

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



**BIOGEOQUÍMICA DE METALES TRAZA EN SEDIMENTOS Y
TAPETES MICROBIANOS DE GUERRERO NEGRO, B.C.S: UN
SISTEMA HIPERSALINO.**

TESIS

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

DOCTOR EN CIENCIAS EN OCEANOGRAFÍA COSTERA

PRESENTA

JACOB ALBERTO VALDIVIESO OJEDA

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA, MÉXICO. ENERO, 2014.

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



**BIOGEOQUÍMICA DE METALES TRAZA EN SEDIMENTOS Y
TAPETES MICROBIANOS DE GUERRERO NEGRO, B.C.S: UN
SISTEMA HIPERSALINO.**

TESIS

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

DOCTOR EN CIENCIAS EN OCEANOGRAFÍA COSTERA

PRESENTA

JACOB ALBERTO VALDIVIESO OJEDA

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA, MÉXICO. ENERO, 2014.

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

BIOGEOQUÍMICA DE METALES TRAZA EN SEDIMENTOS Y
TAPETES MICROBIANOS DE GUERRERO NEGRO, B.C.S: UN
SISTEMA HIPERSALINO

TESIS

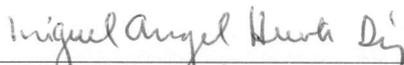
QUE PARA CUBRIR PARCIALMENTE LOS REQUISITOS NECESARIOS
PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS EN OCEANOGRAFÍA COSTERA

PRESENTA

JACOB ALBERTO VALDIVIESO OJEDA

Aprobada por:



Dr. Miguel Ángel Huerta Díaz
Director de tesis



**Dr. Francisco Delgadillo
Hinojosa**
Sinodal



Dr. Martín Hernández Ayón
Sinodal



Dra. María Lucila Lares Reyes
Sinodal



**Dr. Oscar Efraín González
Yajimovich**
Sinodal

RESUMEN GENERAL

Existen pocos estudios publicados acerca de la biogeoquímica de metales traza en zonas hipersalinas. En el presente estudio se presenta un análisis de la biogeoquímica de los metales traza (Me) Fe, Mn, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd y Co en los sedimentos de la Laguna Ojo de Liebre y de las fosas de evaporación 1 a 6 de la salina de Guerrero Negro, B.C.S., México, así como sus suelos circundantes. Los resultados muestran que tanto a los suelos como a los sedimentos de las fosas de evaporación y de la Laguna Ojo de Liebre, se encuentran deficientes en Fe reactivo, y oxihidróxidos de Fe. Esta deficiencia limita la formación de minerales autigénicos de Fe (e.g., pirita), lo cual se refleja en bajos valores de piritización ($DOP = 23 \pm 24\%$) y elevados grados de piritización de metales traza ($DTMP_{Me}$) para elementos como el Mo ($DTMP_{Mo} = 60 \pm 31\%$) y el Cd ($DTMP_{Cd} = 76 \pm 29\%$). Los metales Mo, Cd y Co presentaron enriquecimientos sustanciales con respecto a la corteza terrestre (factor de enriquecimiento del metal = FE_{Me} entre 4.7 a 184, 41 a 214 y 2.6 a 24, respectivamente), mientras que los metales Fe, Mn, Ni, Cu y Zn no se encontraron enriquecidos ($0.7 > FE_{Me} < 2.6$). Sin embargo, al utilizar la razón Me/Al de sedimentos óxicos de la Laguna Ojo de Liebre, los enriquecimientos de Cd disminuyeron considerablemente ($4 > FE_{Cd} < 23\%$), los de Co permanecieron similares a los calculados con el promedio de la corteza terrestre, y los de Mo se incrementaron considerablemente ($69 > FE_{Mo} < 2679$). El 89% del enriquecimiento de Cd puede ser atribuido a su abundancia natural en la zona y el 11% restante pudiera estar asociado a los sulfuros volátiles en ácido (AVS). Si bien el enriquecimiento de Co pudiera ser atribuido a su fuerte asociación con carbonatos, el 50% del enriquecimiento de Mo se puede atribuir a la fracción llamada residual (${}^{Res}FE_{Mo}$) y el otro 50% asociado a la fracción extraída con HNO_3 (que incluye materia orgánica y pirita) en los sedimentos. Para el caso de los tapetes microbianos, el 50% del enriquecimiento se puede atribuir al Mo extraído con HCl (óxidos de Mn) y con HNO_3 , por lo que se ha propuesto la posibilidad de utilizar los enriquecimientos de este metal, en combinación con FE_{Me} de otros elementos como Fe, Mn y Zn, como un indicador geoquímico de la presencia de tapetes microbianos, en el registro geológico. Los resultados de este trabajo indican que, la región hipersalina de Guerrero Negro actúa como una trampa natural para los metales traza Mo, Cd y Co. También se estableció una correlación lineal [$S = (2.098 \pm 0.064)FE_{Mo} + (45.18 \pm 0.53)$] estadísticamente significativa ($p \leq 0.001$, $r^2 = 0.961$, $n = 40$) entre la salinidad del agua sobreyacente ($45 \geq S \leq 124$) y el enriquecimiento de Mo en el primer centímetro de los sedimentos de la Laguna Ojo de Liebre y de las fosas de evaporación. Con esta sencilla ecuación empírica fue posible calcular la salinidad del agua sobreyacente de muestras discretas de otros ambientes sedimentarios óxicos hipersalinos. Estos resultados representan una de las pocas herramientas geoquímicas capaces de calcular los solutos disueltos en aguas hipersalinas. Por último, a partir de muestras de agua hipersalina de las fosas de evaporación de Guerrero Negro, se desarrolló un método para medir molibdeno disuelto (Mo_D) en aguas hipersalinas ($S > 45$ ups) utilizando al $BaCl_2$ como agente precipitante

