31	22	27	39

Por su parte, los perfiles de la concentración de Pb_{tot} en los sedimentos atalosalinos de PA y LH disminuyeron desde 26 y 22 nmol g⁻¹ en la interfase agua-tapete a 18 y 9.1 nmol g⁻¹ en la parte más profunda (Figuras 22b-c), mientras que en LI 1 y LI 2 los perfiles de la misma concentración se incrementaron desde ~ 35 nmol g⁻¹ en la interfase agua-tapete hasta cerca de 140 nmol g⁻¹ en la parte profunda (Figuras 22d, e). Con la normalización con Al, todos los sedimentos de la CCC presentaron razones Pb/Al mayores al promedio de carbonatos de la corteza terrestre (279 x10⁻⁶; Tabla VI, Figuras 22b-e) demostrando que el Pb se encuentra asociado a especies autigénicas (e.g. carbonatos, sulfuros). En el caso de LH y LI (1 y 2), se registraron incrementos considerables en la razón Pb/Al que no se reflejaron en los perfiles de la concentración total (Figuras 22c, d, e), sugiriendo que los incrementos de Pb/Al se deben a la adición del Pb a especies autigénicas.

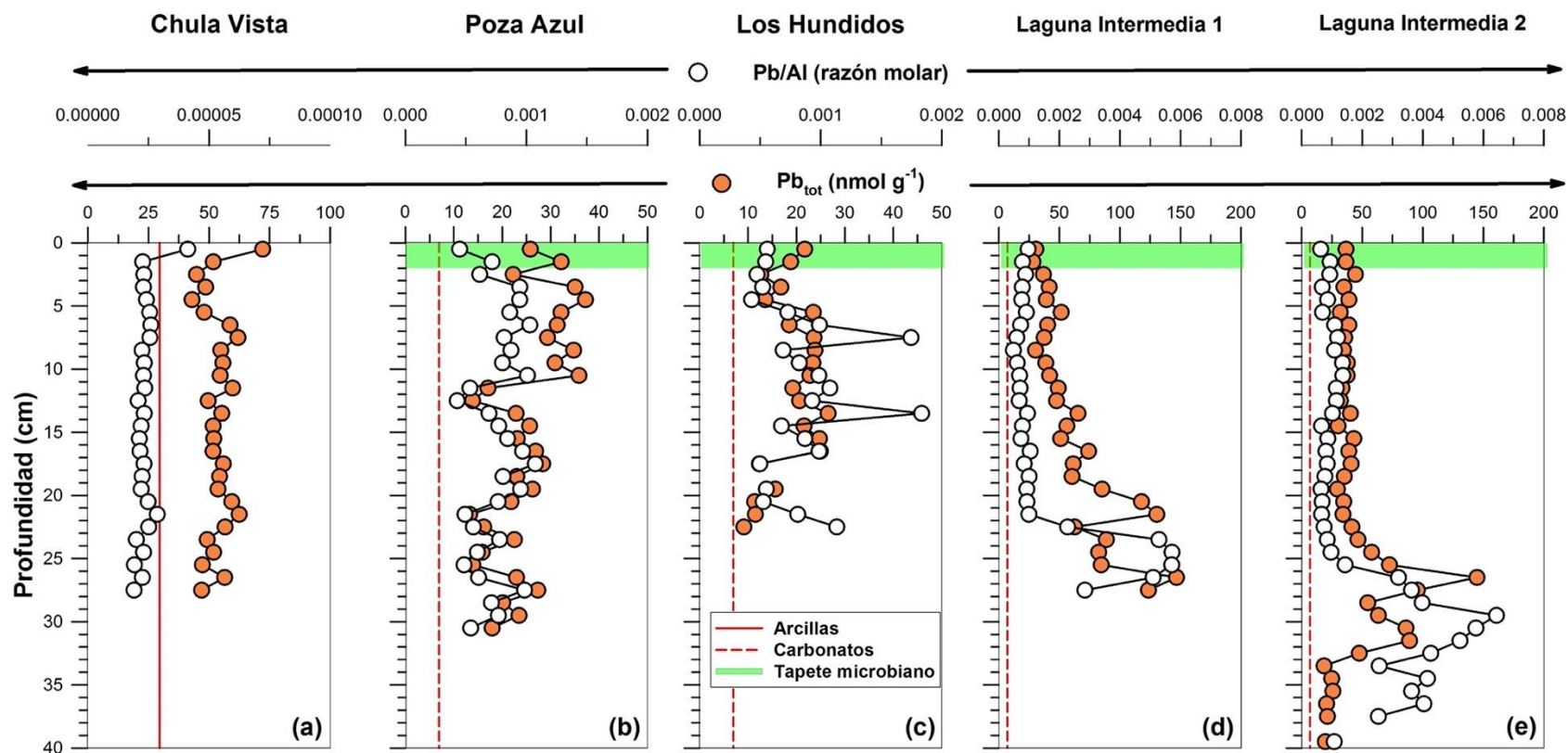


Figura 22. Perfiles de plomo total (Pb_{tot}) y razón molar Pb/Al de los sedimentos (a) hipersalinos de la salinera de Chula Vista y de los sedimentos atalosalinos de la cuenca de Cuatro Ciénegas (b) Poza Azul, (c) Los Hundidos, (d y e) Laguna Intermedia 1 y 2, respectivamente. Las líneas verticales color rojo indican las razones promedio Fe/Al en arcillas (Li y Schoonmaker, 2014) y carbonatos (Turekian y Wedepohl, 1961) de la corteza terrestre para Chula Vista (continua) y Cuatro Ciénegas (discontinuas), respectivamente. El área color verde en la interfase agua-sedimento indica la presencia de tapetes microbianos.

7.6.2. Plomo litogénico y autigénico

La concentración promedio de Pb_{lit} en los sedimentos de la salinera de CV fue tan elevada (Tabla XVI) que el Pb_{aut} no pudo ser calculado, excepto en la interfase agua-sedimento, en donde esta última fracción presentó una concentración de 20 nmol g^{-1} (Figura 23a). En los sedimentos atalosalinos, la concentración de Pb_{lit} abarcó un rango de promedios entre 6.9 ± 2.2 y $16.3 \pm 7.9 \text{ nmol g}^{-1}$ para LH y LI 1, respectivamente (Tabla XVI), resultando en una mayor concentración litogénica que el resto de los elementos traza (i.e., Mo y As). Estos resultados sugieren que el Pb podría ser el único de los elementos estudiados que se distribuye considerablemente en la matriz litogénica de los sedimentos atalosalinos. Por otro lado, la concentración de Pb_{aut} representó entre 60 y 79 % del Pb_{tot} , con un rango de concentraciones promedio de 11.4 ± 5.6 y $48 \pm 32 \text{ nmol g}^{-1}$ para LH y LI 1 (Tabla XVI).

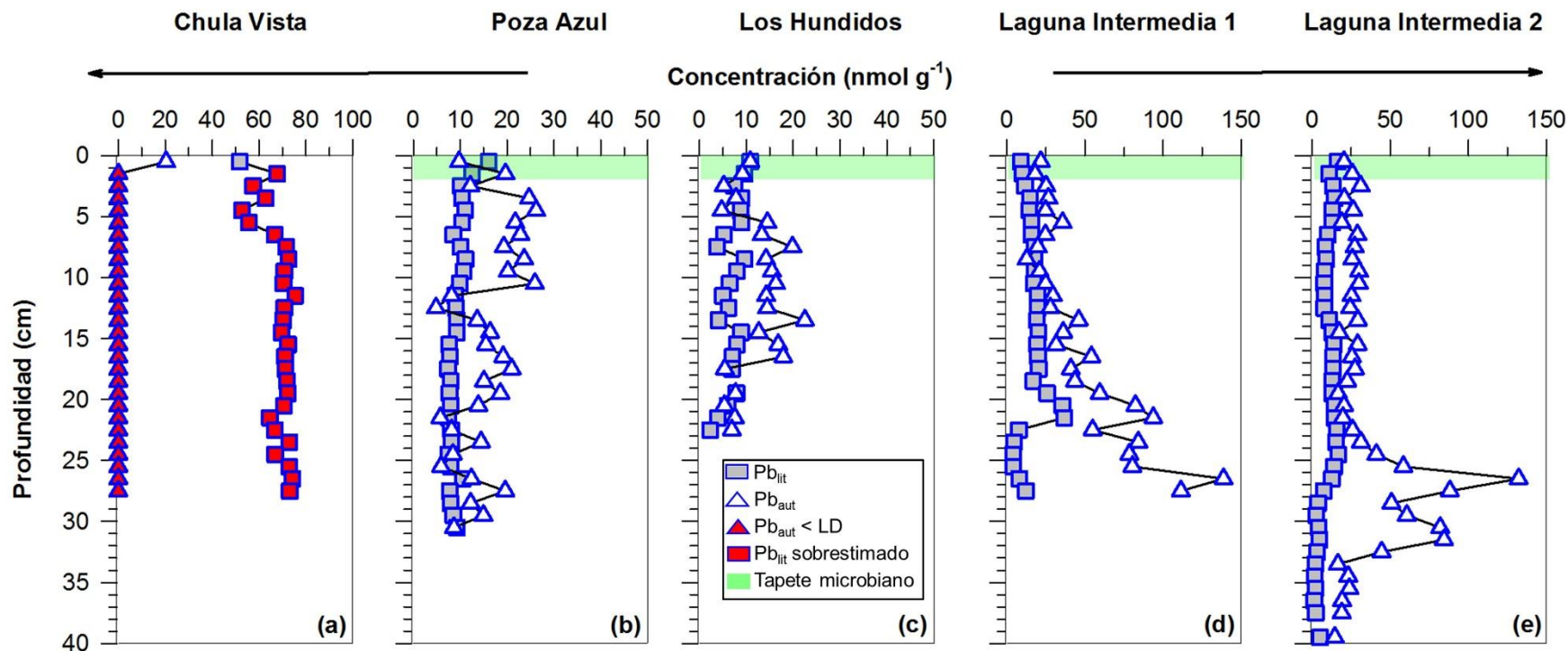


Figura 23. Perfiles de plomo litogénico (Pb_{lit}) y autigénico (Pb_{aut}) para los núcleos sedimentarios del ambiente hipersalino de (a) la salinera de Chula Vista y los atalosalinos de la cuenca de Cuatro Ciénegas (b) Poza Azul, (c) Los Hundidos y (d, e) Laguna Intermedia, respectivamente. Las concentraciones de Pb_{lit} y Pb_{aut} se calcularon con base en las concentraciones promedio de Pb y Al en arcillas marinas (Li y Schoonmacker, 2014) y carbonatos (Turekian y Wedepohl, 1961) de la corteza terrestre para Chula Vista y Cuatro Ciénegas, respectivamente. Los símbolos rojos indican las muestras en que la concentración calculada de Pb_{lit} no permitió estimar la concentración de Pb_{aut} . El área color verde en la interfase agua-sedimento indica la presencia de tapetes microbianos.

7.6.3. Factor de enriquecimiento de Pb

El factor de enriquecimiento de plomo (FE_{Pb}), de manera similar al FE_{Mo} y FE_{As} , fue diferente dependiendo del ambiente sedimentario. En los sedimentos hipersalinos, el FE_{Pb} no se encontró empobrecido ni enriquecido con un promedio de 0.80 ± 0.14 , mientras que en los sedimentos atalosalinos se obtuvieron enriquecimientos promedio dentro del rango 2.71 ± 0.67 a 6.8 ± 5.9 en los sedimentos de PA y LI 2, respectivamente (Tabla XVI; Figura 24).

Tabla XVII. Promedio (± 1 desviación estándar), desviación estándar relativa (DER) e intervalos del factor de enriquecimiento de plomo (FE_{Pb}) en función de las concentraciones promedio de este elemento en las arcillas (Li y Schoonmaker, 2014) y carbonatos (Turekian y Wedephol, 1961) de la corteza terrestre para los sedimentos hipersalinos de Chula Vista y los ambientes atalosalinos de la cuenca de Cuatro Ciénegas (Poza Azul, Los Hundidos y Laguna Intermedia 1 y 2), respectivamente. Nota: n = número de muestras.

	Chula Vista	Poza Azul	Los Hundidos	Laguna Intermedia 1	Laguna Intermedia 2
Promedio	0.80 ± 0.14	2.71 ± 0.67	3.0 ± 1.3	5.7 ± 6.02	6.8 ± 5.9
DER (%)	27	25	45	105	86
Intervalo	0.64 - 1.39	1.5 - 3.85	1.5 - 6.57	1.7 - 20.5	2.3 - 23.1
n	28	31	22	28	39

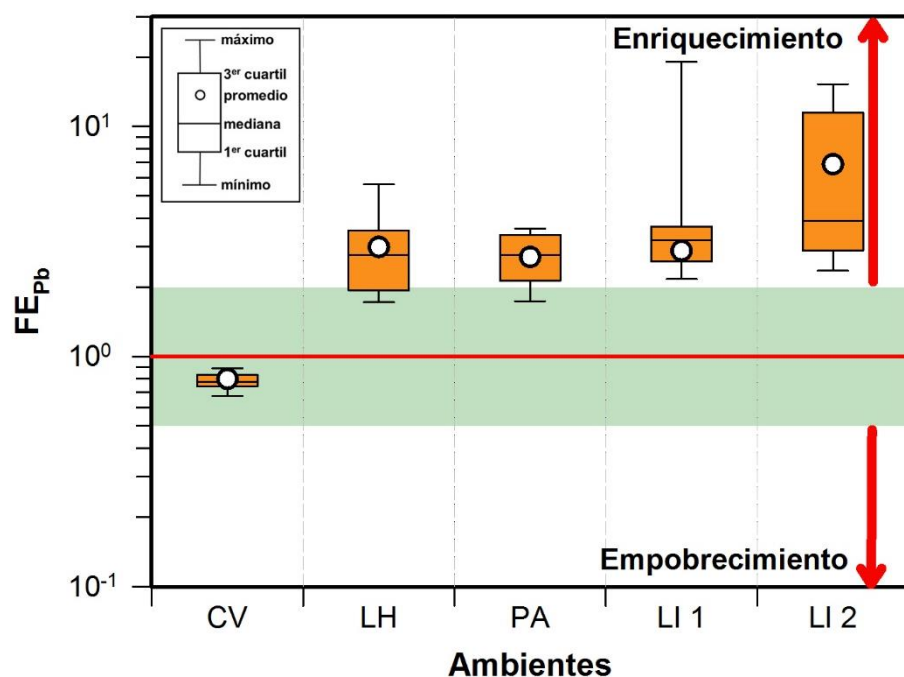


Figura 24. Diagrama de cajas y bigotes de los factores de enriquecimiento de plomo (FE_{Pb}) calculados en función de los valores promedio de Pb y Al de arcillas (Li y Schoonmaker, 2014) y carbonatos (Turekian y Wedephol, 1961) de la corteza terrestre para la salinera Chula Vista (CV) y la cuenca de Cuatro Ciénegas, respectivamente, la cual incluye Poza Azul (PA), Los Hundidos (LH) y los dos núcleos de Laguna Intermedia (LI 1 y LI 2). La línea roja continua corresponde a $FE_{Pb} = 1$, mientras que el área de color verde corresponde al rango $0.5 < FE_{Pb} < 2$. El inserto explica el significado de las cajas y bigotes.

7.7. Azufre

Se decidió tomar en cuenta el comportamiento y la distribución de azufre total (S_{tot}) ya que la formación de sulfuros autigénicos indican posibles condiciones anóxicas sulfídicas, las cuales son adecuadas para la remoción de Fe y de los elementos traza Mo, As y Pb. Adicionalmente, las condiciones hipersalinas en CV y atalosalinas en CCC, pueden promover la formación de minerales sulfatados, que en algunos casos también pueden remover a los metales traza. Sin embargo, el S también puede asociarse a la parte orgánica de los sedimentos, porción que no se estudió en el presente trabajo.

7.7.1. Azufre total y S/Al

En general, la concentración de S_{tot} fue similar en todos los ambientes, con promedios dentro del rango de 304 ± 77 a $433 \pm 178 \mu\text{mol g}^{-1}$ para los sedimentos de CV y de LI 1. La excepción fue en los sedimentos de LH en donde la concentración de S_{tot} de $(3.90 \pm 0.20) \times 10^3 \mu\text{mol g}^{-1}$ fue hasta diez veces mayor que en el resto de los ambientes (Tabla XVIII). Si bien la concentración de S_{tot} presentó magnitudes similares entre los sedimentos hipersalinos y en los de PA y LI, la razón S/Al promedio en CV de $(1.33 \pm 0.32) \times 10^{-1}$ fue 100 veces menor que en PA (11.0 ± 4.1) y LI 1 (10.5 ± 9.2), y hasta 1000 veces menor que en LH (184 ± 100) (Tabla XVIII).

En los sedimentos de CV, los valores máximos de S_{tot} y de S/Al mostraron máximos en la interfase agua-sedimento y en la parte más profunda del núcleo (Figura 25a). En CV los valores de S/Al resultaron en todos los casos mayores al

valor promedio de las arcillas de la corteza terrestre (0.0229; Tabla VI), lo que sugiere que el azufre se distribuye principalmente en la porción autigénica. Con el incremento de la profundidad de los sedimentos atalosalinos, se registraron diversos aumentos en S_{tot} y en S/AI (Figuras 25b-e), lo que sugiere que con la profundidad se establecen condiciones para la incorporación del S en especies autigénicas (e.g., sulfuros, sulfatos, materia orgánica). En todos los ambientes atalosalinos los valores de S/AI fueron mayores al valor promedio S/AI de carbonatos de la corteza terrestre (0.240; Tabla VI) posiblemente se debe a que el S se distribuye en especies autigénicas.

Tabla XVIII. Promedio (± 1 desviación estándar), desviación estándar relativa (DER, %) e intervalos de la concentración total de azufre (S_{tot}), razón S/AI , y concentraciones litogénica (S_{lit}) y autigénica (S_{aut}) calculadas con base en los valores promedio de arcillas (Li y Schoonmaker, 2014) para los sedimentos de Chula Vista y con base en carbonatos (Turekian y Wedephol, 1961) de la corteza terrestre para los sedimentos de Chula Vista y la cuenca de Cuatro Ciénegas (Poza Azul, Los Hundidos y Laguna Intermedia 1 y 2), respectivamente. Nota: n = número de muestras.

Parámetro	Chula Vista	Poza Azul	Los Hundidos	Laguna Intermedia 1	Laguna Intermedia 2
S_{tot} ($\mu\text{mol g}^{-1}$)					
Promedio	304 $\pm$ 77	394 $\pm$ 101	(3.90 $\pm$ 0.20) $\times 10^3$	433 $\pm$ 178	332 $\pm$ 52
DER (%)	25	29	5.2	41	16
Intervalo	223 - 485	275 - 666	(3.70 - 4.53) $\times 10^3$	(0.34 - 1.24) $\times 10^3$	256 - 512
S/AI (razón molar)					
Promedio	(13.3 $\pm$ 3.2) $\times 10^{-2}$	11.0 $\pm$ 4.1	184 $\pm$ 100	10.5 $\pm$ 9.2	17 $\pm$ 16
DER (%)	24	38	55	87	97
Intervalo	(9.4 - 19.3) $\times 10^{-2}$	5.7 - 25.2	95 - 562	3.8 - 33.7	5.5 - 80.9
S_{lit} ($\mu\text{mol g}^{-1}$)					
Promedio	52.8 $\pm$ 5.0	8.0 $\pm$ 1.6	6.0 $\pm$ 1.9	14.0 $\pm$ 6.8	8.1 $\pm$ 4.3
DER (%)	9	20	32	49	53
Intervalo	40 - 58.5	6.3 - 13.8	1.9 - 9.34	3.5 - 31.6	0.91 - 14.3
S_{aut} ($\mu\text{mol g}^{-1}$)					
Promedio	252 $\pm$ 76	341 $\pm$ 101	(3.89 $\pm$ 0.20) $\times 10^3$	419 $\pm$ 178	324 $\pm$ 52
DER (%)	30	30	5	43	16
Intervalo	169 - 428	266 - 659	(3.7 - 4.52) $\times 10^3$	(0.33 - 1.23) $\times 10^3$	245 - 501
LD	0.41			0.62	
n	28	31	23	28	40

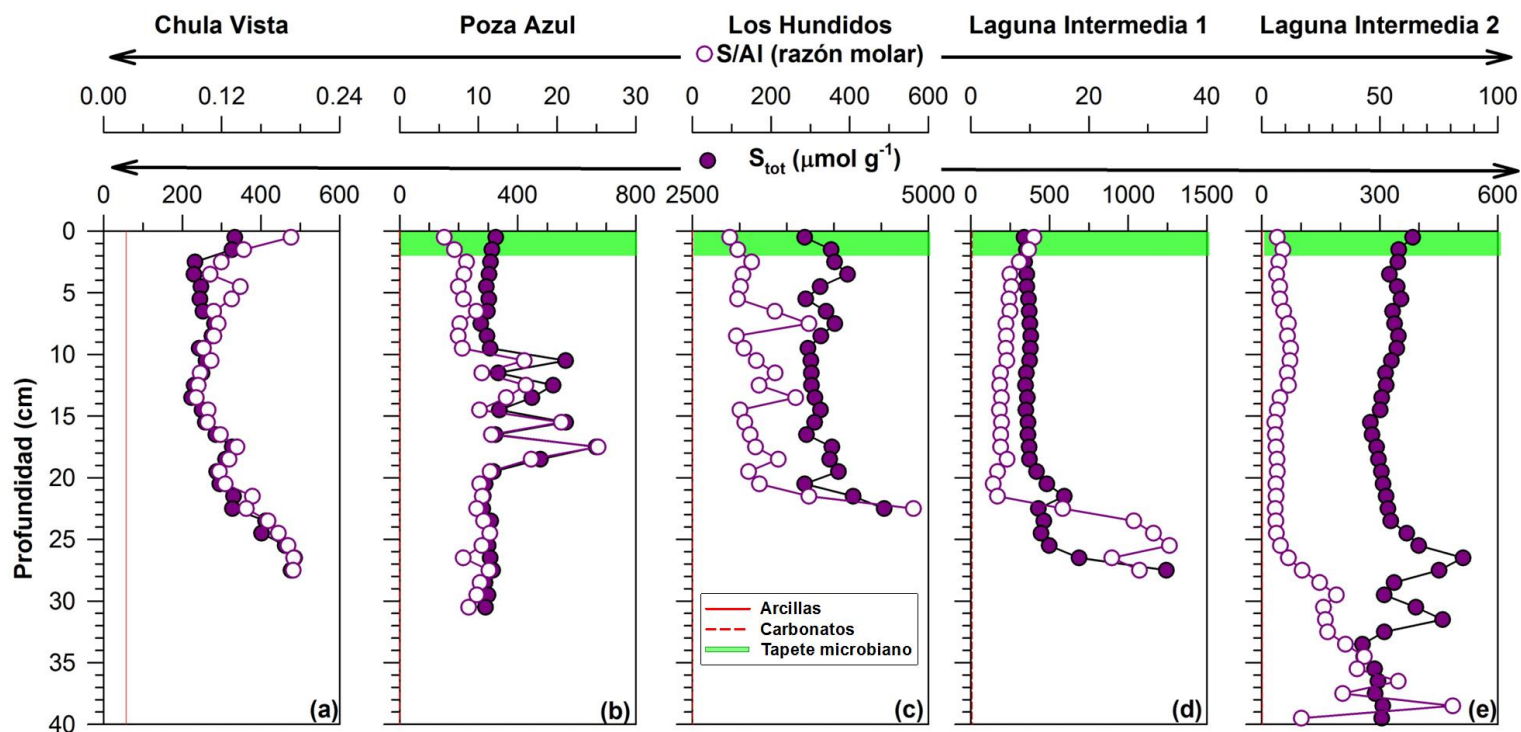


Figura 25. Perfiles de azufre total (S_{tot}) y razón molar S/Al de los sedimentos (a) hipersalinos de la salinera de Chula Vista y de los sedimentos atalosalinos de la cuenca de Cuatro Ciénegas (b) Poza Azul, (c) Los Hundidos y (d y e) Laguna Intermedia 1 y 2, respectivamente. Las líneas verticales color rojo indican las razones promedio Fe/Al en arcillas (Li y Schoonmaker, 2014) y carbonatos (Turekian y Wedepohl, 1961) de la corteza terrestre para Chula Vista (continua) y Cuatro Ciénegas (discontinuas), respectivamente. El área color verde en la interfase agua-sedimento indica la presencia de tapetes microbianos.