para eliminar la interferencia asociada al exceso de sulfato disuelto, el porcentaje de recuperación de esta técnica fue de 102.4 ± 4.5 del material de referencia CASS-5. Esta nueva herramienta podría ayudar a interpretar de manera más precisa la dinámica de los metales disueltos en aguas de mares epicontinentales someros, los cuales hasta ahora han sido poco estudiados.

PREFACIO

"We are selfish based creatures crawling on this earth. But because we have brains we aspire to achieve something that is less than pure evil".

*-House M.D. "one day, one room"
Escena 3, Capítulo 12.*

DEDICATORIA

A mi compañera de aventuras, Andrea Santa Ríos.

AGRADECIMIENTOS

A todos aquellos que contribuyeron en diversas formas para la realización de esta tesis doctoral. En especial, a los investigadores, técnicos académicos y estudiantes, que forman parte del Cuerpo Académico de Oceanografía Química, Biogeoquímica y Contaminación del Medio Ambiente Marino, del Instituto de Investigaciones Oceanológicas (IIO) de la Universidad Autónoma de Baja California, quienes me abrieron las puertas de sus oficinas y laboratorios, para poder realizar muestreos, el tratamiento y medición de las muestras, hasta las discusiones teóricas de la interpretación de los singulares procesos geoquímicos que ocurren en el ambiente hipersalino de Guerrero Negro.

Durante los 7.5 años de mis estudios de posgrado en el Instituto de Investigaciones Oceanológicas, eh sido dirigido por el Dr. Miguel Ángel Huerta Díaz. Una de las cosas más valiosas que eh podido aprender de usted es la compleja, y emocionante, tarea de escribir trabajos científicos. Agradezco la paciencia durante las múltiples revisiones, de los múltiples escritos, y por las discusiones, a veces algo acaloradas, sobre la interpretación y globalización de los interesantísimos resultados que hemos obtenido a lo largo de estos años.

Al Dr. Francisco Delgadillo Hinojosa, por las significativas aportaciones en los escritos, tanto del artículo, como de la tesis. Por esas discusiones, a veces algo especulativas, de algún proceso geoquímico o termodinámico para tratar de interpretar nuestros resultados.