7.7.2 Azufre litogénico y autigénico

En los sedimentos de CV, la concentración promedio de S_{lit} es de $52.8 \pm 5.0 \mu\text{mol g}^{-1}$, que correspondió a cerca del 17 % del S_{tot} (Tabla XVIII), mientras que en los sedimentos atalosalinos las concentraciones promedio de S_{lit} estuvieron en el rango 6.0 ± 1.9 a $14.0 \pm 6.8 \mu\text{mol g}^{-1}$ en LH y LI 1, lo que representa entre el 0.15 y 3.2 % del S_{tot} . El S_{aut} , estuvo en el rango 252 ± 76 a $(3.89 \pm 0.20) \times 10^3 \mu\text{mol g}^{-1}$ en CV y LH, respectivamente (Tabla XVIII), lo que indica que el S_{aut} conforma $> 80 \%$ del S_{tot} en CV y $> 97 \%$ en los ambientes atalosalinos.

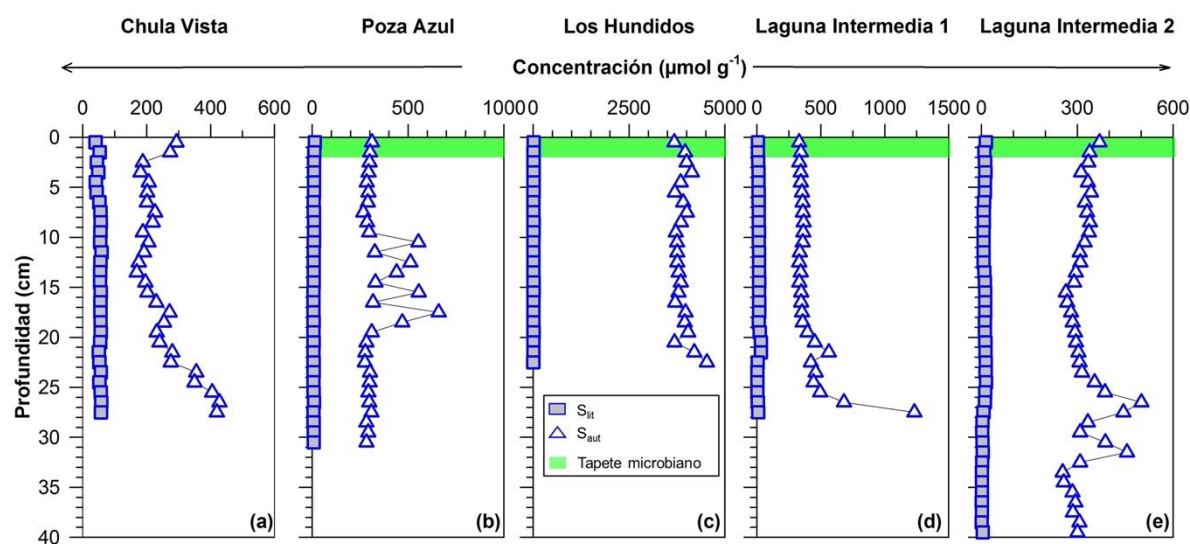


Figura 26. Perfiles de azufre litogénico (S_{lit}) y autigénico (S_{aut}) para los núcleos sedimentarios del ambiente hipersalino de (a) la salinera de Chula Vista y los atalosalinos de la cuenca de Cuatro Ciénegas (b) Poza Azul, (c) Los Hundidos, y (d, e) Laguna Intermedia. Las concentraciones de S_{lit} y S_{aut} se calcularon con base en las concentraciones promedio de S y Al en arcillas marinas (Li y Schoonmacker, 2014) y carbonatos (Turekian y Wedepohl, 1961) de la corteza terrestre para Chula Vista y Cuatro Ciénegas, respectivamente. El área color verde en la interfase agua-sedimento indica la presencia de tapetes microbianos.

8. Discusión

8.1. Salina de Chula Vista

8.1.1. Elementos mayores

En el ambiente sedimentario costero óxico e hipersalino de la salina de CV sería razonable esperar elevadas concentraciones de Fe y Mn autigénicos, conformados principalmente por los oxihidróxidos de estos metales (Glasby, 2006). Una de las hipótesis principales de la presente investigación fue que el ambiente sedimentario de CV podría presentar concentraciones de Fe reactivo (aproximada como Fe_{aut}) insuficientes para la formación de minerales autigénicos, tomando en cuenta lo reportado para otras salineras (Huerta-Díaz et al., 2011; Valdivieso-Ojeda et al., 2014). Para contestar esta pregunta, se estimó la concentración de Fe_{lit} y Mn_{lit} utilizando la ecuación (2) propuesta por Morford y Emerson (1999) y tomando como referencia el valor promedio de arcillas de la corteza terrestre (Li y Schoonmaker, 2014) para CV. A partir de los resultados de esta aproximación, se identificó que el 92 % del Fe_{tot} y el 100 % del Mn_{tot} se encuentran en la fracción litogénica, implicando que la mayor parte del Fe y Mn es poco reactiva (Davison, 1993; Calvert y Pedersen, 2007). Adicionalmente, correlaciones significativas entre las concentraciones de Al_{tot} y Mn_{tot} ($r = 0.48$; $P < 0.01$) y entre Al_{tot} y Fe_{tot} ($r = 0.58$; $P < 0.001$; Tabla XIX), y valores de Fe/Al y Mn/Al similares a las razones promedio de las arcillas de la corteza terrestre (Figuras 10a y 13a) son evidencia adicional de la predominancia de estos metales en la fracción litogénica.

La concentración promedio de Fe_{aut} ($54 \pm 47 \mu\text{mol g}^{-1}$; Tabla VIII) presentó máximos en la interfase agua-sedimento ($127 \mu\text{mol g}^{-1}$; Figura 11a) y en la parte más profunda del núcleo ($140 \mu\text{mol g}^{-1}$), sugiriendo que existe suficiente Fe reactivo para responder a cambios redox y posiblemente formar minerales autigénicos. En la interfase agua-sedimento, la concentración de Fe_{aut} podría ser resultado de la precipitación de oxihidróxidos de Fe, minerales que presentan una gran área superficial y pueden adsorber a otros elementos traza (Haese, 2006).

Tabla XIX. Coeficientes de correlación de Spearman para las concentraciones totales de los elementos en sedimentos de la salina de **Chula Vista** ($n = 28$). Los niveles de confianza están indicados por colores, $P < 0.05$, $P < 0.01$, $P < 0.001$ y $P < 0.0001$, ns indica que la correlación no es significativa ($P > 0.05$).

	Fe	Mn	Mo	As	Pb	Ca	S
Al	0.58	0.48	ns	0.42	ns	-0.56	ns
Fe		ns	0.37	0.85	ns	-0.79	0.65
Mn			ns	ns	ns	ns	ns
Mo				0.38	0.41	ns	ns
As					ns	-0.81	0.77
Pb						ns	ns
Ca							-0.68

Las correlaciones significativas entre las concentraciones de Fe_{tot} y Mo_{tot} ($r = 0.37$; $P < 0.05$) y Fe_{tot} y As_{tot} ($r = 0.85$; $P < 0.0001$; Tabla XIX) sugieren la posible asociación de estos elementos traza en oxihidróxidos de Fe (Haese, 2000; Tribouvillard et al., 2004). Entre dos y seis centímetros de profundidad, los valores de Fe_{aut} fueron menores al límite de detección (Tabla VIII; Figura 11a), lo cual pudiera ser evidencia de procesos de disolución reductiva de oxihidróxidos de Fe y la consiguiente generación de Fe^{2+} disuelto (Canfield y Thamdrup, 2009). La reducción de los oxihidróxidos de Fe puede ocurrir por factores: (1) bióticos, a través de la respiración bacteriana disimilatoria (Davison, 1993; Haese, 2000); (2) abióticos, por ligandos orgánicos remanentes de una degradación incompleta de materia orgánica (e.g., citratos, oxalatos; Haese, 2000; Kappler et al., 2021) y por iones libres de azufre reducido (i.e., “ ΣS^{2-} ” = H_2S , HS^- y S^{2-}) originados por la reducción de sulfato (Morse, 2002; House y Weiss, 2014; Hlohowskyj et al., 2021).

Por ser un ambiente marino costero, se esperaría que en la salina de CV la reducción de sulfato participe en al menos el 50 % de la remineralización de la materia orgánica y por consiguiente presente condiciones anóxicas-sulfídicas óptimas para la formación de sulfuros de Fe (Rickard et al., 1995; Jørgensen et al., 2019). En la parte media del núcleo (7 - 15 cm de profundidad; Figura 11a), la concentración de Fe_{aut} aparentemente no se asoció a los sulfuros, ya que la concentración de S_{aut} en esta capa no mostró incrementos similares. En estas profundidades es posible que aún no se establezcan condiciones anóxicas-sulfídicas apropiadas para la formación de especies sólidas de sulfuro, ya que la interacción inicial entre los ΣS^{2-} y Fe (Fe^{2+} o en minerales reactivos) promueve la

formación de especies disueltas (clusters), las cuales tienen un fuerte tendencia a formar complejos orgánicos (Rickard y Morse, 2005). Conforme se incrementa la concentración de los ΣS^{2-} ocurre la precipitación secuencial de sulfuros de Fe transicionales a especies más reducidas y menos solubles, como lo es la pirita (Berner, 1981; Rickard y Luther, 2007). Este último mineral cumple un papel importante en los ambientes sedimentarios, ya que actúa como sumidero de elementos traza e incluso controla su disponibilidad (Raiswell y Berner, 1985; Morse, 1993). En los sedimentos de CV es posible que ocurra la formación de sulfuros de Fe, razones para esta suposición son la correlación altamente significativa entre las concentraciones de Fe_{tot} y S_{tot} ($r = 0.65$; $P < 0.0001$; Tabla XIX) e incrementos relativamente similares de Fe_{aut} y S_{aut} a partir de los 15 cm de profundidad (Figuras 11a y 26a). Sin embargo, faltaría descartarse el hecho de que otro tipo de especie autigénica genera esta asociación, como podría ser la materia orgánica. Aún con esto, los resultados obtenidos para CV muestran que posiblemente no todos los ambientes hipersalinos se caracterizan por la limitación de Fe para la formación de sulfuros de Fe autigénicos (incluyendo a la pirita), como lo han determinado otros autores para ambientes hipersalinos de Baja California (Huerta-Díaz et al, 2011; 2012).

El contenido de Mn autigénico en los sedimentos de CV es extremadamente bajo. Prácticamente se determinó que cerca del 100 % de la concentración total se encontró en la fracción litogénica. Considerando su baja disponibilidad y tomando en cuenta que el Mn_{tot} no guarda correlación con las concentraciones de Mo_{tot} , As_{tot} y Pb_{tot} , se puede decir que no hay suficiente Mn autigénico que participe en la movilidad de estos elementos traza, implicando que su papel en los procesos diagenéticos posiblemente es mínimo. En las partes más profundas del sedimento, las condiciones anóxicas-sulfídicas difícilmente promuevan la formación de minerales autigénicos de Mn, ya que, a diferencia de los sulfuros de Fe, los sulfuros de Mn como la alabandina (MnS) y la hauerita (MnS_2) son solubles bajo condiciones reducidas (Maynard, 2003). Adicionalmente, si el Mn se difunde a la parte óxica de los sedimentos o la columna de agua, la formación de oxihidróxidos de Mn difícilmente ocurra ya que su cinética de oxidación es muy lenta (von Langen et al.,

1997). Las anteriores podrían ser explicaciones de la ausencia del Mn en la fracción autigénica de los sedimentos de CV.

8.1.2. Elementos traza

8.1.2.1. Arsénico y molibdeno

Como ya se mencionó con anterioridad, es muy probable que en los sedimentos de CV la asociación de Mo y As con los oxihidróxidos de Fe pueda considerarse entre los principales mecanismos de entrada de estos elementos. Se tiene establecido que el Mo tiene una mayor afinidad con los oxihidróxidos de Mn (Smedley y Kinniburgh, 2017), por lo que la ausencia de Mn en la fracción reactiva posiblemente haya limitado la adición de Mo por esta vía. La formación de oxihidróxidos remueve a las especies disueltas y poco reactivas de Mo (e.g., MoO_4^{2-} ; Tessin et al., 2019) y As (e.g., HAsO_4^{2-} ; Cullen y Reimer, 1989). Posteriormente, la disolución reductiva de los oxihidróxidos libera a estos oxianiones y el As es entonces reducido rápidamente a especies de As(III) (e.g., HAsO_3^- ; Stollenwerk, 2003), mientras el Mo continúa en el mismo estado de oxidación, ya que para reducirse necesita condiciones anóxicas similares a las de la reducción de sulfato (Smedley y Kinniburgh, 2017). Bajo condiciones anóxicas-sulfídicas, las especies de Mo y As reaccionan con las de ΣS^{2-} para formar tiomolibdatos ($\text{MoO}_x\text{S}_{4-x}^{2-}$) y tioarsenitos ($\text{AsO}_3\text{S}_{3-x}$) a través de la sustitución de átomos de oxígeno por los de azufre (Erickson y Helz, 2000; Wilkin et al., 2003; Wagner et al. 2017). Estas dos últimas especies pueden llegar a integrarse en la materia orgánica, adsorberse y/o coprecipitar en pirita o sulfuros discretos conforme las condiciones sulfídicas se intensifican (Tessin et al., 2019; Liu y Algeo, 2020). En el caso del ambiente hipersalino de CV, la concentración de As_{aut} no pudo ser determinada, sin embargo, las correlaciones altamente significativas entre las concentraciones de As_{tot} y Fe_{tot} ($r = 0.85$; $P < 0.0001$) y As_{tot} y S_{tot} ($r = 0.77$; $P < 0.0001$) (Tabla XIX) posiblemente sugieren una asociación entre el As y los sulfuros de Fe.

Para el Mo, la concentración promedio autigénica ($50 \pm 17 \text{ nmol g}^{-1}$) en CV representó el 72 % de su concentración total (Tabla XII), lo que indica que $\sim \frac{3}{4}$ partes

de la concentración de Mo_{tot} se encuentra en minerales reactivos. Posterior a la reducción de oxihidróxidos de Fe, la concentración de Mo_{aut} se incrementó hasta alcanzar los 94 nmol g^{-1} en la parte más profunda del sedimento (Figuras 11a y 17a). Debido a que la correlación entre las concentraciones de Mo_{tot} y S_{tot} no fue significativa hace difícil conjeturar que el Mo se encuentre asociado a los sulfuros de Fe como la pirita o en forma del mineral MoFeS_2 , como generalmente ocurre en sedimentos anóxicos-sulfídicos en donde $\Sigma\text{S}^{2-} \geq 11 \text{ }\mu\text{M}$ (Helz y Vorlicek, 2019; Liu y Algeo, 2020). En sedimentos en donde los ΣS^{2-} presentan concentraciones menores a $10 \text{ }\mu\text{M}$, el Mo tiende a la formación de tiomolibdatos intermedios, lo cuales presentan mayor afinidad para formar complejos orgánicos (Dahl et al., 2017; Wagner et al. 2017), especialmente con materia orgánica refractaria (Scott y Lyons, 2012; Smedley y Kinniburgh, 2017), proceso que podría estar reteniendo al Mo en los sedimentos de CV.

8.1.2.2. Plomo

La concentración de Pb_{lit} fue demasiado elevada para permitir calcular al Pb_{aut} , excepto en la interfase agua-sedimento, en donde la concentración de esta última fracción fue 20 nmol g^{-1} (Figura 23a). Para interpretar el comportamiento geoquímico del Pb, es necesario tomar en cuenta que en casi toda la columna sedimentaria la razón Pb/Al fue menor al valor promedio de arcillas de la corteza terrestre (Figura 22a). Sin embargo, la correlación no significativa obtenida entre las concentraciones de Pb_{tot} y Al_{tot} (Tabla XIX) sugiere que las arcillas no necesariamente representan un reservorio importante de Pb, por lo que hace falta una aproximación más precisa en la especiación de este metal.

En la columna de agua, el Pb presenta una fuerte tendencia a adsorberse al material suspendido (Casas y Sordo, 2006). De esta manera, en ambientes óxicos los oxihidróxidos de Fe y Mn representan los principales agentes de transporte de Pb a la fracción reactiva de los sedimentos (Shi et al., 2020). Sin embargo, en CV la correlación entre Fe y Mn y el Pb_{tot} no fue significativa (Tabla XIX), lo que descarta a estos minerales como posibles vías de transporte hacia los sedimentos. Otra

posibilidad es que en ambientes costeros las actividades antropogénicas representen fuentes importantes de Pb a los sedimentos a través del aporte de desechos industriales (Dolenec et al., 2007; Kljaković-Gašpić et al., 2009), disolución de pinturas antiincrustantes (Obhođaš y Valković, 2008) y quema de combustibles fósiles (Casas y Sordo, 2006). Todas estas actividades antropogénicas podrían presentarse en la ciudad de San Diego y, por ende, en las cercanías de la salinera (Figura 4). Sin embargo, considerando que se encontró una correlación significativa entre Mo_{tot} y Pb_{tot} ($r = 0.41$; $P < 0.05$; Tabla XIX), se podría pensar que el Pb se encuentra asociado a la materia orgánica, posiblemente refractaria, como posiblemente ocurre en el caso del Mo. Algunas bacterias (e.g., *Pseudomonas*, *Actinobacter*, *Flavobacterium*, entre otros géneros) estabilizan al Pb mediante un proceso de metilación (i.e., adición de CH_3 ; Moore, 1991; Lovely, 1995), el cual podría ser otro mecanismo que genere su retención en los sedimentos de CV. Sin importar el mineral al que se encuentre asociado el Pb, esta fase debe ser poco lábil ya que la razón molar Pb/Al no presentó muchos cambios con la profundidad del sedimento (Figura 22a).

8.1.3. Enriquecimientos

Los sedimentos hipersalinos de CV presentaron factores de enriquecimiento (FE_{Me}) de Fe (1.087 ± 0.087), Mn (0.859 ± 0.071), As (0.53 ± 0.16) y Pb (0.80 ± 0.14) dentro del rango $0.5 < FE_{Me} < 2.0$ (Figura 27), lo que indica que los procesos biogeoquímicos (en el caso del Fe y el As) y la contaminación antropogénica (en el caso del Pb) no promueven enriquecimientos de estos elementos. Sin embargo, estos sedimentos se encuentran enriquecidos con Mo (3.62 ± 0.99 ; Figura 18), con valores de FE_{Mo} mayores que los obtenidos para sedimentos de la Laguna Ojo de Liebre en Baja California Sur (Figura 27; Arenas-Islas, 2021) pero estadísticamente similares ($t_{cal} = -1.188$; $t_{cri} = -1.380$; $gdl = 36$; $P = 0.243$) a los reportados para sedimentos de la zona de mínimo de oxígeno del Pacífico, fuera de las costas de la península de Baja California (4.1 ± 1.6 ; Nameroff et al., 2002). Estos resultados sugieren que los sedimentos de CV están enriquecidos en Mo por la presencia de

condiciones anóxicas (e.g., Sweere et al., 2016; Smedley y Kinniburgh, 2017). Sin embargo, la magnitud de los enriquecimientos de Mo en los sedimentos anóxicos cercanos a la costa de Guaymas, en el Golfo de California (7.7 ± 3.8 ; Brumsack, 1989), y en los sedimentos anóxicos-sulfídicos de Saanich Inlet (22 ± 12 ; Morford et al., 2001) sugiere que las condiciones anóxicas de CV no son tan intensas como las presentes en estos dos últimos ambientes (Figura 27).

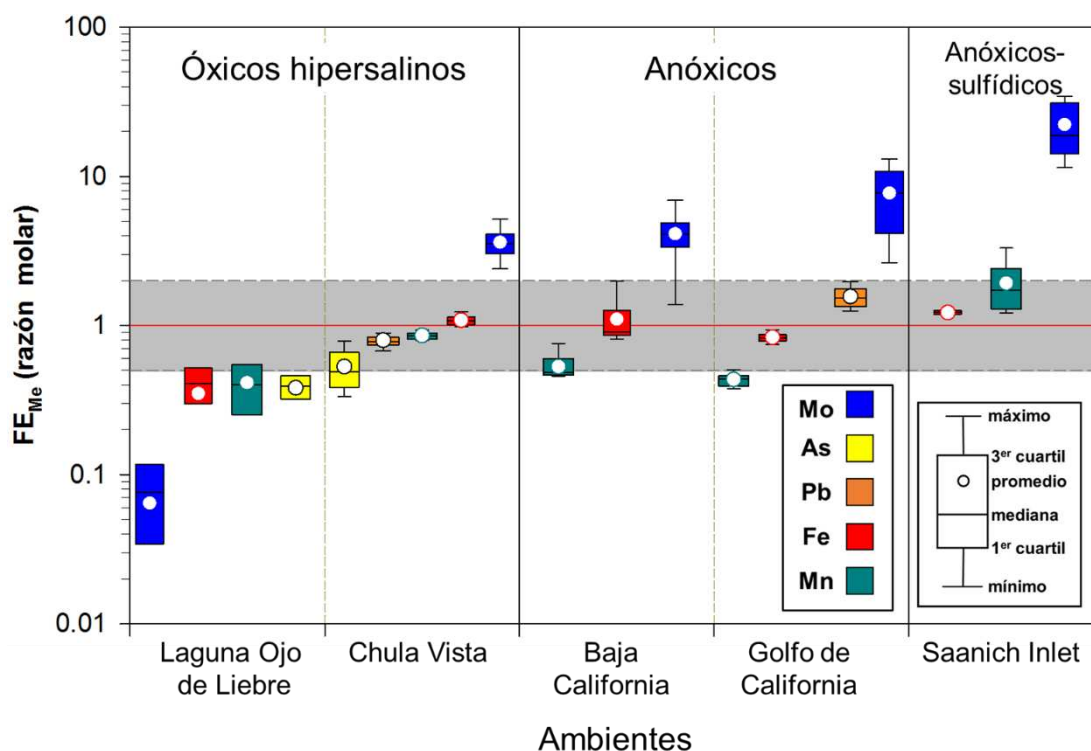


Figura 27. Factores de enriquecimiento (FE_{Me}) en sedimentos óxicos hipersalinos de Laguna Ojo de Liebre (Valdivieso-Ojeda et al., 2014), Chula Vista, sedimentos anóxicos del Pacífico fuera de la costa de Baja California (Nameroff et al., 2002) y Golfo de California (Brumsack, 1989), y sedimentos anóxicos sulfídicos de Saanich Inlet (Morford et al., 2001). El inserto explica la disposición de los datos en la caja. El área gris horizontal representa el rango $0.5 < FE_{Me} < 2.0$.

8.2. Cuatro Ciénegas

8.2.1. Fracción autigénica de elementos mayores

En todos los ambientes de la CCC, las concentraciones litogénicas de Fe y Mn no pudieron ser determinadas (Tablas VIII y X), posiblemente por las siguientes razones: (1) Los aportes litogénicos (o detríticos) de dichos metales son poco importantes, posiblemente porque el principal aporte hídrico es subterráneo (Evans, 2005) y porque el área circundante a los lagos de la CCC registra precipitaciones pluviales bajas de aproximadamente 219 mm año^{-1} (Cardona et al., 2018). Estas bajas precipitaciones limitan la magnitud de escorrentías superficiales y promueven un menor acarreo de materiales litogénicos y edafológicos. Adicionalmente, el principal componente edafológico de la CCC son los CaCO_3 (Martínez-Ávalos et al., 2020), mineral que actúa como diluyente de los sedimentos (Morford y Emerson, 1999) lo que deja interpretar que posiblemente estos metales podrían encontrarse diluidos desde el aporte litogénico. Estos procesos de dilución se pueden observar en el caso del Al_{tot} , el cual presentó concentraciones sustancialmente bajas (33.1 ± 6.6 , 24.8 ± 8.0 , 58 ± 28 y $35 \pm 18 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$, en PA, LH y LI 1 y LI 2, respectivamente; Tabla V). Estos resultados apoyan la idea de que el componente litogénico es poco abundante en los sedimentos de la CCC. Sin embargo, en todos los ambientes las correlaciones altamente significativas entre Al_{tot} y Fe_{tot} ($r =$ de 0.68 a 0.88; $P = 0.0001$) y entre Al_{tot} y Mn_{tot} ($r =$ de 0.68 a 0.70; $P = 0.0001$) (Tabla XX) sugieren que aunque el material litogénico es poco abundante, contiene a la mayor parte de Fe y Mn. El lago LH fue el único ambiente en donde la correlación entre Al_{tot} y Mn_{tot} no fue significativa (Tabla XX), lo cual sugiere que el Mn podría estar asociado a otras especies litogénicas no identificadas en este estudio.

(2) El efecto de dilución provocado por los carbonatos (i.e., $\text{CaCO}_3 > 30 \%$; Morford y Emerson, 1999), los cuales en ambientes sedimentarios carbonatados limitan la formación de minerales autigénicos como la pirita, a pesar de presentar condiciones favorables para su formación (i.e., abundante materia orgánica, elevadas concentraciones de ΣS^{2-} en el agua intersticial; Berner, 1984). Hasta antes de este trabajo, los sedimentos de PA se habían descrito como sedimentos con un

alto contenido de carbonato (Winsborough, 1990), lo que este estudio confirmó, ya que fue el ambiente que presentó las mayores concentraciones promedio de CaCO_3 ($69.2 \pm 2.7 \%$), mientras que LH presentó los menores niveles ($41.5 \pm 1.4 \%$) (Tabla VII). Adicionalmente, ambos ambientes muestran

Tabla XX. Coeficientes de correlación de Spearman para las concentraciones totales de los elementos en sedimentos de la Cuenca de Cuatro Ciénegas. Los niveles de confianza están indicados por colores, $P < 0.05$, $P < 0.01$, $P < 0.001$, $P < 0.0001$, ns indica que la correlación no es significativa ($P > 0.05$). Nota: n = número de muestras.

Poza Azul ($n = 31$)

	Fe	Mn	Mo	As	Pb	Ca	S
Al	0.68	0.68	-0.49	ns	0.48	-0.43	ns
Fe		0.87	-0.76	ns	0.69	-0.66	ns
Mn			-0.66	ns	0.67	-0.66	ns
Mo				ns	-0.54	0.75	ns
As					ns	ns	-0.65
Pb						ns	ns
Ca							ns

Los Hundidos ($n = 23$)

	Fe	Mn	Mo	As	Pb	Ca	S
Al	0.49	ns	ns	ns	ns	-0.50	ns
Fe		0.40	ns	ns	ns	-0.50	ns
Mn			ns	ns	ns	ns	-0.58
Mo				0.46	ns	-0.45	ns
As					ns	ns	-0.50
Pb						ns	-0.46
Ca							ns

Laguna Intermedia 1 ($n = 28$)

	Fe	Mn	Mo	As	Pb	Ca	S
Al	0.80	0.89	ns	ns	ns	0.39	ns
Fe		0.65	ns	-0.41	ns	ns	ns
Mn			ns	ns	ns	0.40	ns
Mo				0.74	0.82	-0.40	0.82
As					0.85	-0.40	0.61
Pb						ns	0.61
Ca							-0.53

Laguna Intermedia 2 ($n = 40$)

	Fe	Mn	Mo	As	Pb	Ca	S
Al	0.88	0.70	ns	ns	ns	ns	ns
Fe		0.62	ns	ns	ns	ns	0.34
Mn			ns	ns	ns	0.32	ns
Mo				0.90	0.74	-0.52	0.77
As					0.77	0.31	0.72
Pb						ns	0.59
Ca							-0.57

correlaciones negativas significativas entre Ca_{tot} y Fe_{tot} ($r = -0.66$; $P < 0.0001$; y $r = 0.50$; $P < 0.050$), y en PA entre Ca_{tot} y Mn_{tot} ($r = -0.66$; $P < 0.0001$) (Tabla XX), las cuales sugieren que en ambos ambientes los carbonatos podrían estar actuando como diluyentes de estos metales. Aunque aún es necesario un estudio más detallado para confirmar la limitación de Fe reactivo para la formación de pirita, en PA y LH las únicas concentraciones de Fe_{aut} cuantificables se distribuyeron en la parte más superficial de los sedimentos (Figuras 11b, c) sugiriendo que no hay formación de minerales autigénicos en su parte más profunda. En el caso del Mn es posible que también sea disuelto reductivamente, pero aparentemente no existen las condiciones necesarias para su precipitación en forma de MnCO_3 (Maynard, 2010; Wittkop et al., 2020). La correlación negativa significativa entre las concentraciones de Mn_{tot} y S_{tot} ($r = -0.58$; $P < 0.0001$) (Tabla XX) en LH probablemente sea una consecuencia de la elevada concentración de S_{aut} ($3894 \pm 202 \mu\text{mol g}^{-1}$; Tabla XVIII), posiblemente representada por sulfatos autigénicos (e.g., CaSO_4) que pueden diluir al Mn (Roy, 1992).

En LI 1 y 2, la composición de CaCO_3 constituyó el 64.9 ± 2.9 y 66.7 ± 2.5 % en peso, respectivamente (Figuras 9d,e), con las concentraciones de Fe y Mn autigénicos manteniéndose todo el tiempo por debajo del límite de detección ($0.024 \mu\text{mol g}^{-1}$ y $4.1 \times 10^{-3} \mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente; Tablas VII y X), lo que es una señal de la carencia de estos metales en la fracción reactiva. En el caso del Mn, es importante mencionar que los sedimentos de LI 1 y 2 mostraron correlaciones significativas entre Mn_{tot} y Ca_{tot} ($r = 0.40$ y 0.32 ; $P < 0.05$; Tabla XX), posiblemente por que la fracción litogénica de este metal viene asociada a carbonatos. Eventualmente, y tomando en cuenta los cambios similares entre las razones Mn/Al y las concentraciones de CaCO_3 en la parte más profunda de ambos perfiles (Figuras 9d-e y 13d-e), esta correlación entre Mn y Ca pudo deberse a condiciones reducidas que generaran la incorporación de Mn en especies carbonatadas como la calcita rica en Mn (Mn-CaCO_3) o la rodocrosita (MnCO_3) (Maynard, 2010; Wittkop et al., 2020). Algo similar pudo ocurrir para el Fe en LI 2, ya que la correlación significativa entre las concentraciones de Fe_{tot} y S_{tot} ($r = 0.34$; $P < 0.05$; Tabla XX) y los perfiles de Fe/Al y S_{aut} coinciden en la parte más profunda (Figuras 10e, 26e), lo

que posiblemente se deba a una sutil formación de sulfuros autigénicos de Fe. Lo anterior, es una evidencia de que se necesita un cálculo o una estimación más sensible para identificar la fracción autigénica de Fe y Mn en los sedimentos de Cuatro Ciénegas, especialmente en LI.

(3) Finalmente, es posible que la selección de las concentraciones promedio de la corteza terrestre de Turekian y Wedepohl, (1961) como valores de fondo no sean adecuados para la estimación de la fracción litogénica de los sedimentos de la CCC. Dichos valores pertenecen a rocas Carboníferas de Norteamérica altamente carbonatadas ($> 95\% \text{ CaCO}_3$; Lasemi y Butler, 2015) y con concentraciones de Fe y Mn de 68 y 20 $\mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente (Turekian y Wedepohl, 1961), que son hasta 10 veces más elevadas comparadas con las concentraciones de los sedimentos de la CCC (Tablas VIII y X). Se podría especular que esta diferencia se debe a que las formaciones rocosas tomadas como valores de fondo se formaron durante paleoambientes marinos más productivos y con una mayor disponibilidad de nutrientes (Torsvik et al., 2002; Mazzullo et al., 2009), ya que son ~ 150 Ma más antiguas que las formaciones carbonatadas que bordean a la CCC. Estas últimas, fueron originadas durante el Jurásico y Cretácico (Wolaver, 2008; Stinnesbeck y Frey, 2014), lo que evidentemente demuestra que las condiciones de formación son diferentes y debido a ello el contenido de Fe y Mn podría ser muy distinto.

8.2.2. Empobrecimientos de metales mayores (Fe y Mn)

Los resultados de este trabajo muestran que todos los sedimentos atalosalinos se encuentran empobrecidos de Mn, con valores del $FE_{Mn} \leq 0.5$ (Figura 28), mientras que los FE_{Fe} en PA y LH se mantienen entre 0.5 y 2 (0.65 ± 0.23 y 1.16 ± 0.42 , respectivamente) y los de LI 1 y LI 2 con valores promedio de empobrecimiento (0.48 ± 0.12 y 0.448 ± 0.086 , respectivamente) (Tabla IX; Figura 28).

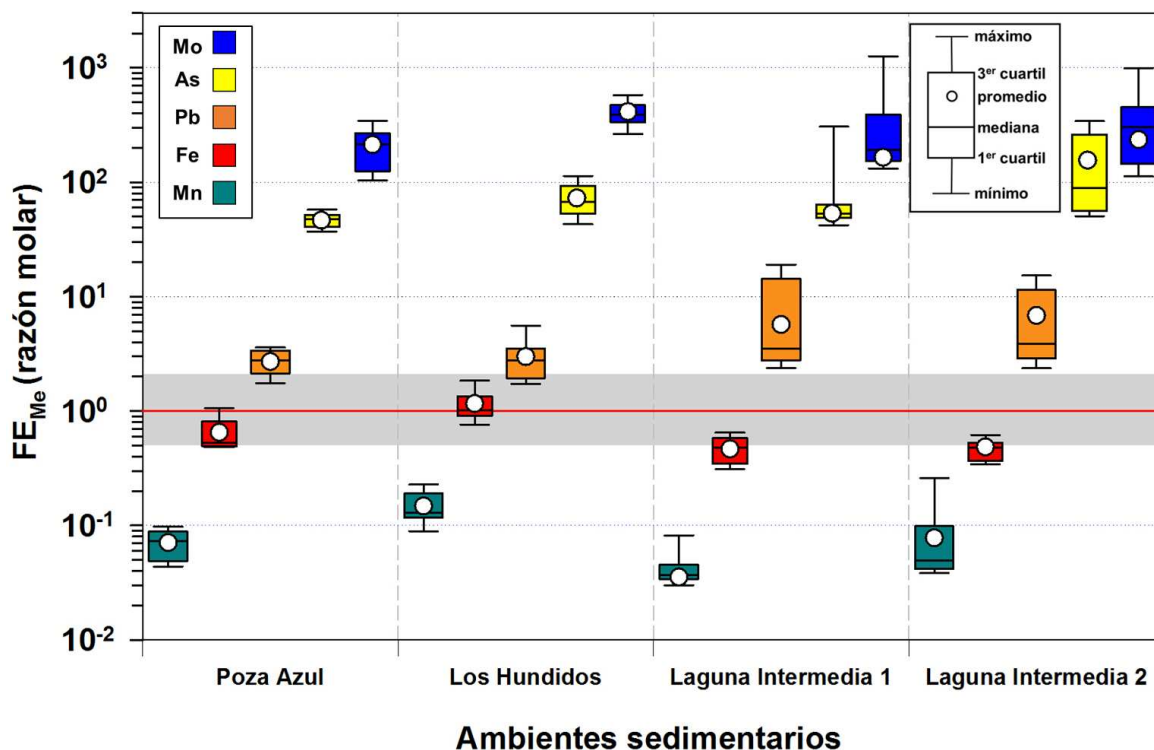


Figura 28. Diagrama de cajas de los factores de enriquecimiento en los sedimentos atalosalinos de Poza Azul, Los Hundidos y Laguna Intermedia 1 y 2. El inserto explica la representación de los datos en la caja y el área gris el rango $0.5 < FE_{Me} < 2.0$, respectivamente.

Es evidente que la concentración de $CaCO_3$ (la cual componen cerca del 40, 60 y 70 % en peso a los sedimentos de LH, LI y PA, respectivamente; Figuras 9b-e) este generando una dilución en los sedimentos y a su vez limitando la formación de minerales autigénicos. Esto último se vio reflejado en empobrecimientos de estos elementos en los sedimentos que presentan la mayor composición de carbonatos (PA y LI 1), mientras que los sedimentos que reflejan los mayores valores de FE_{Fe} y FE_{Mn} son los que se componen de una menor concentración de $CaCO_3$ (LH) (Figuras 29a, b). En el caso de LI (1 y 2), los mayores FE_{Mn} se encuentran en muestras con concentraciones de $CaCO_3 > 67$ % (Figura 29b), posiblemente por la afinidad del Mn a carbonatos autigénicos (Davison, 1993) y por los cambios diagenéticos detectados en la parte profunda de los perfiles de Mn/Al ambos núcleos (Figuras 13d, e). Sin embargo, los resultados en los FE_{Me} de ambos metales confirman que la naturaleza carbonatada de los sedimentos influye directamente en el empobrecimiento y disponibilidad de estos dos metales en formas reactivas. De manera congruente, la concentración de S_{aut}

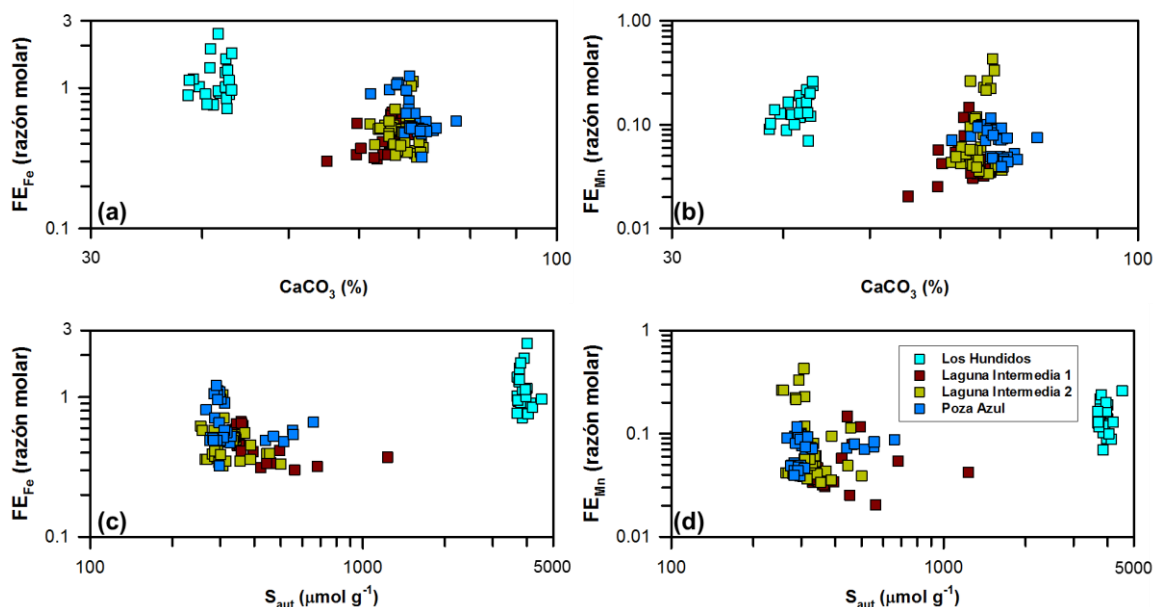


Figura 29. Concentraciones de CaCO_3 vs. (a) FE_{Fe} y (b) FE_{Mn} , y de las concentraciones de S_{aut} vs. (c) FE_{Fe} y (d) FE_{Mn} para los sedimentos de la Cuenca de Cuatro Ciénegas.

(i.e., la suma de los sulfatos, sulfuros y posiblemente materia orgánica) tiende a ser mayor en los sedimentos menos carbonatados, lo que genera que el ambiente más azufrado (LH) presente los mayores valores de FE_{Fe} y FE_{Mn} (Figuras 29c), posiblemente por la poca disponibilidad de estos metales en formas reactivas para la formación de sulfuros.

Otro posible factor que podría influir en los empobrecimientos de Fe y Mn puede ser la presencia de tapetes microbianos (Huerta-Díaz et al., 2011; Valdivieso-Ojeda, 2014). Lo anterior debido a que tapetes de diferentes ambientes sedimentarios presentan valores de FE_{Fe} menores o dentro del rango $0.5 < \text{FE}_{\text{Me}} < 2.0$, como es el caso de los estromatolitos de Las Bahamas (0.964 ± 0.003), los tapetes hidrotermales de Yellowstone (0.18 ± 0.36), los hipersalinos de Laguna Figueroa (1.81 ± 0.36) y los de la fosa 5 de Guerrero Negro y sedimentos subyacentes (0.383 ± 0.098 y 0.440 ± 0.090 respectivamente) (Figura 30) (Valdivieso-Ojeda, 2009). Para el Mn existe menos información que para el Fe; en el ambiente hipersalino de la fosa 5 de GN, se reportan valores de FE_{Mn} dentro del rango $0.5 < \text{FE}_{\text{Me}} < 2.0$, tanto en tapetes microbianos (0.51 ± 0.17) como en sus sedimentos subyacentes (0.76 ± 0.16) (Huerta-Díaz et al., 2011; Valdivieso-Ojeda, 2014) los cuales son más elevados que los calculados para los sedimentos

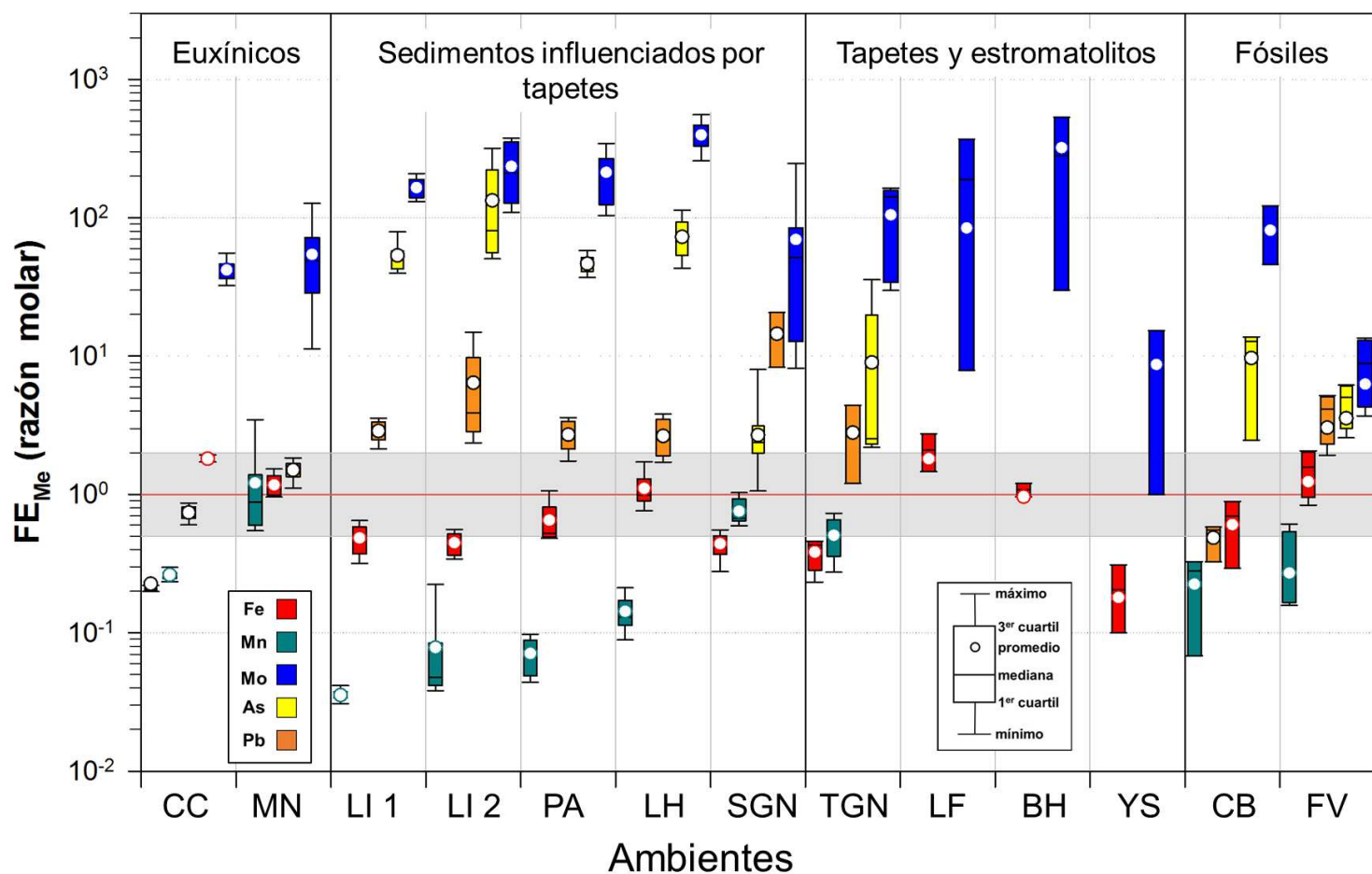


Figura 30. Diagrama de cajas de factores de enriquecimiento de metales traza (FE_{Me}) en distintos ambientes sedimentarios: euxínicos de la Cuenca Cariaco (CC; Piper y Dean, 2002) y del Mar Negro (MN; Brumsack, 1989), Laguna Intermedia (LI 1 y LI 2), Poza Azul (PA), Los Hundidos (LH), sedimentos subyacentes de tapetes hipersalinos en Guerrero Negro (SGN), tapetes modernos de Guerrero Negro (TGN), Yellowstone (YS), estromatolitos de las Bahamas (BH), tapetes hipersalinos de Laguna Figueroa (LF) (Valdivieso-Ojeda 2009, 2014), estromatolitos fósiles (~800 Ma) de Caborca, Sonora (CB; Arenas-Islas, 2021) y tapetes fósiles (~2100 Ma) de Franceville (FV; Aubineau et al., 2020).

atalosalinos de la CCC (Figura 30). Este resultado sugiere que en la CCC los empobrecimientos de Mn pueden ser resultado de la lenta cinética de oxidación del Mn (Von Langen et al., 1997) o de los bajos aportes de material autigénico a las lagunas. Sin embargo, de manera general debe resaltarse que los sedimentos de la CCC tienden a presentar empobrecimientos de FE_{Fe} y FE_{Mn} (Figura 30), reafirmando la poca disponibilidad de estos metales para los procesos diagenéticos y para la formación de minerales autigénicos.

8.2.3. Control autigénico de los metales traza

En los sedimentos de PA, LH, LI 1 y LI 2 las concentraciones de Mo_{aut} (179 ± 53 , 259 ± 66 , 408 ± 266 , y 252 ± 166 nmol g⁻¹, respectivamente) y As_{aut} (127 ± 12 , 139 ± 23 , 372 ± 181 , y 265 ± 87 nmol g⁻¹, respectivamente) representaron prácticamente el 100% de la concentración total de estos elementos (Tablas XII y XIV). Para el caso del Pb_{aut} , este elemento presentó concentraciones promedio entre 11.4 ± 5.6 y 48 ± 32 nmol g⁻¹ para LH y LI 1, respectivamente, las cuales representan entre el 60 y el 80 % de la concentración total (Tabla XVI), lo que indica que el Pb es el elemento traza que presenta la mayor composición litogénica. Cabe resaltar que se ha reportado que la CCC presenta formaciones geológicas carbonatadas y sulfatadas enriquecidas en Pb (González-Sánchez et al., 2008), cuyos yacimientos son coloquialmente conocidos como tipo Valle del Mississippi que presentan cierto grado de karstificación. La disolución oxidativa de estas rocas puede generar la transferencia de Pb a otras especies, como podrían ser los aluminosilicatos en PA, en donde se obtuvieron correlaciones significativas entre Al_{tot} y Pb_{tot} ($r = 0.48$; $P < 0.001$; Tabla XX), lo que posiblemente determina el acarreo de este metal en formas particuladas o disueltas.

Un caso similar podría estar ocurriendo con Mo y As, ya que de acuerdo a Evans (2005) y Mamer y Newton (2017) sus concentraciones disueltas son de 469 y 186 nM en PA, 523 y 153 nM en LI, y 957 y 264 nM en LH, respectivamente. Estas concentraciones son entre cuatro y nueve veces mayores que la concentración de MoO_4^{2-} disuelto en agua de mar (110 nM) y entre cuatro y diez veces mayores que la concentración de AsO_4^{3-} en el océano (25 nM) (Bruland et al., 2014). Esto es

evidencia de que en el agua de toda la CCC existe una alta disponibilidad de estos elementos para la formación de minerales. Adicionalmente, se supone que en general los elementos Mo, As y Pb se adsorben en oxihidróxidos de Fe y Mn autigénicos (Henkle y Hutchinson, 2009; Smedley y Kinniburgh, 2017). Sin embargo, solo hay evidencia indirecta de que en PA el Pb se está adicionado por esta vía debido a las correlaciones altamente significativas entre Fe_{tot} y Pb_{tot} ($r = 0.69$; $P < 0.0001$) y Mn_{tot} y Pb_{tot} ($r = 0.67$; $P < 0.0001$) (Tabla XX). Para el resto de los elementos y el resto de los ambientes atalosalinos no se identificaron correlaciones entre las concentraciones de Mo y As con los elementos mayores, lo que sugiere que la entrada de estos elementos ocurre a través de procesos diferentes a la adsorción por los oxihidróxidos de Fe y Mn.

8.2.3.1. Poza Azul

En PA la formación de carbonatos de calcio posiblemente interviene en la adición o liberación de los elementos traza, como podría ser el caso del Mo que presenta una correlación altamente significativa entre las concentraciones de Mo_{tot} y Ca_{tot} ($r = 0.75$; $P < 0.0001$; Tabla XX) y una distribución muy similar entre Mo_{aut} y $CaCO_3$ (Figuras 9b y 17b). En ambientes hipersalinos con cambios graduales de alcalinidad se ha reportado que la formación de carbonatos de calcio puede remover al MoO_4^{2-} e integrarlo en una solución sólida de Mo- $CaCO_3$ (Valdivieso-Ojeda et al., 2020). Adicionalmente, en sedimentos carbonatados se ha identificado la precipitación de powellita ($CaMoO_4$) por saturación (Pichler y Mozaffari, 2015); aunque es necesaria una aproximación más detallada, ambas podrían ser vías por las cuales se esté adicionando Mo a los sedimentos de PA.

En el caso del As_{tot} , este elemento mostró una correlación negativa altamente significativa con el S_{tot} ($r = -0.65$; $P < 0.0001$; Tabla XX), lo que podría explicarse debido a que en lagos salinos comúnmente el As y los sulfatos pueden coprecipitar en una especie de yeso rico en As, el cual bajo cambios en la salinidad puede provocar el reemplazamiento (y por tanto desorción) del arsénico (Zhang et al., 2015; Wang et al., 2019). En el caso de PA, el pH puede ser uno de los principales

promotores de adición de As a los sedimentos. Se ha reportado que la máxima incorporación de As por parte de la materia orgánica se alcanza a un pH cercano a 7 (Henke y Hutchinson, 2009). En PA el pH varía entre 6.8 y 7.6 (Tabla I), por lo que una posible explicación al elevado contenido de As_{tot} en los sedimentos es que la materia orgánica extracelular de los tapetes microbianos, donde las diatomeas son muy abundantes (Winsborough, 1990), se encuentra compuesta generalmente por carbohidratos, proteínas y sustancias húmicas (Underwood y Paterson, 2003) pueden formar complejos con el As (Farías et al., 2020). Una vez en los sedimentos, la oxidación de dichos complejos orgánicos ricos en As por medio del proceso de reducción de sulfato lleva a la disolución de As, lo que también podría explicar la correlación negativa altamente significativa entre As_{tot} y S_{tot} .

8.2.3.2. Los Hundidos

En LH, las concentraciones de Mo_{aut} mostraron máximos subsuperficiales que se encontraron poco relacionados con el comportamiento de los metales mayores (Figura 17c). En contraste, los valores mínimos de la concentración de Mo_{aut} se presentaron en la parte más profunda ($\sim 98 \text{ nmol g}^{-1}$; Figura 17c), los cuales coinciden con el incremento de $CaCO_3$ (Figuras 9c y 17c). En el caso de las concentraciones de Pb_{aut} y As_{aut} , los máximos de ambas coincidieron en las muestras subsuperficiales, sin embargo, en la parte más profunda ambas concentraciones disminuyeron hasta alcanzar valores mínimos de 8.8 nmol g^{-1} y 89 nmol g^{-1} , respectivamente, mostrando una distribución espejular con las concentraciones de S_{aut} (Figuras 20c, 23c y 26c). Esta distribución es apoyada por las correlaciones negativas de S_{tot} vs Pb_{tot} ($r = -0.46$; $P < 0.05$) y S_{tot} vs As_{tot} ($r = -0.50$; $P < 0.05$) (Tabla XX), las cuales sugieren que la disolución de minerales autígenicos que contienen Pb y As promueve la saturación de minerales azufrados, posiblemente por cambios en la salinidad.

Con todas las evidencias reunidas para LH, es muy probable que la dinámica hidrológica sea el agente clave en la formación de carbonatos alcalinotérreos y evaporitas que contienen, disuelven o diluyen a los elementos traza (Mo, As y Pb) en la fracción autígenica. Es importante destacar que en LH hay influencia del

acuífero de la región norte de la CCC en la que se localizan depósitos minerales carbonatados y azufrados (sulfuros y sulfatos) metálicos, ricos en Pb y Zn (González-Sánchez et al., 2008; Cardona et al., 2018). La lixiviación y meteorización hídrica de estos depósitos, así como una mayor salinidad (Evans, 2005), podrían promover que en LH haya un contenido elevado de SO_4^{2-} disuelto en la columna de agua ($34 \mu\text{M}$; Tabla I) y sólido en los sedimentos [$(3.90 \pm 0.20) \times 10^3 \mu\text{mol g}^{-1}$] (Tabla XVII).

8.2.3.3. *Laguna Intermedia*

En los sedimentos de LI la distribución de las concentraciones de Mo_{aut} , As_{aut} y Pb_{aut} fue muy similar, por lo que es probable que estos elementos se encuentren asociados a las mismas especies autigénicas, como lo sugiere las correlaciones altamente significativas entre Mo_{tot} y As_{tot} ($r = 0.74$ y 0.90 ; $P < 0.0001$), Mo_{tot} y Pb_{tot} ($r = 0.82$ y 0.74 ; $P < 0.0001$), y As_{tot} y Pb_{tot} ($r = 0.85$ y 0.77 ; $P < 0.0001$) (Tabla XX). Es probable que los responsables de los máximos profundos de Mo_{aut} , As_{aut} , Pb_{aut} en LI 1 y 2 sean los sulfuros autigénicos (Figuras 31a, b), ya que estos máximos coinciden con los máximos de S_{aut} . Adicionalmente, en ambos núcleos de LI se observan correlaciones altamente significativas entre S_{tot} y Mo_{tot} ($r = 0.82$ y 0.77 ; $P < 0.0001$), As_{tot} ($r = 0.61$ y 0.72 ; $P < 0.0001$) y Pb_{tot} ($r = 0.61$ y 0.59 ; $P < 0.0001$) (Tabla XX), lo que reafirma fuertemente que son los sulfuros autigénicos los minerales que contienen a estos elementos traza. Es probable que en las partes más profundas de los sedimentos de LI las condiciones anóxicas-sulfídicas que promueven la formación de sulfuros se encuentren vinculadas al aporte de materiales litogénicos, ya que en LI 1 las máximas concentraciones de S_{aut} coincidieron con las mayores concentraciones de Al_{tot} (131 y $43.5 \mu\text{mol g}^{-1}$ Figura 31a). Adicionalmente, en LI 2 los mayores incrementos de S_{aut} se presentaron por debajo del máximo de Al_{tot} (Figura 31b), lo que sugiere que el material litogénico sepultó repentinamente materia orgánica suficiente para promover un ambiente anóxico-sulfídico. En ambos casos, los comportamientos

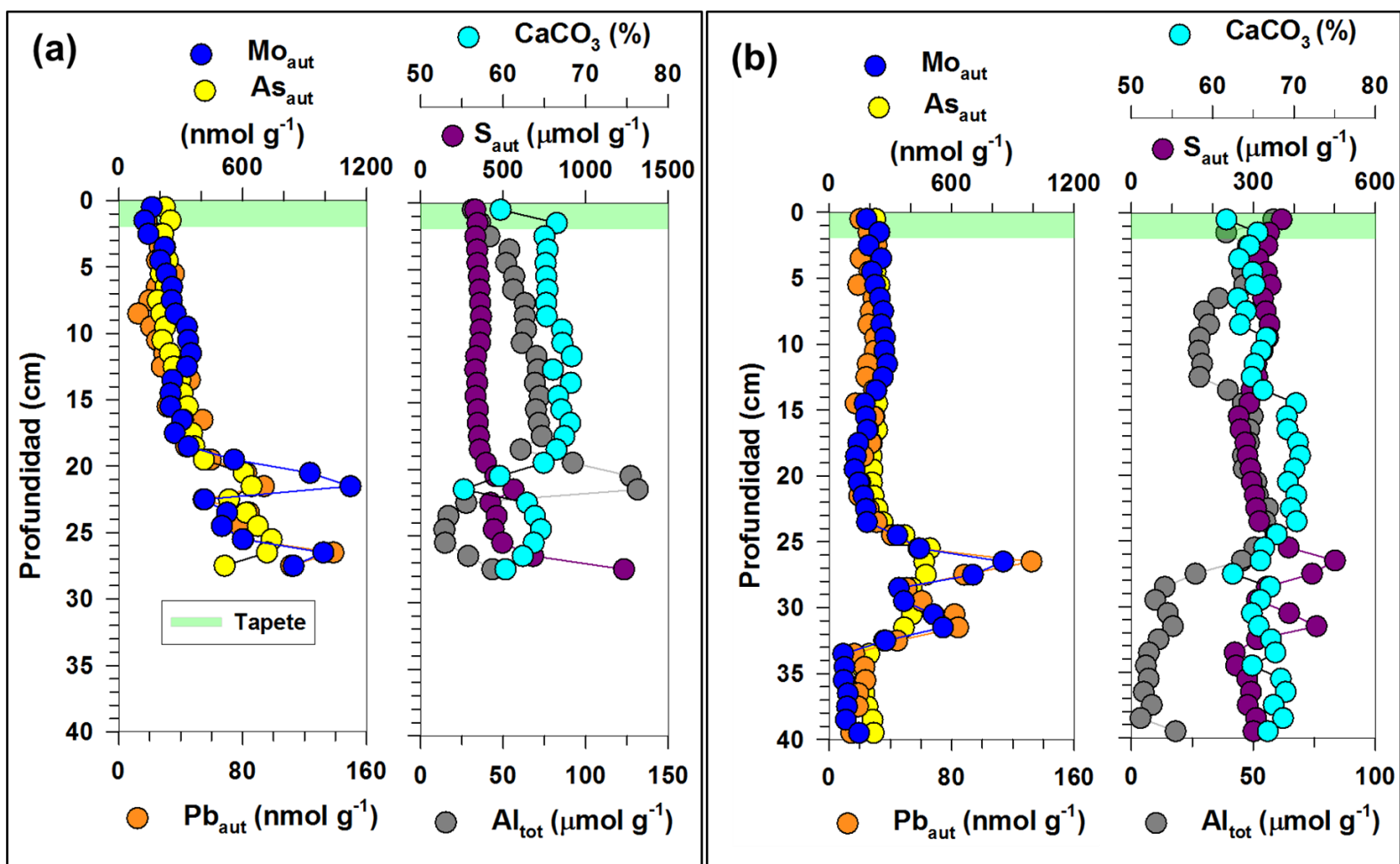


Figura 31. Perfiles de las concentraciones de Mo, As y Pb autigénicas (Mo_{aut} , As_{aut} y Pb_{aut}) y de carbonato de calcio (CaCO_3), azufre autigénico (S_{aut}) y aluminio total (Al_{tot}) en los sedimentos de Laguna Intermedia 1 y 2 (a, b, respectivamente).

de S_{aut} y Al_{tot} permiten interpretar que los aportes litogénicos y las tasas de sedimentación han sido variables con el paso del tiempo y con ello han promovido la formación de minerales sulfurados, los cuales adicionaron concentraciones sumamente elevadas de los elementos traza en su fracción autigénica. Los carbonatos de calcio también presentaron modificaciones en su comportamiento debido a posibles incrementos en aportes litogénicos. En LI 1 la concentración de $CaCO_3$ disminuyó de 64.9 a 55.2 % en peso, tendencia que coincidió con incrementos de Al_{tot} (Figura 31a). Otra posibilidad es que la reducción de sulfato haya promovido la disolución parcial de los carbonatos (Arvidson y Morse, 2014), tomando en cuenta la correlación negativa observada entre las concentraciones de Ca_{tot} y S_{tot} ($r = -0.53$; $P < 0.01$; Tabla XX).

8.2.4. Enriquecimientos de metales traza.

Como ya se mencionó a lo largo del texto, todos los sedimentos de la CCC presentaron valores de FE_{Mo} , FE_{As} y FE_{Pb} enriquecidos (Figuras 18, 21 y 24). De esta manera, se podría sugerir que procesos biogeoquímicos similares son los que están generando enriquecimientos similares, especialmente considerando que los tres ambientes atalosalinos pertenecen a la misma cuenca hidrográfica y presentan características relativamente semejantes entre sí, incluyendo la presencia de tapetes microbianos.

8.2.4.1. Enriquecimiento de Molibdeno

Los valores de FE_{Mo} de los sedimentos de la CCC son bastante elevados y mayores a los reportados en sedimentos anóxicos-sulfídicos de la Cuenca Cariaco (42 ± 10 ; Piper y Dean, 2002) y del Mar Negro (54 ± 36 ; Brumsack, 1989) (Figura 30). En LI 1 y LI 2 es muy probable que con la profundidad se alcancen condiciones anóxicas-sulfídicas y que los sulfuros disueltos (producto de la reducción de sulfato) actúen directa e indirectamente como agente del enriquecimiento sedimentario de Mo (Erickson y Helz, 2000; Chappaz et al., 2014). Este comportamiento lo sugieren los máximos de FE_{Mo} que coinciden con las mayores concentraciones de S_{aut}

(Figura 32a), sin embargo, en LH y PA otras especies distintas a los sulfuros pudieran ser responsables del enriquecimiento de Mo. En LH los mayores valores de FE_{Mo} coinciden con los de FE_{Fe} (Figura 32b) y FE_{Mn} (Figura 32c), lo que probablemente sea debido a su asociación con minerales de naturaleza litogénica, ya que no hay coincidencia con la fracción autigénica de estos metales (en el caso del Mn no pudo ser estimada). En el caso de PA se observó que conforme el valor de FE_{Mo} se incrementaba, también aumentaba la concentración de $CaCO_3$ (Figura 32d), lo que sugiere que el Mo se enriquece asociado a los carbonatos.

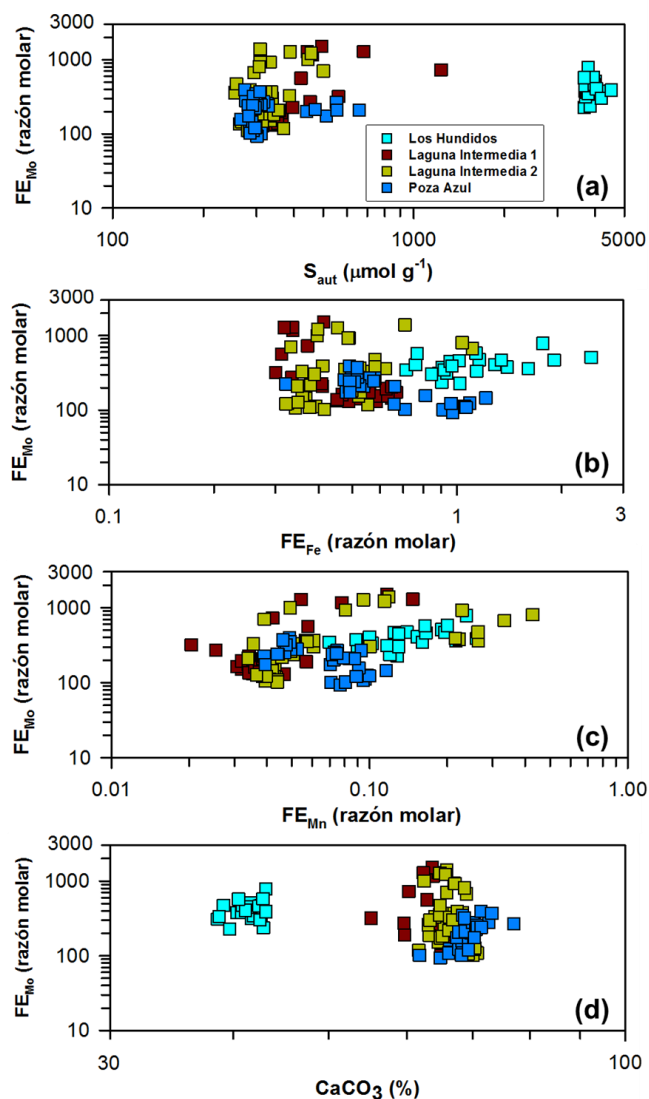


Figura 32. Gráficos de dispersión de los FE_{Mo} como dependientes de las concentraciones de S_{aut} (a), los FE_{Fe} (b), los FE_{Mn} (c) y las concentraciones de $CaCO_3$ (d).

8.2.4.2. Enriquecimiento de Arsénico

Los sedimentos de la CCC presentaron valores de FE_{As} sustancialmente elevados ($>> 40$) en comparación con sedimentos anóxicos-sulfídicos de la Cuenca Cariaco, los cuales muestran valores < 0.5 (0.216 ± 0.023 ; Piper y Dean, 2002) (Figura 30). Esto se debe a que en condiciones donde hay concentraciones de ΣS^2 muy elevadas, como ocurre en ambientes euxínicos, el As generalmente se mantiene disuelto debido a su complejación con especies sulfuradas (e.g., AsS_2^- ; Cullen y Reimer, 1989; Smedley y Kinniburgh, 2002). El hecho de que en los sedimentos de LI los mayores valores de FE_{As} (> 200) coincidieron con las mayores concentraciones de S_{aut} ($> 400 \mu\text{mol g}^{-1}$) (Figura 33a), sugiere que la formación de sulfuros sería el proceso responsable del enriquecimiento de As.

En general, los elevados enriquecimientos de As en los sedimentos de la CCC podrían deberse a la alta disponibilidad de este metaloide de origen kárstico, lo que podría promover la disolución de minerales azufrados ricos en As (e.g., yeso y pirita; Scanlon et al., 2009; Osuna-Martínez et al., 2021). Otros acuíferos kársticos con elevadas disponibilidades de As se sitúan en localidades del estado de Coahuila (e.g., Gómez Palacio y Torreón; Gutiérrez-Ojeda et al., 1995; Sariñana-Ruiz et al., 2017) y en otras ecorregiones similares como el desierto de Arizona (Robertson, 1991) y el de Atacama (Bundschuh et al., 2012).

Una posibilidad adicional es que los elevados valores de FE_{As} en la CCC sean de origen antropogénico, especialmente por actividades relacionadas con la minería de plata y plomo. Durante los siglos XIX y XX se llevó a cabo intensas actividades mineras en algunas localidades cercanas a la cuenca, como en La Reforma (a 27 km al sur) y en municipios como Sierra Mojada (~300 km al oeste) y Monclova (~130 km al este) (Carabias et al., 1999; González-Milea, 2012). Durante esta actividad antropogénica no hubo control de los desechos mineros, los cuales eran ricos en sulfuros de As que al hidratarse se acidificaban y se drenaban al agua subterránea, movilizándose a través de todo el acuífero (Gutiérrez-Ojeda et al., 1995; Razo et al., 2004).

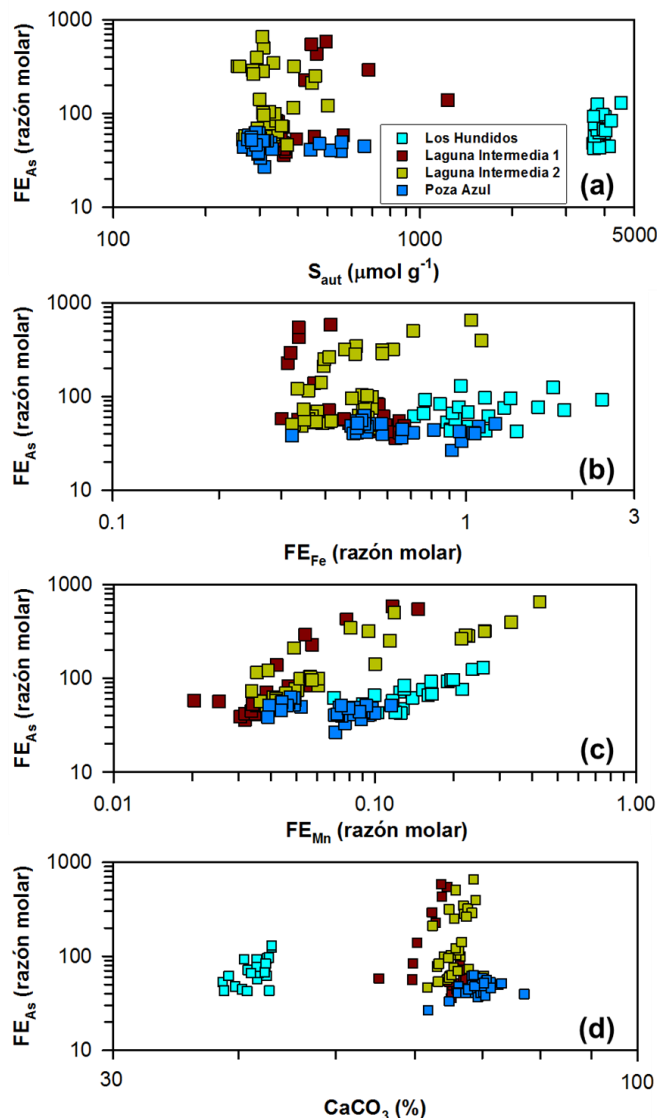


Figura 33. Gráficos de dispersión de los FE_{As} como dependientes de las concentraciones de S_{aut} (a), los FE_{Fe} (b), los FE_{Mn} (c) y las concentraciones de $CaCO_3$ (d).

Actualmente no hay evidencia de la minería de plata, sin embargo, en la ciudad de Torreón (a ~200 km de la Cuatro Ciénegas) se ubica la Metalurgia Mexicana de Peñoles S.A., catalogada como la más grande de Latinoamérica (Gutiérrez-Ojeda et al., 1995; Industrias Peñoles, 2021), y en la que se sabe que la fundición de metales por esta empresa puede generar emisiones de partículas ricas en As, como el trióxido de arsénico (As_2O_3 ; Gutiérrez-Ojeda et al., 1995). De acuerdo con Sariñana-Ruiz et al. (2017), suelos afectados directamente por la industria metalúrgica de Coahuila alcanzan concentraciones de As_{tot} de $1.05 \mu mol g^{-1}$. Adicionalmente, en la agricultura de temporal se han usado diversos

compuestos de As como los pentóxidos de arsénico (As_2O_5), los arseniatos de calcio [$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$], y en los últimos años compuestos organoarsenicales, principalmente aplicados como defoliantes y plaguicidas en cultivos de algodón, actividad agrícola que también se realiza en la ciudad de Torreón (Gutiérrez-Ojeda et al., 1995; Coronado-González et al., 2007; Osuna-Martínez et al., 2021).

8.2.4.3. Enriquecimiento de Plomo

Los sedimentos atalosalinos de la CCC presentaron valores de $\text{FE}_{\text{Pb}} \geq 2.0$ en todos los casos de LI y en la mayoría de los casos de PA y LH (Figura 24). Sedimentos anóxicos-sulfídicos de la Cuenca Cariaco (0.74 ± 0.11 ; Piper y Dean, 2002) y del Mar Negro (1.50 ± 0.23 ; Brumsack, 1989) presentan FE_{Pb} dentro del rango $0.5 < \text{FE}_{\text{Me}} < 2.0$ (Figura 30), indicando que las condiciones anóxicas-sulfídicas no necesariamente implican enriquecimientos importantes de este elemento. Los sedimentos de LI 1 y 2 fueron los únicos en los que los sulfuros posiblemente promovieron el enriquecimiento de Pb, ya que los máximos FE_{Pb} (> 10) coinciden con las concentraciones máximas de S_{aut} ($> 420 \mu\text{mol g}^{-1}$) (Figura 34a). En LI 1 se observó que los mayores FE_{Pb} coinciden con empobrecimientos de Fe, lo que sugiere que en este ambiente el principal enriquecimiento de Pb ocurre en forma de sulfuros no férricos. Por otro parte, en LH los moderados enriquecimientos de Pb (3.0 ± 1.3) probablemente sean causados en parte por las bajas concentraciones de Fe_{aut} . Adicionalmente, es importante considerar que la formación de carbonatos alcalinotérreos pueden participar activamente en el enriquecimiento sedimentario de Pb (Warren, 1981) y, tal vez también en los enriquecimientos moderados de LH y PA (2.71 ± 0.67), ya que en ambos ambientes los mayores valores de FE_{Pb} coinciden con las mayores concentraciones de CaCO_3 (Figura 34d).

Finalmente, la contaminación antropogénica también podría verse reflejada en los FE_{Pb} , principalmente por la minería de este metal realizada durante los siglos XIX y XX en los municipios de Sierra Mojada y Monclova en Coahuila (Carabias et al., 1999; González-Milea, 2012). Adicionalmente, la fundidora y refinería de Pb ubicada en la ciudad de Torreón tiene una capacidad de producción de 180 millones

de toneladas de Pb afinado en lingotes y en concentrado de Pb para la elaboración de estructuras (Industrias Peñoles, 2021). Los procesos de producción incluyen la fundición de minerales que provoca una emisión de polvos atmosféricos ricos en Pb (García-Vargas et al., 2007) que en conjunto con las condiciones de aridez (Warren, 1981) podrían facilitar su dispersión, transporte y deposición seca en forma de polvos atmosféricos contaminados de Pb sobre la CCC.

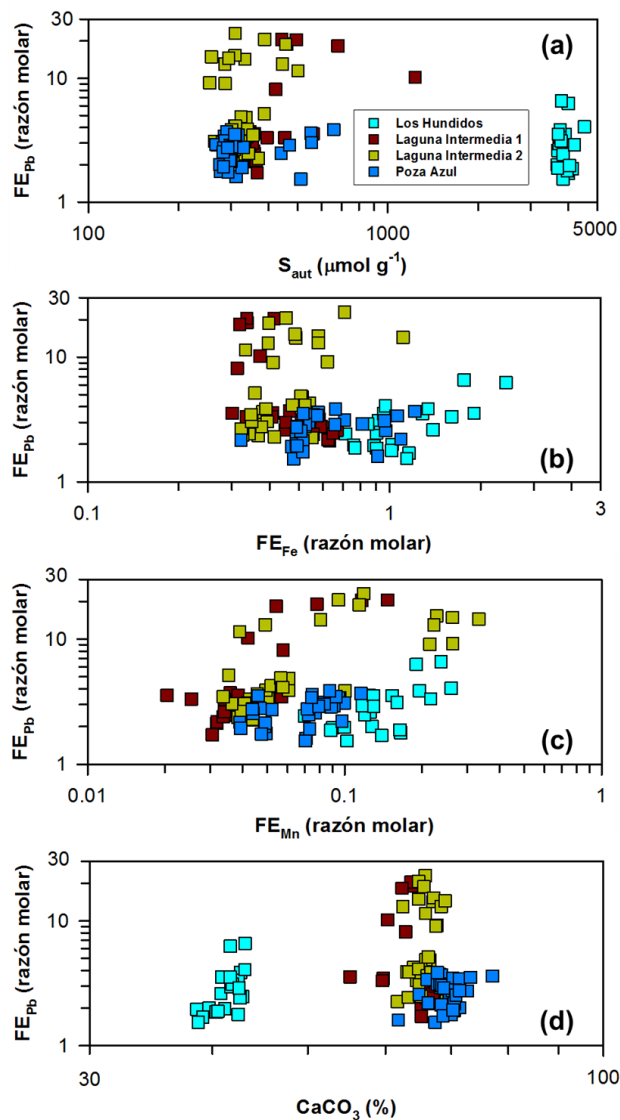


Figura 34. Gráficos de dispersión de los FE_{Pb} como dependientes de las concentraciones de S_{aut} (a), los FE_{Fe} (b), los FE_{Mn} (c) y las concentraciones de $CaCO_3$ (d).

8.2.4.4. Componentes principales que implican similitudes y diferencias entre ambientes de Cuatro Ciénegas

Con el propósito de determinar las diferencias o similitudes entre las características de los tres ambientes atalosalinos de la CCC, se realizó un análisis de componentes principales (ACP). Esta herramienta se puede utilizar para determinar cuáles son las observaciones que influyen en mayor medida la variabilidad de un conjunto de variables, las cuales son expresadas en un nuevo conjunto de valores de variables sin correlación lineal llamadas componentes principales (Peres-Neto et al., 2003). El ACP se llevó a cabo con una matriz de correlación (Danielsson et al., 1999; Peres-Neto et al., 2003), la cual se utiliza cuando las variables están en unidades diferentes y que implica normalizar todas las variables dividiéndolas por su desviación estándar. Las variables incluidas fueron los FE_{Me} de Fe, Mn, Mo, As y Pb, así como de las concentraciones de S_{aut} , Al_{tot} y $CaCO_3$. Adicionalmente, se consideró la profundidad de cada muestra y la presencia de tapetes microbianos o sedimentos, característica que se evaluó como un atributo binomial (presencia o ausencia). Los resultados del ACP indicaron que son tres los componentes principales (C1 a C3) que explican la mayor variabilidad de los datos (81.3%), cada uno representando el 35.6, 28.6 y 17.1 % (Figura 35a; Tabla XXI). El C1 se conformó principalmente por los FE_{Mo} (0.44), FE_{As} (0.45) y FE_{Pb} (0.43), mostrando un contraste marcado entre los sedimentos más profundos de LI 1 y LI 2, así como de algunos sedimentos de LH con el resto de los sedimentos atalosalinos. Estos resultados sugieren que la variabilidad en los datos se debe a procesos diagenéticos y que la profundidad es una variable relacionada con los mayores enriquecimientos de elementos traza. Adicionalmente, el C1 diferencia en buena medida las muestras de tapetes microbianos modernos de las de los sedimentos (Figura 35b). Estos resultados muestran que valores elevados de FE_{Me} no determinan necesariamente si una muestra es tapete microbiano o sedimento, sino más bien que la proporción entre los factores de enriquecimiento de diferentes elementos es posiblemente la característica distintiva entre tapetes microbianos modernos y sedimentos.

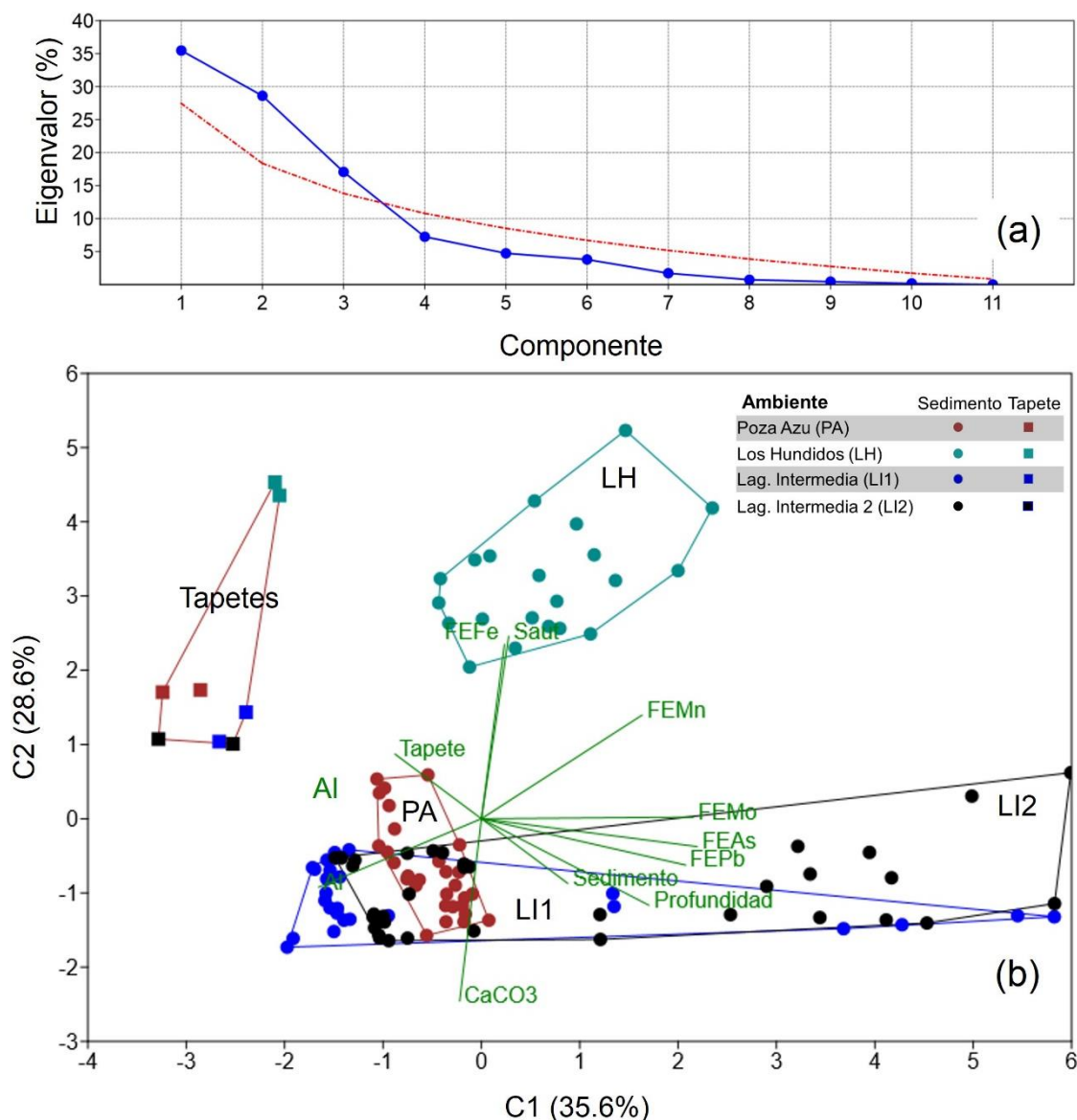


Figura 35. Análisis de componentes principales de los ambientes atalosalinos de Poza Azul (PA, símbolos rojos), Los Hundidos (LH, símbolos cian) y Laguna Intermedia 1 y 2 (LI1, símbolos azules; LI2, símbolos negros): (a) Porcentaje de eigenvalores que constituyen a los componentes principales. La línea roja punteada es un modelo aleatorio que indica que los componentes por encima de ella son significativos para explicar la variabilidad de los datos. (b) Gráfica de los componentes principales 1 y 2 (C1 y C2) entre los FE_{Me} de Fe, Mn, Mo, As y Pb, las concentraciones de azufre autógeno (S_{aut}), aluminio total (Al_{tot}), carbonato de calcio ($CaCO_3$), profundidad y presencia/ausencia de tapetes microbianos (cuadrados) o sedimentos (círculos) de los cuatro ambientes sedimentarios de la Cuenca de Cuatro Ciénegas.

Tabla XXI. Análisis de componentes principales para los sedimentos de Cuatro Ciénegas.

Variable	C1	C2	C3
Profundidad	0.35	-0.24	-0.073
Tapete microbiano	-0.18	0.18	0.64
Sedimento	0.18	-0.18	-0.64
FE _{Fe}	0.048	0.48	-0.12
FE _{Mn}	0.33	0.25	-0.0061
FE _{Mo}	0.44	0.0044	0.15
FE _{As}	0.45	-0.077	0.22
FE _{Pb}	0.43	-0.13	0.23
CaCO ₃	-0.045	-0.50	0.11
Al _{tot}	-0.34	-0.19	-0.052
S _{aut}	0.057	0.50	-0.18
Varianza explicada (%)	35.6	28.6	17.1
Interpretación	Procesos diagenéticos	Formación de minerales de S _{aut} y FE _{Fe} , formación de CaCO ₃	Presencia/ausencia de tapetes microbianos

Nota: Los números en negrillas corresponden a valores mayores a 0.40 que indican aquellos que contribuyen de manera más considerable a la variabilidad de cada componente.

Por otro lado, el C2 está constituido por la concentración de S_{aut} (0.50), el FE_{Fe} (0.48) y la concentración de CaCO₃ (-0.50) (Tabla XXI). Este componente muestra una diferenciación considerable de los sedimentos de LH de los del resto de los ambientes sedimentarios atalosalinos (Figura 35b), sugiriendo que las elevadas concentraciones de S_{aut}, y de cierta manera los FE_{Fe}, son características distintivas de LH. Adicionalmente, el C2 demuestra que la variable de la concentración de CaCO₃ se dispone de manera negativa e inversa al S_{aut} y al FE_{Fe}, y se relaciona considerablemente con los sedimentos de PA y LI (Figura 35b). Estos resultados apoyan la idea de que la composición carbonatada de estos dos ambientes sedimentarios es relativamente similar, así como su influencia en la tendencia al empobrecimiento de Fe por el efecto de dilución de los carbonatos. Una última característica del C2, es que muestra que los tapetes microbianos se encuentran más relacionados con las variables S_{aut} y FE_{Fe}.

Finalmente, el C3 está constituido por la presencia de tapetes microbianos (0.64) o sedimentos (-0.64) (Tabla XXI), es decir la presencia/ausencia de tapetes microbianos. El C3 puede ser visualizado en la Figura 36 en donde se hace evidente la diferenciación entre las muestras de tapetes microbianos del resto de los

sedimentos. En general, los tres componentes principales distinguen a los tapetes microbianos de los sedimentos y los agrupa sin importar el ambiente atalosalino de origen (Figura 36). Estos resultados sugieren que la combinación de la mayoría de las variables determinadas en este estudio pueden ser utilizadas ventajosamente como bioseñal. En la siguiente sección se explorará más detalladamente la propuesta de una bioseñal de la presencia de tapetes microbianos, considerando valores de otros ambientes con tapetes modernos y antiguos (fósiles).

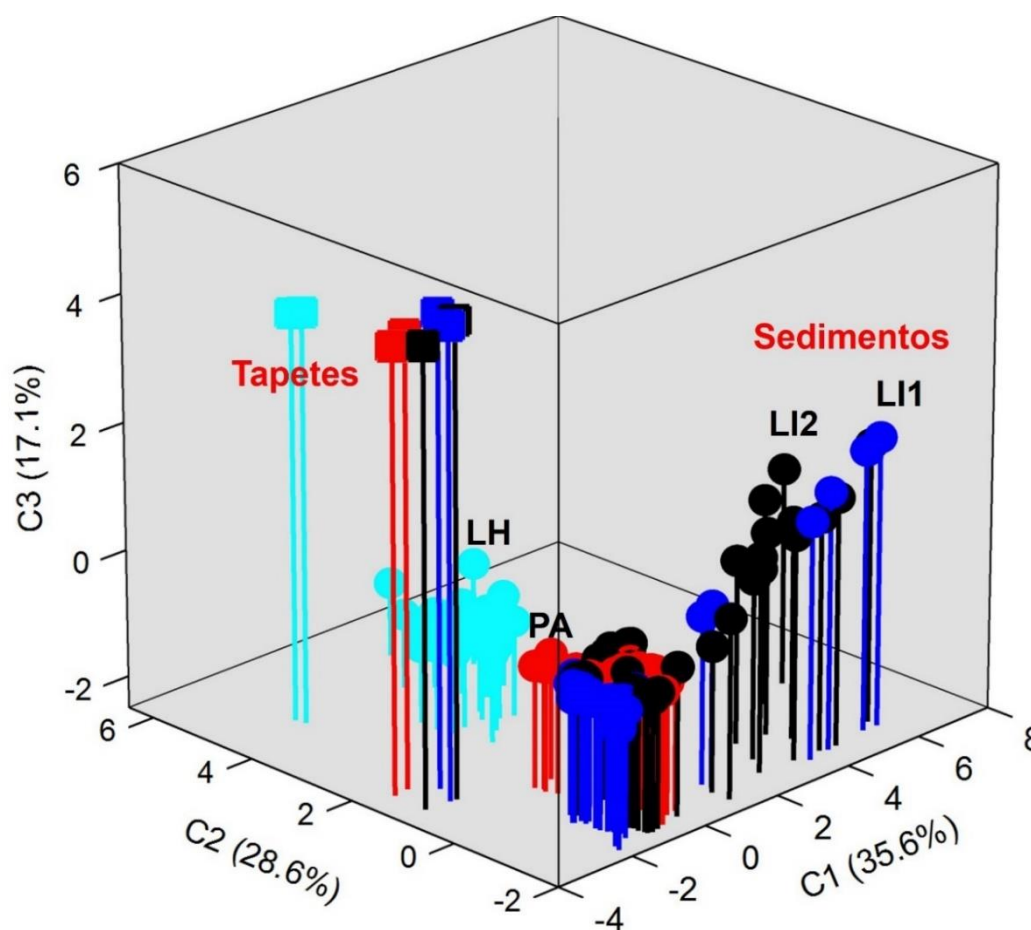


Figura 36. Gráfica de los componentes principales 1, 2 y 3 (C1, C2 y C3, respectivamente) de muestras de tapetes microbianos (cubos) y sedimentos (esferas) de los ambientes atalosalinos de Poza Azul (PA, símbolos rojos), Los Hundidos (LH, símbolos cian) y Laguna Intermedia 1 y 2 (LI1, símbolos azules; LI2, símbolos negros).

8.3. Bioseñal

Se han propuesto a los factores de enriquecimiento como bioseñales geoquímicas que pueden funcionar como herramientas efectivas para detectar y distinguir las huellas de la actividad microbiana de tapetes fósiles, las cuales pueden quedar impresas en las rocas o sedimentos y en el registro geológico (Webb y Kamber, 2011; Sforza et al., 2017; Aubineau et al., 2020; Arenas-Islas, 2021). La búsqueda de características “fossilizables” en tapetes microbianos modernos es fundamental para la interpretación de las características de los tapetes microbianos antiguos, así como para aceptar o descartar el origen biológico de estructuras minerales. Lo anterior ayudaría a interpretar o aproximar las condiciones paleoambientales predominantes durante el desarrollo de estos consorcios bacterianos (Webb y Kamber, 2011; Sforza et al., 2017; Arenas-Islas, 2021). En el caso de los sedimentos con influencia de tapetes microbianos de Cuatro Ciénegas, se presentaron valores de FE_{Fe} y FE_{Mn} empobrecidos y/o dentro del rango $0.5 < FE_{Me} < 2.0$, acompañados de valores elevados de FE_{Mo} , FE_{As} y FE_{Pb} sustancialmente mayores comparados con los que se observan en sedimentos de ambientes óxicos hipersalinos, anóxicos y anóxicos-sulfídicos, pero que no tienen la influencia de tapetes (Figuras 27 y 30). Adicionalmente, se han observado enriquecimientos de Mo en tapetes microbianos de ambientes tan diferentes como fuentes hidrotermales de Yellowstone (8.7 ± 6.3), hipersalinos marinos de Laguna Figueroa (84.4 ± 109) y estromatolitos marinos de Bahamas (321 ± 327) (Valdivieso-Ojeda, 2009, 2014) como se puede observar en la Figura 30. Estos enriquecimientos van acompañados de empobrecimientos y valores cercanos a los de la corteza terrestre de Fe y Mn (e.g., ver apartado 8.2.2.). Este comportamiento diferencial entre factores de enriquecimiento de los elementos sugiere que los consorcios microbianos modernos tienden a enriquecerse de elementos traza independientemente del ambiente en el que se encuentren.

Para los tapetes del pasado geológico de la Tierra, es posible que la disponibilidad de algunos de estos elementos traza como Mo y As fuera distinta a la actual debido a que las condiciones reducidas de la atmósfera y del océano

limitaban la intemperización oxidativa de las rocas siliciclásticas y promovían una escasa liberación de metales que rápidamente se adsorbían o coprecipitaban en sulfuros de Fe (Yamaguchi, 2002; Anbar, 2008; Phillips y Xu, 2021). Sin embargo, hay evidencia de que los tapetes microbianos y los estromatolitos también se enriquecían de elementos traza. Los tapetes fósiles de Franceville (Gabón) y los estromatolitos fósiles de Caborca (México) presentan enriquecimientos promedio de Mo de 3.6 ± 2.2 y 81 ± 22 , respectivamente, para As de 6.3 ± 5.1 y 9.7 ± 6.3 , respectivamente y para Pb (Franceville únicamente) de 3.0 ± 1.7 (Aubineau et al., 2020; Arenas-Islas, 2021) (Figura 30). Estos enriquecimientos de Mo por los tapetes fósiles posiblemente ocurrieron por las mismas vías que para los tapetes actuales, entre las cuales se encuentran su elevado contenido de materia orgánica y la actividad de las bacterias reductoras de sulfato (Yamaguchi, 2002; Valdivieso-Ojeda et al., 2014, 2021; Hlohowskyj et al., 2021; Phillips y Xu, 2021). En el caso del As, los tapetes fósiles pueden llegar a presentar enriquecimientos promedio similares a los de los tapetes modernos del ambiente hipersalino de Guerrero Negro (9 ± 15 ; Figura 30) (Arenas-Islas, 2021), posiblemente debido al uso biológico del As por parte de las bacterias. En estromatolitos antiguos (~2700 Ma) se tiene evidencia de que desde entonces las bacterias aprovechaban el ciclo redox del As para obtener energía en la fotosíntesis anoxigénica o en la respiración de la materia orgánica (Kulp, 2014; Sforza et al., 2014). Bacterias con metabolismos relacionados con el As se desarrollan en tapetes de otros ambientes atalosalinos modernos, como en los casos de los lagos Mono y Searles en EUA (Oremland et al., 2005) y los lagos *maar* Socompa y Diamante en Argentina (Lara et al., 2012; Farías et al., 2013; Sancho-Tomás et al., 2020). Lo anterior sugiere que en los tapetes de la CCC muy posiblemente también se desarrollen estas bacterias. De esta manera, la combinación de FE_{Me} para Mo, As y Pb (Figura 30) pudiera servir como una herramienta potencial para validar la presencia de estos consorcios microbianos en el registro fósil de la tierra y, potencialmente, en otros planetas (incluyendo Marte; Noffke et al., 2015; Joseph et al., 2020).

Uno de los ambientes con tapetes microbianos modernos más estudiados es la salinera de Guerrero Negro en México en cuyos consorcios microbianos se han

determinado enriquecimientos de Mo, As y Pb de 105 ± 65 (Valdivieso-Ojeda, 2014), 9 ± 15 (Arenas-Islas, 2021) y 2.2 ± 1.6 (Huerta-Diaz et al., 2011), respectivamente, los cuales disminuyen con la profundidad de los sedimentos hasta casi dos veces su valor inicial (Valdivieso-Ojeda, 2014; Arenas-Islas, 2021). Por otro lado, el enriquecimiento de Pb se incrementa de manera importante (Huerta-Diaz et al., 2011), de manera similar al caso de los elementos traza en los sedimentos de la CCC. Este comportamiento diferencial en la tendencia de los enriquecimientos sugiere que en los sedimentos subyacentes a los tapetes las condiciones ambientales posiblemente introducen su propia señal. Evidencia de lo anterior se observa en el ACP de la sección anterior, en donde las muestras de tapetes microbianos de la CCC se diferencian de las muestras de sus sedimentos subyacentes a través de los tres componentes principales obtenidos de este análisis (Figura 36).

En general, se considera que los FE_{Me} podrían ser una buena herramienta para utilizarse como bioseñal, ya que se podría especular que los tapetes microbianos controlan la entrada y el reciclamiento de Fe, Mn, Mo, As y Pb, dejando algún patrón, proporción o bioseñal de estos elementos que pudiera resultar característico de su desarrollo. Sin embargo, una de las limitaciones para calcular los FE_{Me} es que no siempre se cuenta con los valores regionales de fondo (especialmente en muestras fósiles) y la elección de estos valores puede llegar a ser una limitante (Arenas-Islas, 2021). Para evitar esta controversia, se optó por realizar un ACP utilizando los valores de las razones molares Fe/Al, Mn/Al, Mo/Al, As/Al y Pb/Al, con el fin de determinar si los tapetes microbianos modernos y fósiles siguen distinguiéndose de los sedimentos, pero sin la necesidad de utilizar valores de fondo. Para este ACP se incluyeron valores de tapetes y sedimentos de la CCC, tapetes y sedimentos de Guerrero Negro (Valdivieso-Ojeda, 2014; Arenas-Islas, 2021), tapetes marinos fósiles de Franceville (Aubineau et al., 2020), estromatolitos fósiles de Caborca (Arenas-Islas, 2021) estos dos últimos del Precámbrico, sedimentos del ambiente hipersalino sin tapetes de Chula Vista, y sedimentos euxínicos sin tapetes de la Cuenca Cariaco (Piper y Dean, 2002). Los resultados de

este análisis indican que los dos principales componentes explican el 65.3% de la variabilidad de los datos (41.7 y 23.6%; Figura 37a).

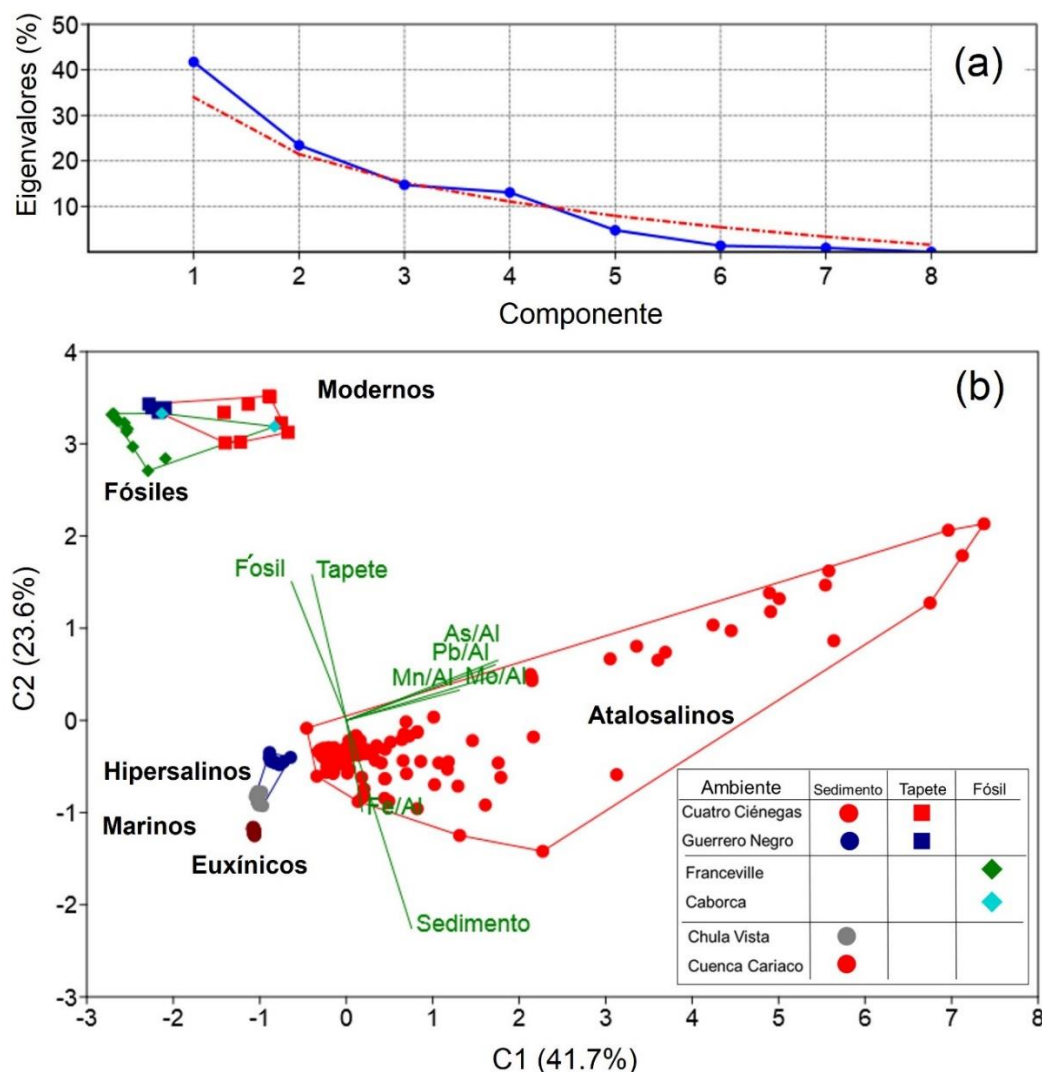


Figura 37. Análisis de componentes principales de: sedimentos modernos atalosalinos sin tapetes de Cuatro Ciénegas (CCC; círculos rojos), hipersalinos marinos de Guerrero Negro (GN; círculos azul oscuro), hipersalinos marinos de Chula Vista (CV; círculos grises), euxínicos de Cuenca Cariaco (CC; círculos cafés); tapetes microbianos modernos atalosalinos de CCC (cuadrados rojos), hipersalinos marinos de GN (cuadros azul oscuro), fósiles del Precámbrico de tapetes microbianos marinos de Franceville (FV; rombos verdes) y fósiles de estromatolitos marinos de Caborca (CB; rombos cian). En (a) se expresa el porcentaje de eigenvalores que constituyen a los componentes principales en donde la línea roja punteada es un modelo aleatorio que indica que los componentes por encima de ella son significativos para explicar la variabilidad de los datos. En (b) se graficaron los componentes principales 1 y 2 (C1 y C2) para los valores de las razones Fe/Al, Mn/Al, Mo/Al, Pb/Al, As/Al, presencia/ausencia de tapetes microbianos modernos, tapetes, estromatolitos fósiles y sedimentos.

El primer componente compuesto por los valores de las razones Mo/Al (0.51), As/Al (0.51) y Pb/Al (0.50; Tabla XXII) diferencia claramente a los ambientes sedimentarios atalosalinos de los ambientes marinos (Figura 37b), lo que posiblemente se deba a que los ambientes atalosalinos pueden presentar una mayor disponibilidad de estos elementos traza y, posiblemente un mayor enriquecimiento suponiendo ausencia de aportes antropogénicos importantes. El segundo componente se conforma por la presencia/ausencia de tapetes microbianos modernos (0.46), tapetes y estromatolitos fósiles (0.43) y sedimentos de ambientes diversos (-0.65) (Tabla XXII), lo que generó que las muestras de tapetes modernos (CCC y Guerrero Negro) y de tapetes (Franceville) y estromatolitos (Caborca) fósiles se diferencien del resto de las muestras de sedimentos, agrupándose entre ellas (Figura 37b). La diferenciación de los tapetes (sin importar las condiciones ambientales) del resto de los sedimentos mediante ambos componentes demuestra claramente que los procesos biogeoquímicos llevados a cabo en estos consorcios microbianos son específicos y su huella es distintiva de los procesos abióticos que ocurren en los sedimentos, incluidos los que los subyacen. Finalmente, para trabajos futuros se recomienda incluir más datos de tapetes microbianos, microbialitos o estructura fósiles, así como un mayor número de variables con el fin de robustecer la identificación de la bioseñal propuesta en este trabajo.

Tabla XXII. Análisis de componentes principales para los ambientes sedimentarios con tapetes modernos, tapetes fósiles del eón Precámbrico y ambientes sin estos consorcios microbianos.

Variable	C1	C2
Tapete microbiano moderno	-0.11	0.46
Fósiles	-0.18	0.43
Sedimento	0.22	-0.65
Fe/Al	0.053	-0.29
Mn/Al	0.38	0.095
Mo/Al	0.51	0.14
As/Al	0.51	0.19
Pb/Al	0.50	0.17
Varianza explicada (%)	41.7	23.4
Interpretación	Disponibilidad y procesos diagenéticos	Presencia/ausencia de tapetes microbianos modernos, fósiles y sedimentos

Nota: Los números en negritas corresponden a valores mayores a 0.40 que indican los valores que contribuyen de manera más considerable a la variabilidad de cada componente.

9. Conclusiones

- 1) Los factores de enriquecimiento de Fe y Mn en los sedimentos del ambiente hipersalino de CV se mantuvieron dentro del rango $0.5 < FE_{Me} < 2.0$. Estos sedimentos presentaron una concentración de Fe_{aut} ($54 \pm 47 \mu\text{mol g}^{-1}$) que podría ser suficiente para la formación de sulfuros de Fe, lo cual sugiere que no en todos los ambientes hipersalinos la formación de sulfuros de Fe se encuentra limitada por la disponibilidad de Fe reactivo, como se ha postulado anteriormente para ambientes hipersalinos de la península de Baja California. En el caso del Mn, su concentración en la fracción reactiva es muy baja y aparentemente no interviene activamente en la movilización y enriquecimiento de metales traza.
- 2) En los sedimentos de CV el Mo fue el único metal que se encontró principalmente en la fracción autigénica y que presentó enriquecimientos (3.62 ± 0.99). Sin embargo, en este ambiente la concentración de Mo_{aut} y los valores del FE_{Mo} fueron menores a los reportados para ambientes en donde hay desarrollo de tapetes microbianos. Las concentraciones autigénicas de As y Pb fueron muy bajas para ser calculadas y sus factores de enriquecimiento estuvieron dentro del rango $0.5 < FE_{Me} < 2.0$ (0.53 ± 0.16 y 0.80 ± 0.14 , respectivamente). En estos sedimentos la principal vía de entrada de Mo y As fueron posiblemente los oxihidróxidos de Fe; sin embargo, en la parte más profunda la distribución de ambos elementos se volvió diferencial, con la posible asociación de As a los sulfuros de Fe mientras que el Mo pudiera estar asociado a la materia orgánica.
- 3) Los sedimentos atalosalinos de la CCC, constituidos de manera importante de $CaCO_3$ (entre 40 y 80 %) presentaron dificultades para el cálculo de la fracción autigénica de Fe y Mn, posiblemente por la elevada concentración de $CaCO_3$ que actúa como diluyente de estos metales. En estos sedimentos no hubo evidencia de formación de sulfuros de Fe, lo que sugiere que son sedimentos en donde la formación de sulfuros de Fe pudiera estar limitada por la ausencia de Fe reactivo, especialmente en el caso de PA y LI. En general, la mayoría de los

FE_{Fe} estuvieron dentro del rango $0.5 < FE_{Me} < 2.0$, aunque todos los sedimentos se encuentran empobrecidos en Mn ($FE_{Mn} \leq 0.5$).

- 4) En los ambientes sedimentarios atalosalinos los elementos traza Mo, As y Pb se distribuyeron principalmente en la fracción autigénica y se encontraron enriquecidos con relación a sus valores promedio en rocas carbonatadas de la corteza terrestre.
- 5) Los FE_{Me} de Mo (94 - 1390), As (27 - 655) y Pb (1.5 - 23) en sedimentos de la CCC fueron más elevados que los correspondientes a otros ambientes anóxicos y anóxicos-sulfídicos, aunque similares a los de ambientes modernos con tapetes microbianos. Estos resultados permitieron suponer que la actividad biológica de estos consorcios interviene de alguna manera en los procesos de enriquecimiento.
- 6) Se identificó un patrón de FE_{Me} similar entre tapetes microbianos de la CCC, el cual comprende a valores de FE_{Fe} y FE_{Mn} dentro del rango $0.5 < FE_{Me} < 2.0$ para los carbonatos y enriquecimientos sustanciales de los elementos traza Mo y As y, en menor medida, de Pb. Este patrón de enriquecimientos entre elementos mayores y traza también se observa en otros tapetes microbianos modernos, como los hipersalinos de Guerrero Negro y en tapetes microbianos y estromatolitos marinos fósiles del Precámbrico (Franceville y Caborca). Esta característica podría utilizarse ventajosamente como bioseñal para validar la presencia o ausencia de tapetes microbianos y estromatolitos en el registro fósil de la Tierra y, potencialmente, en otros planetas como Marte.

10. Referencias

- Aguirrezabala-Campano T., Gerardo-Nieto O., González-Valencia R., Souza V., Thalasso F. 2019. Methane dynamics in the subsaline ponds of the Chihuahuan Desert: A first assessment. *Sci. Total Environ.* **666**: 1255-1264.
- Alcocer J., Hammer U. T. 1998. Saline lake ecosystems of Mexico. *Aquat. Ecosys. Health Manag.* **1**: 291–315.
- Aldama A., Aparicio J., Ojeda C., Morales M., Hita L., Zamarrón G., Mata-Arellano I., Mejía-González M., Ortiz-Flores G., Almanza G. 2007. Comportamiento hidrogeológico de los acuíferos Cuatrociénegas y El Hundido, Coahuila, México. *Tecnol. Cienc. Agua* **22**: 37–59.
- Aller R. C. 2014. Sedimentary Diagenesis, Depositional Environments, and Benthic Fluxes. En: *Treatise on Geochemistry, Second Edition* (eds. H. D. Holland, K. K. Turekian). Elsevier. pp. 293-334.
- Algeo T., Maynard J. 2004. Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems. *Chem. Geol.* **206**: 289-318.
- Algeo T., Rowe H. 2012. Paleoceanographic applications of trace-metal concentration data. *Chem. Geol.* **324**: 8-18.
- Anbar A. D. 2008. Elements and Evolution. *Science* **322**: 1841 – 1843.
- Arcéga-Cabrera F. 2006. *Factores geoquímicos que regulan los niveles de contaminación, fraccionación geoquímica y toxicidad potencial de plomo derivado de la actividad minera en el Río Cacalotenango, Taxco, Guerrero*. Tesis de doctorado. Universidad Nacional Autónoma de México. 152 pp.
- Arenas-Islas D. 2021. *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 de doctorado. Universidad Autónoma de Baja California, 167 pp.
- Arvidson R. S., Morse J. W. 2014. Formation and Diagenesis of Carbonate Sediments. En *Treatise on Geochemistry, Second Edition* (eds. H. D. Holland, K. K. Turekian). Elsevier. pp. 61-101.

- Aubineau J., Albani A., Bekker A., Chi Fru E., Somogyi A., Medjoubi K., Konhauser K. 2020. Trace element perspective into the ca. 2.1-billion-year-old shallow-marine microbial mats from the Francevillian Group, Gabon. *Chem. Geol.* **543**: 119620.
- Banfield J., Moreau J., Chan C., Welch S., Little B. 2001. Mineralogical Biosignatures and the Search for Life on Mars. *Astrobiology* **1**: 447–465.
- Berner R., 1970. Sedimentary pyrite formation. *Am. J. Sci.* **268**: 1–23.
- Berner R., 1981. A new geochemical classification of sedimentary environments. *J. Sediment. Res.* **51**: 359–365.
- Berner R. 1984. Sedimentary pyrite formation: An update. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**: 605–615.
- Bing. 2017. Salinera de Chula Vista, California. 32° 35' 40.26"N, 117° 06' 10.26" O, alt. Ojo 3.77 km (Acceso mayo, 2021)
- Biswas K., Woodards N. A., Xu H., Barton L. 2009. Reduction of molybdate by sulfate-reducing bacteria. *Biometales* **22**: 131-139.
- Blake A., Chadwick D., Zirino A., Rivera-Duarte I. 2004. Spatial and temporal variations in copper speciation in San Diego Bay. *Estuaries* **27**: 437-447.
- Bostick B., Fendorf S., Helz G. R. 2003. Differential adsorption of Molybdate and Tetrathiomolybdate on Pyrite (FeS₂). *Environ. Sci. Technol.* **37**: 285-291.
- Bruckner C., Rahul B., Monali R., Bernhard S. 2008. Bacteria Associated with Benthic Diatoms from Lake Constance: Phylogeny and Influences on Diatom Growth and Secretion of Extracellular Polymeric Substances. *Appl. Environ. Microbiol.* **74**: 7740–7749.
- Bruland K. W., Middag R., Lohan M. C. 2014. Controls of Trace Metals in Seawater. En *Treatise on Geochemistry, Second Edition* (eds. H. D. Holland, K. K. Turekian). Elsevier. pp. 19-51.
- Brumsack H. J. 1989. Geochemistry of recent TOC-rich sediments from the Gulf of California and the Black Sea. *Geol. Rundsch.* **78**: 851–882.
- Bundschuh J., Litter M. I., Parvez F., Román-Ross G., Nicolli H. B., Jean J. S., Liu C. W., López D., Armienta M. A., Guilherme L. R., Gómez A., Cornejo L., Cumbal

- L., Toujaguez R. 2012. One century of arsenic exposure in Latin America: A review of history and occurrence from 14 countries. *Sci. Total Environ.* **429**: 2-35.
- Calvert S. E., Pedersen T. F. 2007. Chapter fourteen, elemental proxies for palaeoclimatic and palaeoceanographic variability in marine sediments: interpretation and application. En *Developments in Marine Geology*, Vol. 1 (Eds. C. Hillaire-Marcel, A. D. Vernal). pp. 567-644.
- Canfield D. E., Des Marais D. 1993. Biogeochemical cycles of carbon, sulfur, and free oxygen in a microbial mat. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**: 3971–3984.
- Canfield D. E., 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.
- Carabias L. J., Provencio E., Maza E. J., Moncada S. 1999. *Programa de Manejo del Área de Protección de Flora y Fauna Cuatrociénegas*. Instituto Nacional de Ecología. 167 pp.
- Carabias L. J. 2000. Acuerdo que tiene por objeto dotar con una categoría acorde con la legislación vigente a las superficies que fueron objeto de diversas declaratorias de áreas naturales protegidas emitidas por el Ejecutivo Federal. En *Diario Oficial de la Federación*. pp 20-21.
- Cardona A., Gutiérrez-Ojeda C., Martínez-Morales M., Ortiz-Flores G., González-Hita L. 2018. Hydrogeochemical characterization and evolution of a regional karst aquifer in the Cuatrociénegas area, Mexico. *Environ. Earth Sci.* **77**: 1-20.
- Carignan R., Tessier A. 1988. The co-diagenesis of sulfur and iron in acid lake sediments of southwestern Quebec. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**: 1179-1188.
- Casas J., Sordo J. 2006. *Lead: Chemistry, Analytical Aspects, Environmental Impact and Health Effects*. Elsevier. 339 pp.
- Cerritos R., Eguiarte L. E., Avitia M., Siefert J., Travisano M., Rodríguez-Verdugo A., Souza V. 2011. Diversity of culturable thermo-resistant aquatic bacteria along an environmental gradient in Cuatro Ciénegas, Coahuila, México. *ALJMAO* **99**: 303-318.

- Chagas A. P., Webb G. E., Burne R. V., Southam G. 2016. Modern lacustrine microbialites: Towards a synthesis of aqueous and carbonate geochemistry and mineralogy. *Earth-Sci. Rev.* **162**: 338-363.
- Chan M., Hinman N., Potter-McIntyre S., Schubert K., Gillams R., Awramik S., Cleaves H. J. 2019. Deciphering Biosignatures in Planetary Contexts. *Astrobiology* **19**: 1075–1102.
- Chappaz A., Lyons T. W., Gregory D. D., Reinhard C. T., Gill B. C., Li C., Large R. R. 2014. Does pyrite act as an important host for molybdenum in modern and ancient euxinic sediments? *Geochim. Cosmochim. Acta* **126**: 112–122.
- Clarkson M. O., Poulton S. W., Guilbaud R., Wood R. A. 2014. Assessing the utility of Fe/Al and Fe-speciation to record water column redox conditions in carbonate-rich sediments. *Chem. Geol.* **382**: 111–122.
- Coronado-González J. A., Del Razo L. M., García-Vargas G., Sanmiguel-Salazar F., Escobedo-de la Peña J. 2007. Inorganic arsenic exposure and type 2 diabetes mellitus in Mexico. *Environ. Res.* **104**: 383–389.
- Cullen W., Reimer K. 1989. Arsenic Speciation in the Environment. *Chem. Rev.* **89**: 713-764.
- Czaja A., Estrada-Rodríguez J. L., Flores H. 2014. The Gypsum Dunes of Cuatrociénegas Valley, Mexico – A Secondary Sabkha Ecosystem with Gypsophytes. En *Sabkha Ecosystems: Volume IV: Cash Crop Halophyte and Biodiversity Conservation* (eds. A. Khan, B. Böer, M. Öztürk, T. Z. Abdessalaam, M. Clüsener-Godt, Gul B.). Springer. pp. 81-92.
- Dahl T. W., Chappaz A., Hoek J., McKenzie C. J., Svane S., Canfield D. E. 2017. Evidence of molybdenum association with particulate organic matter under sulfidic conditions. *Geobiology* **15**: 311–323.
- Danielsson A., Cato I., Carman R., Rahm L. 1999. Spatial clustering of metals in the sediments of the Skagerrak/Kattegat. *App. Geochem.* **14**: 686-706.
- Davison W., De Vitre R. 1992. Iron particles in freshwater. En *Environmental particles* (Eds. J. Buffle, H. P. van Leeuwen). CRC Press. pp. 315–355.
- Davison W. 1993. Iron and manganese in lakes. *Earth Sci. Rev.* **34**: 119–163.

- Davison W., Phillips N., Tabner B. J. 1999. Soluble iron sulfide species in natural waters: Reappraisal of their stoichiometry and stability constants. *Aquat. Sci.* **61**: 23–43.
- De Anda, V., Zapata-Peñasco I., Eguiarte L. E., Souza V. 2018. The Sulfur Cycle as the Gear of the “Clock of Life”: The Point of Convergence Between Geological and Genomic Data in the Cuatro Ciénegas Basin. En *Ecosystem Ecology and Geochemistry of Cuatro Ciénegas: How to Survive in an Extremely Oligotrophic Site* (eds. F. García-Oliva, J. Elser, V. Souza). Springer. pp. 67–83.
- Delgadillo-Hinojosa F., Zirino A., Holm-Hansen O., Hernández-Ayón J. M., Boyd T. J., Chadwick B., Rivera-Duarte I. 2008. Dissolved nutrient balance and net ecosystem metabolism in a Mediterranean-climate coastal lagoon: San Diego Bay. *Estuar, Coast. Shelf Sci.* **76**: 594–607.
- Dellwig O., Wegwerth A., Schnetger B., Schulz H., Arz H. W. 2019. Dissimilar behaviors of the geochemical twins W and Mo in hypoxic-euxinic marine basins. *Earth-Science Rev.* **193**: 1–23.
- Desnues C., Rodriguez-Brito B., Rayhawk S., Kelley S., Tran T., Haynes M., Liu H., Furlan M., Wegley L., Chau B., Ruan Y., Hall D., Angly F. E., Edwards R. A., Li L., Vega T. R., Reid P., Siefert J., Souza V., Valentine D., Swan B., Breitbart M., Rohwer, F. 2008. Biodiversity and biogeography of phages in modern stromatolites and thrombolites. *Nature* **452**: 340–343.
- Dolenec T., Serafimovski T., Tasev G., Dobnikar M., Dolenec M., Rogan N. 2007. Major and trace elements in paddy soil contaminated by Pb–Zn mining: a case study of Kočani Field, Macedonia. *Environ. Geochem. Health* **29**: 21–32.
- Dupraz C., Reid R. P., Braissant O., Decho A. W., Norman R. S., Visscher P. T. 2009. Processes of carbonate precipitation in modern microbial mats. *Earth Sci. Rev.* **96**: 141–162.
- Engel A. S. 2011. Karst Ecosystems. En *Encyclopedia of Geobiology* (eds. J. Reitner, V. Thiel). Springer Science Business Media. pp. 521–531.
- Erickson B. E., Helz G. R. 2000. Molybdenum (VI) speciation in sulfidic waters: Stability and lability of thiomolybdates. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**: 1149–1158.

- Eugster H. P. 1980. Geochemistry of Evaporitic Lacustrine Deposits. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **8**: 35–63.
- Evans S. B. 2005. *Using chemical data to define flow systems in Cuatro Ciénegas, Coahuila, Mexico*. Tesis de doctorado. Universidad de Texas. 114 pp.
- Falcón L. I., Cerritos R., Eguiarte L. E., Souza V. 2007. Nitrogen Fixation in Microbial Mat and Stromatolite Communities from Cuatro Cienegas, Mexico. *Microb. Ecol.* **54**: 363–373.
- Farías M. E. *Microbial Ecosystems in Central Andes Extreme Environments. Biofilms, microbial mats, microbialites and evaporites*. Springer. 220 pp.
- Farías M. E., Rascovan N., Toneatti D. M., Alvarracín V., Flores M. R., Poiré D. G., Collavino M. M., Aguilar M., Vázquez M. P., Polerecky L. 2013. The Discovery of Stromatolites Developing at 3570 m above Sea Level in a High-Altitude Volcanic Lake Socompa, Argentinean Andes. *PLOS one* **8**: e53497.
- Ford D., Williams P. D. 2013. *Karst hydrogeology and geomorphology*. John Wiley & Sons. 554 pp.
- Franks J., Stolz J. F. 2009. Flat laminated microbial mat communities. *Earth Sci. Rev.* **96**: 163–172.
- Freund C., Wishard A., Brenner R., Sober M., Mizelle J., Kim A., Meyer D. A., Morford J. L. 2016. The effect of a thiol-containing organic molecule on molybdenum adsorption onto pyrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **174**: 222-235.
- Gadd G. M. 2010. Metals, minerals and microbes: geomicrobiology and bioremediation. *Microbiology* **156**: 609-643.
- García-Maldonado J. Q., Escobar-Zepeda A., Raggi L., Bebout B. M., Sanchez-Flores A., López-Cortés A. 2018 Bacterial and archaeal profiling of hypersaline microbial mats and endoevaporites, under natural conditions and methanogenic microcosm experiments. *Extremophiles* **22**: 903-916
- García-Orozco J., Huerta-Díaz M. A., Valdivieso-Ojeda J. A., Delgadillo-Hinojosa F., Mejía-Piña K. G., Arcéga-Cabrera F. 2020. A novel method to measure calcium carbonate with portable X-ray fluorescence instrumentation and its application to Gulf of Mexico surficial sediments. *Sediment. Geol.* **406**: 105724.

- García-Vargas G. G., Rubio A. M., Goytia A. R., García A. G., Candelas R. J., Meza V. R., Caravanas J. 2007. Contaminación por metales en suelos de la Ciudad de Torreón, Coahuila, México. *RChSZA* **6**: 165-168.
- Gerdes G., Klenke T., Noffke N. 2000. Microbial signatures in peritidal siliciclastic sediments: a catalogue. *Sedimentology* **47**: 279–308.
- Glasby G. P. 1984. Manganese in the marine environment. *Oceanogr. Mar. Biol.* **22**: 169-191.
- Glasby G. P. 2006. Manganese: Predominant Role of Nodules and Crusts. En *Marine Geochemistry* (eds. H. D. Schulz, M. Zabel). Springer. pp. 371–427.
- Goldhammer R. K., Johnson C. A. 1999. Mesozoic sequence stratigraphy and paleogeographic evolution of northeast Mexico. *Spec. Pap. Geol. Soc. Am.* **1**: 1–58.
- González-Milea A. 2012. La metalurgia coahuilense en el siglo XIX: El serpentón de Sierra Mojada. *De. Re. Metallica* **18**: 55-66.
- González-Sánchez F., Camprubí A., González-Partida E., Puente-Solís R., Canet C., Centeno-García E., Atudorei V. 2008. Regional stratigraphy and distribution of epigenetic stratabound celestine, fluorite, barite and Pb–Zn deposits in the MVT province of northeastern Mexico. *Miner. Depos.* **44**: 343-361.
- Google Earth Pro-6.2.1.6014. 2009. Región de Cuatro Ciénegas, Coahuila. 26° 51' 27.58"N, 102° 09' 10.50" O, alt. Ojo 11.70 km <http://www.google.com/earth/index.html> (Acceso mayo, 2021).
- Gutiérrez-Ojeda C. 1995. *Origin of arsenic in the alluvial aquifer of the Region Lagunera, States of Coahuila and Durango, Mexico*. Tesis de doctorado. Universidad de Arizona. 243 pp.
- Haese R. R. 2000. The Reactivity of Iron. En *Marine Geochemistry* (eds. H. D. Schulz, M. Zabel). Springer. pp. 233–261.
- Haese R. R., Schramm J., Rutgers van der Loeff M. M., Schulz H. D. 2000. A comparative study of iron and manganese diagenesis in continental slope and deep sea basin sediments off Uruguay (SW Atlantic). *Int. J. Earth Sci.* **88**: 619-629.

- Hansel C. M., Learman D. R. 2016. Geomicrobiology of Manganese. En *Ehrlich's Geomicrobiology, Sixth Edition* (eds. H. L. Ehrlich, D. K. Newman, A. Kappler). CRC Press, Taylor & Francis Group. pp. 403-429.
- Helz G. R., Miller C. V., Charnock J. M., Mosselmans J. F., Patrick R. A., Garner C. D., Vaughan D. J. 1996. Mechanism of molybdenum removal from the sea and its concentration in black shales: EXAFS evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**: 3631-3642.
- Helz G. R., Vorlicek T. P. 2019. Precipitation of molybdenum from euxinic waters and the role of organic matter. *Chem. Geol.* **509**: 178–193.
- Henke K. R., Hutchison A. 2009. Arsenic chemistry. En *Arsenic: Environmental chemistry, health threats and waste treatment* (ed. K. Henke). Wiley Online Library. pp. 9-68.
- Herska S. Z., Herguera J. C., Licea A., Sheinbaum J., Ferreira V., Camacho V., Díaz V., Farber J., García J., Hernández-Ayón M., Huerta-Díaz M.A., Lara R., Lares L., Lizárraga L., Macías V., Millán E., Riquelme M., Rocha A. 2014. *Informe final: fase III para el monitoreo ambiental en aguas profundas del Golfo de México en respuesta al derrame petrolero asociado a la plataforma Deepwater Horizon*. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada. 465 pp.
- Hlohowskyj S. R., Chappaz A., Dickson A. J. 2021. Molybdenum as a Paleoredox Proxy, Past, Present and Future. En *Geochemical Tracers in Earth System Science* (eds. T. Lyons, A. Turchyn, C. Reinhard). Cambridge Elements. pp 1-26.
- Hollibaugh J. T., Carini S., Gürleyük H., Jellison R., Joye S. B., LeClerc G., Meile C., Vasquez L., Wallschäger D. 2005. Arsenic speciation in Mono Lake, California: Response to seasonal stratification and anoxia. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**: 1925-1937.
- House M. W., Weiss W. J. 2014. Review of Microbially Induced Corrosion and Comments on Need Related to Testing Procedures. *4th International Conference on the Durability of Concrete Structures*. Purdue Univ. pp. 94-103.
- Huerta-Díaz M. A., Morse J. W. 1992. Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**: 2681–2702.

- Huerta-Diaz M. A., Tessier A., Carignan R. 1998. Geochemistry of trace metals associated with reduced sulfur in freshwater sediments. *Appl. Geochem.* **13**: 213–233.
- Huerta-Diaz M. A., Delgadillo-Hinojosa F., Hernández-Ayón M., Segovia-Zavala J. S., García-Esquivel Z., López-Zárata H., Siqueiros-Valencia A., 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-Diaz M. A., Delgadillo-Hinojosa F., Otero X.L., Segovia-Zavala J.A., Hernández-Ayón J. M., Galindo-Bect M.S., Amaro-Franco E. 2011. Iron and Trace Metals in Microbial Mats and Underlying Sediments: Results from Guerrero Negro Saltern, Baja California Sur, Mexico. *Aquat. Geochem.* **17**: 603.
- Huerta-Diaz M. A., Delgadillo-Hinojosa F., Siqueiros-Valencia A., Valdivieso-Ojeda J., Reimer J.J., Segovia-Zavala J. A. 2012. Millimeter-scale resolution of trace metal distributions in microbial mats from a hypersaline environment in Baja California, Mexico. *Geobiology* **10**: 531–547.
- Industrias Peñoles. 2021. Consultado en: <http://www.penoles.com.mx> (Acceso octubre, 2021).
- Javor B. 1989. Solar Salterns. En *Hypersaline Environments: Microbiology and Biogeochemistry* (ed. B. Javor). Springer. pp. 189–204.
- Johnson D. L., Pilson M. E. 1975. The oxidation of arsenite in seawater. *Environ. Lett.* **8**: 157-171.
- Jørgensen B. B., Des Marais D. J. 1986. Competition for sulfide among colorless and purple sulfur bacteria in cyanobacterial mats. *FEMS Microbiol. Ecol.* **38**: 179-186.
- Jørgensen B. B., Findlay A. J., Pellerin A. 2019. The Biogeochemical Sulfur Cycle of Marine Sediments. *Front. Microbiol.* **10**: 849.
- Joseph R. G., Planchon O., Duxbury N. S., Latif K., Kidron G. J., Consorti L., Armstrong R. A., Gibson C., Schild R. 2020. Oceans, Lakes, and Stromatolites on Mars. *Adv. Astron.* **2020**: 6959532.

- Kappler A., Bryce C., Mansor M., Lueder U., Byrne J. M., Swanner E. D. 2021. An evolving view on biogeochemical cycling of iron. *Nat. Rev. Microbiol.* **19**: 360-374.
- Kendall B., Anbar A., Kappler A., Konhauser K. 2012. Chapter 6 – The global iron cycle. En *Fundamentals of Geobiology* (eds. A. H. Knoll, D. E. Canfield, K. O. Konhauser). Wiley Online Library. pp. 65–92.
- Kersten M., Smedes F. 2002. Normalization procedures for sediment contaminants in spatial and temporal trend monitoring. *JEM* **4**: 109–115.
- Kljaković-Gašpić Z., Bogner D., Ujević I. 2008. Trace metals (Cd, Pb, Cu, Zn and Ni) in sediment of the submarine pit Dragon ear (Soline Bay, Rogoznica, Croatia). *Environ. Geol.* **58**: 751.
- Komoroske L. M., Lewison R. L., Seminoff J. A., Deustchman D. D., Deheyn D. D. 2012. Trace metals in an urbanized estuarine sea turtle food web in San Diego Bay, CA. *Sci. Total Environ.* **417**: 108–116.
- Krumbein W., Paterson D., Zavarzin G. 2013. *Fossil and recent biofilms: a natural history of life on Earth*. Springer. 481 pp.
- Kulp T. R. 2014. Arsenic and primordial life. *Nat. Geosci.* **7**: 785–786.
- Kurth D., Amadio A., Ordoñez O. F., Albarracín V. H., Gärtner W., Farías M. E. 2017. Arsenic metabolism in high altitude modern stromatolites revealed by metagenomic analysis. *Sci. Rep.* **7**: 1024.
- Lasemi K., Butler K. 2015. Overview of high-calcium limestone resources in Illinois for flue-gas desulfurization systems. En *Proceedings of the 47th Forum on the Geology of Industrial Minerals: Illinois State Geological Survey* (ed. K. Lasemi). Circular 587.
- Lara J., Escudero L., Ferrero M., Chong G., Predós-Alló C., Demergasso C. 2012. Enrichment of arsenic transforming and resistant heterotrophic bacteria from sediments of two salt lakes in Northern Chile. *Extremophiles* **16**: 523 – 538.
- Li Y., Schoonmaker J. 2014. Chemical Composition and Mineralogy of Marine Sediments. En *Treatise on Geochemistry, Second Edition* (Eds. H. D. Holland, K. K. Turekian). Elsevier. pp. 1–32.

- Liu J., Algeo T. J. 2020. Beyond redox: Control of trace-metal enrichment in anoxic marine facies by watermass chemistry and sedimentation rate. *Geochim. Cosmochim. Acta* **287**: 296–317
- Lloyd J. R., Oremland R. S. 2006. Microbial Transformations of Arsenic in the Environment: From Soda Lakes to Aquifers. *Elements* **2**: 85–90.
- López-Lozano N. E., Eguiarte L. E., Bonilla-Rosso G., García-Oliva F., Martínez-Piedragil C., Rooks C., Souza V. 2012. Bacterial Communities and the Nitrogen Cycle in the Gypsum Soils of Cuatro Ciénegas Basin, Coahuila: A Mars Analogue. *Astrobiology* **12**: 699–709.
- Lovely D. R. 1995. Bioremediation of organic and metal contaminants with dissimilatory metal reduction. *J. Ind. Microbiol.* **14**: 85–93.
- Mamer E., Newton T. B. 2017. *The Relationship Between the Cuatrocienegas Gypsum Dune Field and the Regional Hydrogeology, Coahuila, Mexico*. 24 pp.
- Martínez-Ávalos J. G., Martínez-Gallegos R., Guerra-Pérez A, Torres C. J., Venegas-Barrera C., Álvarez-González A., Garza-Ocañas F. 2020. Diversity and Distribution of Cacti Species in the Cuatro Ciénegas Basin. En *Plant Diversity and Ecology in the Chihuahuan Desert* (eds. M. Mandujano, I. Pisanty, L. Eguiarte). Springer. pp. 61-73.
- Matschullat J. 2000. Arsenic in the geosphere - a review. *Sci. Total Environ.* **249**, 297–312.
- Maynard J. B. 2003. Manganiferous sediments, rocks and ores. En: *Treatise of Geochemistry. Volume 9: Sediments, Diagenesis and Sedimentary Rocks* (eds. H. D. Holland, K. Turekian). Elsevier. pp. 327-349.
- Maynard J. B. 2010. The Chemistry of Manganese Ores through Time: A Signal of Increasing Diversity of Earth-Surface Environments. *Economic. Geol.* **105**: 535-552.
- Mazzullo S. J., Wilhite B. W., Woolsey I. W. 2009. Petroleum reservoirs within a spiculite-dominated depositional sequence: Cowley Formation (Mississippian: Lower Carboniferous), south-central Kansas. *AAPG Bull.* **93**: 1649-1689.

- Mckee J. W., Jones N. W., Long L. E. 1990. Stratigraphy and provenance of strata along the San Marcos fault, central Coahuila, Mexico. *Geol. Soc. Am. Bull.* **102**: 593-614.
- McManus J., Berelson W. M., Severmann S., Poulson R. L., Hammond D. E., Klinkhammer G. P., Holm C. 2006. Molybdenum and uranium geochemistry in continental margin sediments: Paleoproxy potential. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**: 4643-4662.
- Medina-Chávez N. O., De la Torre-Zavala S., Arreola-Triana A. E., Souza V. 2020. Cuatro Ciénegas as an Archaean Astrobiology Park. En *Astrobiology and Cuatro Ciénegas Basin as an Analog of Early Earth* (eds. V. Souza, A. Segura, J. S. Foster). Springer. pp. 219–228.
- Mejía-Piña K. G., Huerta-Díaz M. A., González-Yajimovich O. 2016. Calibration of handheld X-ray fluorescence (XRF) equipment for optimum determination of elemental concentrations in sediment samples. *Talanta* **161**: 359–367.
- Minckley T. A., Felstead N. J., Gonzalez S. 2008. Novel vegetation and establishment of Chihuahuan Desert communities in response to late Pleistocene moisture availability in the Cuatrociénegas Basin, NE Mexico. *The Holocene* **29**: 457–466.
- Moore J. W. 1991. *Inorganic contaminants of surface water: research and monitoring priorities*. Springer Science & Business Media. 334 pp.
- Morford J. L., Emerson S. 1999. The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**: 1735-1750.
- Morford J. L., Russell A. D., Emerson S. 2001. Trace metal evidence for changes in the redox environment associated with the transition from terrigenous clay to diatomaceous sediment, Saanich Inlet, BC. *Mar. Geol.* **174**: 355-369
- Morse J. W. 1993. Release of Toxic Metals via Oxidation of Authigenic Pyrite in Resuspended Sediments. En *Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation ACS Symposium Series*. American Chemical Society. pp. 20–289.
- Morse J. W., Luther G. W. 1999. Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**: 3373–3378.

- Morse J. W. 2002. Sedimentary Geochemistry of the Carbonate and Sulphide Systems and their Potential Influence on Toxic Metal Bioavailability. En *Chemistry of Marine Water and Sediments* (eds. A. Gianguzza, E. Pelizzetti, S. Sammartano). pp. 165-189.
- Nameroff T. J., Balistrieri L. S., Murray J. W. 2002. Suboxic trace metal geochemistry in the Eastern Tropical North Pacific. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**: 1139–1158.
- NOAA (National Oceanic and Atmospheric Agency). 2011. *San Diego Climate by month*. Consultado en: www.wrh.noaa.gov (Acceso mayo, 2021).
- Noffke N. 1998. Multidirected ripple marks rising from biological and sedimentological processes in modern lower supratidal deposits (Mellum Island, southern North Sea). *Geology* **26**: 879–892.
- Noffke N., Paterson D. 2008. Microbial interactions with physical sediment dynamics, and their significance for the interpretation of Earth's biological history. *Geobiology* **6**: 1–4.
- Noffke N. 2010. *Geobiology: Microbial mats in sandy deposits from the Archean Era to today*. Springer. 194 pp.
- Noffke N. 2015. Ancient Sedimentary Structures in the > 3.7 Ga Gillespie Lake Member, Mars, That Resemble Macroscopic Morphology, Spatial Associations, and Temporal Succession in Terrestrial Microbialites. *Astrobiology* **15**: 1–24
- Nutman A. P., Bennett V. C., Friend C. R. L., Van Kranendonk M. J., Rothacker L., Chivas A. R. 2019. Cross-examining Earth's oldest stromatolites: Seeing through the effects of heterogeneous deformation, metamorphism and metasomatism affecting Isua (Greenland) ~ 3700 Ma sedimentary rocks. *Precam. Res.* **331**: 105347.
- Obhodaš J., Valković V. 2010. Contamination of the coastal sea sediments by heavy metals. *Appl. Radiat. Isot.* **68**: 807–811.
- Oremland R. S., Kulp T. R., Blum J. S., Hoeft S. E., Baesman S., Miller L. G., Stolz J. F. 2005. A Microbial Arsenic Cycle in a Salt-Saturated, Extreme Environment. *Science* **308**: 1305-1308.
- Oremland R. S., Stolz J. F. 2005. Arsenic, microbes and contaminated aquifers. *Trends Microbiol.* **13**: 45–49.

- Oren A. 2002. Solar Salterns. En *Halophilic Microorganisms and their Environments* (ed. A. Oren). Springer. pp. 441–469.
- Ossorio M., van Driessche A. E. S., Pérez P., García-Ruiz J. M. The gypsum-anhydrite paradox revisited. *Chem. Geol.* **386**: 16-21.
- Osuna-Martínez C. C., Armienta M. A., Bergés-Tiznado M. E., Páez-Osuna F. 2021. Arsenic in waters, soils, sediments, and biota from Mexico: An environmental review. *Sci. Total Environ.* **752**: 142062.
- Pelizzetti E., Calza P. 2002. Photochemical Processes in the Euphotic Zone of Sea Water: Progress and Problems. En *Chemistry of Marine Water and Sediments* (eds. A. Gianguzza, E. Pelizzetti, S. Sammartano). Springer. pp. 83–103.
- Peres-Neto P. R., Jackson D., Keith K. M. 2003. Giving meaningful interpretation to ordination assessing loading significance in principal component analysis. *Ecology* **84**: 2347-2363.
- Pérez-Ortega R. 2020. Improbable oasis. *Science* **369**: 20-25.
- Phillips R., Xu J. 2021. A critical review of molybdenum sequestration mechanisms under euxinic conditions: Implications for the precision of molybdenum paleoredox proxies. *Earth Sci. Rev.* **221**: 103799.
- Pichler T., Mozaffari A. 2015. Distribution and mobility of geogenic molybdenum and arsenic in a limestone aquifer matrix. *Appl. Geochemistry* **63**: 623–633.
- Piper D. Z., Dean W. E. 2002. Trace-Element Deposition in the Cariaco Basin, Venezuela Shelf, under Sulfate-Reducing Conditions. A History of the Local Hydrography and Global Climate, 20 Ka to the Present. *US Geol. Surv. Prof. Pap.* **1670**. 41 pp.
- Preston L. J., Melim L. A., Polyak V. J., Asmerom Y., Southam G. 2014. Infrared Spectroscopic Biosignatures from Hidden Cave, New Mexico: Possible Applications for Remote Life Detection. *Geomicrobiol. J.* **31**: 929–941.
- Prieto-Barajas C. M., Valencia-Cantero E., Santoyo G. 2018. Microbial mat ecosystems: Structure types, functional diversity, and biotechnological application. *Electron. J. Biotechnol.* **31**: 48-56.
- Raiswell R., Berner R. A. 1985. Pyrite formation in euxinic and semi-euxinic sediments. *Am. J. Sci.* **285**: 710-724.

- Ramsar (Convención de Humedales de Importancia Internacional). 2002. *Ficha Informativa de los Humedales de Ramsar. Área de Protección de Flora y Fauna Cuatrociénegas*. 11 pp.
- Razo I., Carrizalez L., Castro J., Díaz-Barriga F., Monroy M. 2004. Arsenic and heavy metal pollution of soil, water and sediments in a semi-arid climate mining area in Mexico. *Water Air Soil Pollut.* **152**: 129-152.
- Rickard D., Schoonen A. A., Luther III G. W. 1995. Chemistry of Iron Sulfides in Sedimentary Environments. En *Geochemical Transformations of Sedimentary Sulfur ACS Symposium Series* (eds. M. A. Vairavamurthy, M. A. Schoonen, T. I. Eglinton, G. W. Luther, B. Manowitz). American Chemical Society. pp. 168-193.
- Rickard D., Morse J. W. 2005. Acid volatile sulfide (AVS). *Mar. Chem.* **97**: 141–197.
- Rickard D., Luther G. W. 2007. Chemistry of Iron Sulfides. *Chem. Rev.* **107**: 514–562.
- Rickard D. 2014. The sedimentary sulfur system: Biogeochemistry and Evolution through Geologic Time. En *Treatise on Geochemistry, Second Edition* (eds. H. D. Holland y K. K. Turekian). Elsevier. pp. 267-326.
- Riding R. 2011. Microbialites, Stromatolites and Thrombolites. En *Encyclopedia of Earth Sciences Series* (eds. J. Reitner, V. Thiel). Springer. pp. 635-654.
- Robertson F. N. 1991. Geochemistry of groundwater in alluvial basins of Arizona and adjacent parts of Nevada, New Mexico, and California. *US Geol. Surv. Prof. Pap.* **1406C**. 90 pp.
- Roden E. E., Zachara J. M. 1996. Microbial reduction of crystalline iron (II) oxides: Influence of oxide surface area and potential for cell growth. *Environ. Sci. Technol.* **30**: 1618-1628.
- Román-Ross G., Cuello G., Turrillas X., Fernández-Martínez A., Charlet L. 2006. Arsenite sorption and co-precipitation with calcite. *Chem. Geol.* **3-4**: 328-336.
- Rosen M. R. 1994. The importance of groundwater in playas: A review of playa classifications and. *Paleoclim. Basin Evol. Playa Sys.* **289**: 1-18.
- Roy S. 1992. Environments and processes of manganese deposition. *Economic. Geol.* **87**: 1278-1238.

- Sancho-Tomás M., Somogyi A., Medjoubi K., Bergamaschi A., Visscher P. T., van Driessche A. E., Philippot P. 2020. Geochemical evidence for arsenic cycling in living microbialites of a High Altitude Andean Lake (Laguna Diamante, Argentina). *Chem. Geol.* **549**: 119681.
- Sariñana-Ruiz Y., Vázquez-Arenas J., Sosa-Rodríguez F. S., Labastida I., Armienta M. A., Aragón-Piña A., Escobedo-Bretado M. A., González-Valdez L. S., Ponce-Peña P., Ramírez-Aldaba H., Lara R. H. 2017. Assessment of arsenic and fluorine in surface soil to determine environmental and health risk factors in the Comarca Lagunera, Mexico. *Chemosphere* **178**: 391-401.
- Scanlon B. R., Nicot J. P., Reedy R. C., Kurtzman D., Mukherjee A., Nordstrom D. K. 2009. Elevated naturally occurring arsenic in a semiarid oxidizing system, Southern High Plains aquifer, Texas, USA. *App. Geochem.* **24**: 2061–2071.
- Schmidt Jr. R. 1979. A climatic delineation of the 'real' Chihuahuan Desert. *J. Arid Environ.* **3**: 243-250.
- Scholz F., McManus J., Sommer S. 2013. The manganese and iron shuttle in a modern euxinic basin and implications for molybdenum cycling at euxinic ocean margins. *Chem. Geol.* **355**: 56–68.
- Scholz F., Siebert C., Dale A. W., Frank M. 2017. Intense molybdenum accumulation in sediments underneath a nitrogenous water column and implications for the reconstruction of paleo-redox conditions based on molybdenum isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **213**: 400–417.
- Schulz H. D., Zabel M. 2006. *Marine Geochemistry*. Springer. 574 pp.
- Scott C., Lyons T. W. 2012. Contrasting molybdenum cycling and isotopic properties in euxinic versus non-euxinic sediments and sedimentary rocks: Refining the paleoproxies. *Chem. Geol.* **324–325**: 19–27.
- SEMARNAT (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales). 2008. Acuerdo por el que se dan a conocer los estudios técnicos del Acuífero 0528 Cuatrociénegas y se modifican los límites y planos de localización que respecto del mismo se dieron a conocer en el Acuerdo por el que se dan a conocer los límites de 188 acuíferos de los Estados Unidos Mexicanos, los resultados de los

- estudios realizados para determinar su disponibilidad media anual de agua y sus planos de localización. *Diario Oficial de la Federación*. 11 pp.
- Sforna M. C., Philippot P., Somogyi A., van Zuilen M. A., Medjoubi K., Schoepp-Cothenet B., Nitschke W., Visscher P. T. 2014. Evidence for arsenic metabolism and cycling by microorganisms 2.7 billion years ago. *Nat. Geosci.* **7**: 811–815.
- Sforna M. C., Daye M., Philippot P., Somogyi A., van Zuilen M. A., Medjoubi K., Visscher P. T. 2017. Patterns of metal distribution in hypersaline microbialites during early diagenesis: Implications for the fossil record. *Geobiology* **15**: 259–279.
- Shi Q., Zhang S., Ge J., Wei J., Christodoulatos C., Korfiatis G. P., Meng X. 2020. Lead immobilization by phosphate in the presence of iron oxides: Adsorption versus precipitation. *Water Res.* **179**: 115853
- Shimmiel G. B., Price N. B. 1986. The behaviour of molybdenum and manganese during early sediment diagenesis — offshore Baja California, Mexico. *Mar. Chem.* **19**: 261–280.
- Smedley P., Kinniburgh D. G. 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochem.* **17**: 517–568.
- Smedley P., Kinniburgh D. G. 2017. Molybdenum in natural waters: A review of occurrence, distributions, and controls. *Appl. Geochem.* **84**: 387–432.
- Souza V., Siefert J. L., Escalante A. E., Elser J. J., Eguiarte L. E. 2012. The Cuatro Ciénegas Basin in Coahuila, Mexico: An Astrobiological Precambrian Park. *Astrobiology* **12**: 641–647.
- Souza V., Olmedo G., Eguiarte L. 2018. Diversidad genética microbiana en Cuatro Ciénegas. En: *La biodiversidad en Coahuila, Estudio de Estado Volumen II* (Ed. CONABIO). CONABIO. pp. 467–473.
- Sracek O., Bhattacharya P., Jacks G., Gustafsson J. P., Brömssen M. 2004. Behavior of arsenic and geochemical modeling of arsenic enrichment in aqueous environments. *Appl. Geochemistry* **19**: 169–180.
- Stal L. J. 2012. Cyanobacterial Mats and Stromatolites. En *Ecology of Cyanobacteria II: Their Diversity in Space and Time* (Ed. B. A. Whitton). Springer. pp. 65–125.

- Stinnesbeck W., Frey E. 2014. Paleogeography and Paleoenvironment of Mexico during the Mesozoic. En *Dinosaurs and other reptiles from the Mesozoic of Mexico* (eds. Rivera, H. E., Carpenter, K., Frey, E.). Springer. pp. 13-29.
- Stinnesbeck W., Rivera H. E., Padilla J. M., González A. 2018. La historia geológica y su cambiante paleo-biodiversidad. En *La biodiversidad en Coahuila. Estudio de Estado, vol. II* (ed. CONABIO) CONABIO/Gobierno del Estado de Coahuila de Zaragoza. pp. 39-45.
- Stollenwerk K. G. 2003. Geochemical Processes Controlling Transport of Arsenic in Groundwater A Review of Adsorption. En *Arsenic in Ground Water:* (eds. A. H. Welch, K. G. Stollenwerk). Springer Boston. pp. 67-100.
- Stolz J. F., Basu P., Santini J. M., Oremland R. S. 2006. Arsenic and Selenium in Microbial Metabolism. *Ann. Rev. Microbiol.* **60**: 107–130.
- Sweere T., van de Boorn S., Dickson A. J., Reichart G. J. 2016 Definition of new trace-metal proxies for the controls on organic matter enrichment in marine sediments based on Mn, Co, Mo and Cd concentrations. *Chem. Geol.* **441**: 235-245.
- Szynkiewicz A., Ewing R., Moore C. H., Glamoclija M., Bustos D., Pratt L. M. 2010. Origin of terrestrial gypsum dunes—Implications for Martian gypsum-rich dunes of Olympia Undae. *Geomorphology* **121**: 69-83.
- Tessin A., Chappaz A., Hendy I., Sheldon N. 2019. Molybdenum speciation as a paleo-redox proxy: A case study from Late Cretaceous Western Interior Seaway black shales. *Geology* **47**: 59–62.
- Torsvik T. H., Carlos D., Mosar J., Cocks R. M., Malme T. N. 2002. Global reconstructions and North Atlantic paleogeography 440 Ma to recent. BATLAS—Mid Norway plate reconstruction atlas with global and Atlantic perspectives. En *Geological Survey of Norway vol. 18*. pp. 18-39.
- Tóth J. 1999. Groundwater as a geologic agent: an overview of the causes, processes, and manifestations. *Hydrogeol. J.* **7**: 1-14.
- Tribouillard N., Riboulleau A., Lyons T., Baudin F. 2004. Enhanced trapping of molybdenum by sulfurized marine organic matter of marine origin in Mesozoic limestones and shales. *Chem. Geol.* **213**: 385–401.

- Tribovillard N., Algeo T. J., Lyons T., Riboulleau A. 2006. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. *Chem. Geol.* **232**: 12–32.
- Tribovillard N. 2020. Arsenic in marine sediments: how robust a redox proxy? *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **550**: 109745.
- Turekian K. K., Wedepohl K. H. 1961. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Geol. Soc. Am. Bull.* **72**: 175-192.
- Underwood G., Paterson J. C. 2003. The importance of extracellular carbohydrate production by marine epipelagic diatoms. *Adv. Bot. Res.* **40**: 183–240.
- USDoN (U.S. Department of the Navy, Naval Facilities Engineering Command Southwest, Port of San Diego). 2013. *San Diego Bay Integrated Natural Resources Management Plan, Final September 2013*. San Diego, California. 518 pp.
- Valdivieso-Ojeda J. A. 2009. *Distribución de elementos traza selectos en tapetes microbianos y estromatolitos de diferentes ambientes y edades*. Tesis de maestría. Universidad Autónoma de Baja California. 183 pp.
- Valdivieso-Ojeda J. A. 2014. *Biogeoquímica de metales traza en sedimentos y tapetes microbianos de Guerrero Negro, B. C. S.: un sistema hipersalino*. Tesis de doctorado. Universidad Autónoma de Baja California. 126 pp.
- Valdivieso-Ojeda J. A., Huerta-Díaz M. A., Delgadillo-Hinojosa F. 2014. High enrichment of molybdenum in hypersaline microbial mats of Guerrero Negro, Baja California Sur, Mexico. *Chem. Geol.* **363**: 341–354.
- Valdivieso-Ojeda J. A., Huerta-Díaz M. A., Delgadillo-Hinojosa F. 2020. Non-conservative behavior of dissolved molybdenum in hypersaline waters of the Guerrero Negro saltern, Mexico. *Appl. Geochem.* **115**: 104565.
- Van der Weijden C. H. 2002. Pitfalls of normalization of marine geochemical data using a common divisor. *Mar. Geol.* **184**: 167–187.
- Verrecchia E. P. 2007. Lacustrine and palustrine geochemical sediments. En *Geochemical Sediments and Landscapes* (eds. D. J. Nash, S. J. McLaren). Blackwell Publishing Oxford. pp. 298-329.

- Voegelin A. R., Nägler T. F., Samankassou E., Volla I. M. 2009. Molybdenum isotopic composition of modern and Carboniferous carbonates. *Chem. Geol.* **265**: 488-498.
- Von Langen P. J., Johnson K. S., Coale K. H., Elrod V. 1997. Oxidation kinetics of manganese (II) in seawater at nanomolar concentrations. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**: 4949-4954.
- Wagner M., Chappaz A. Lyons T. W. 2017. Molybdenum speciation and burial pathway in weakly sulfidic environments: Insights from XAFS. *Geochim. Cosmochim. Acta* **206**: 18–29.
- Wang H. Y., Guo H. M., Xiu W., Bauer J., Sum G. X., Tang X. H., Norran S. 2019. Indications that weathering of evaporite minerals affects groundwater salinity and As mobilization in aquifers of the northwestern Hetao Basin, China. *App. Geochem.* **109**: 104416.
- Warren J. K. 1996. Evaporites, brines and base metals: What is an evaporite? Defining the rock matrix. *Aust. J. Earth Sci.* **43**: 115–132.
- Warren J. K. 2010. Evaporites through time: Tectonic, climatic and eustatic controls in marine and nonmarine deposits. *Earth Sci. Rev.* **98**: 217–268.
- Warren J. K. 2016. Depositional Chemistry and Hydrology. En *Evaporites* (ed. J. K. Warren). Springer. pp. 85-205.
- Warren L. J. 1981. Contamination of sediments by lead, zinc. and cadmium: a review. *Environ. Pollut.* **2**: 401-436.
- Webb G. E., Kamber B. S. 2011. Trace Element Geochemistry as a Tool for Interpreting Microbialites. En *Earliest Life on Earth: Habitats, Environments and Methods of Detection* (eds. S. D. Golding, M. Glikson) Springer. pp. 127–170.
- Wetzel R. 2001. *Limnology: lake and river ecosystems*. Gulf professional publishing. 855 pp.
- Wijsman J. W., Middleburg J. J., Heip C. H. R. 2001. Reactive iron in Black Sea sediments: implication for iron cycling. *Mar. Geol.* **172**: 167-180.
- Wilkin R. T., Wallschläger D., Ford R. G. 2003. Speciation of arsenic in sulfidic water. *Geochem. Trans.* **4**: 1-7.

- Winsborough B. M. 1990. *Some ecological aspects of modern freshwater stromatolites in lakes and streams of the Cuatro Ciénegas Basin, Coahuila, Mexico*. Tesis de doctorado. Universidad de Texas. 341 pp.
- Winsborough B. M., Seeler J. S., Golubic S., Folk R. L., Maguire Jr. 1994. Recent Fresh-Water Lacustrine Stromatolites, Stromatolitic Mats and Oncoids from Northeastern Mexico. En *Phanerozoic stromatolites II* (J. Bertrand-Sarfati, C. Monty). pp. 71-100.
- Wittkop C., Swanner E. D., Grengs A., Lambrecht N., Fakhraee M., Myrbo A., Bray A. W., Poulton S. W., Katsev S. 2020. Evaluating a primary carbonate pathway for manganese enrichments in reducing environments. *EPSL* **538**: 116201
- Wolaver B. D. 2008. *Hydrogeology of the Cuatrociénegas basin, Coahuila, Mexico: An integrative approach to arid karst aquifer delineation*. Tesis de doctorado. Universidad de Texas. 313 pp.
- Wolaver B. D., Sharp J. M. J., Rodríguez J. M., Flores J. C. I. 2008. Delineation of regional arid karstic aquifers: an integrative data approach. *Ground Water* **46**: 396–413.
- Wolaver B. D., Crossey L. J., Karlstrom K. E., Banner J. L., Cardenas M. B., Ojeda C. G., Sharp J. M. 2013. Identifying origins of and pathways for spring waters in a semiarid basin using He, Sr, and C isotopes: Cuatrociénegas Basin, Mexico. *Geosphere* **9**: 113–125.
- Wortmann U. G., Chernyavsky B. M. 2007. Effect of evaporite deposition on Early Cretaceous carbon and sulphur cycling. *Nature* **446**: 654-656.
- Yamaguchi K. 2002. *Geochemistry of Archea-Paleoproterozoic black shales: The early evolution of the atmosphere, ocean and biosphere*. Tesis de doctorado. Universidad del estado de Pensilvania. 456 pp.
- Yévenes-Burgos M. A. 2004. *Biogeoquímica de metales traza en tapetes microbianos y sedimentos subyacentes de la salina de Guerrero Negro, Baja California Sur, México*. Tesis de maestría. Universidad Autónoma de Baja California. 115 pp.

Zhang D., Yuan Z., Wang S., Jia Y., Demopoulos G. P. 2015. Incorporation of arsenic into gypsum: Relevant to arsenic removal and immobilization process in hydrometallurgical industry. *J. Hazard. Mater.* **300**: 272-280.