Al Dr. José Martín Hernández Ayón, por estar siempre disponible para orientarnos en aspectos básicos de la tesis, y por que siempre hemos tenido a disposición su laboratorio para lo que fuera necesario.

A la Dr. María Lucila del Carmen Lares Reyes, por su disposición y paciencia al resolver algunas dudas teóricas de isotopía y procesos químicos en el agua.

Al Dr. Oscar Efraín González Yajimovich, por aportar el punto de vista geológico del trabajo. Por estar siempre disponible a pesar de la premura de la agenda del posgrado.

Mi especial gratitud al Oc. Arturo Siqueiros Valencia, por estar siempre a disposición para poder realizar todo lo relacionado al trabajo de campo y laboratorio, no solo del presente trabajo de tesis, si no también de los dos anteriores. Por enseñarme a manipular desde el más común de los reactivos, hasta utilizar los más complejos y diferentes aparatos de medición. Además de los respectivos "cafés", antes de comenzar la largas jornadas en los laboratorios del IIO.

A la M.C. Vanesa Torres Delgado, por facilitarnos los equipos de medición, reactivos químicos, estándares de referencia y materiales, sin los cuales no se hubieran podido desarrollar la nueva técnica de medición del Mo disuelto en aguas hipersalinas propuestas en el capítulo 4 de la presente tesis.

A la M.C. Andrea Santa Ríos, quien también nos facilitó material, campanas de flujo laminar y reactivos químicos, para poder tomar las muestras de agua y filtrarlas rápidamente en el campo, sin lo cual una buena parte de esta tesis no hubiera podido llevarse a cabo.

A los oceanólogos Mauricio Moisés Reyes Bravo y Sandra Laura Quijano del Olmo, por sus consejos en el uso de los aparatos de medición. Como siempre les eh comentado, ustedes están mejor preparados que algunos estudiantes del posgrado. Les espera un buen futuro en la ciencia.

Al Dr. Brad Bebout del Exobiology Branch, NASA-Ames Research Center, California, porque gracias a su equipo de trabajo podíamos tener acceso a los permisos para coleccionar muestras de tapetes microbianos y sedimentos dentro de las instalaciones de la Compañía Exportadora de Sal S.A.

A la compañía exportadora de sal (ESSA), por extender permisos para la toma de muestras, sin los cuales no se hubiera podido llevar a cabo este trabajo de tesis.

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

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN GENERAL	IV
PREFACIO	VI
DEDICATORIA	VII
AGRADECIMIENTOS	VIII
TABLA DE CONTENIDO	X
ÍNDICE DE TABLAS	XIV
ÍNDICE DE FIGURAS	XVI
Introducción General	1
Referencias	8
Capítulo 1.0 Geoquímica de metales traza en un sistema marino costero hipersalino, limitado por la disponibilidad de Fe reactivo	11
1.1 Introducción	11
1.2 Área de estudio	13
1.3 Materiales y métodos	15
1.3.1 Recolección de muestras	15
1.3.2 Extracción de las fracciones HCl y HNO ₃	15
1.3.3 Extracción de oxihidróxidos de Fe amorfos y totales	17
1.3.4 Determinación de las concentraciones de metales traza	18
1.4 Resultados y discusión	18
1.4.1 Oxihidróxidos de Fe total, amorfo y cristalino	18
1.4.2 Fracciones HCl y HNO ₃	24

1.4.2.1 Fe y Mn	24
1.4.2.2 Ni, Cu, Zn, Co, Mo y Cd	28
1.4.3 DOP y DTMP	40
1.4.4 Implicaciones paleoceanográficas	42
1.5 Conclusiones	44
1.6 Referencias	45
 Capítulo 2.0 Enriquecimiento de metales en tapetes microbianos, sedimentos y suelos del sistema hipersalino de Guerrero Negro	 50
2.1 Introducción	50
2.2 Área de estudio	54
2.3 Materiales y métodos	54
2.3.1 Recolección de muestras	54
2.3.2 Extracción total de metales traza	56
2.3.3 Determinación de las concentraciones de metales traza	56
2.3.4 Análisis de datos	57
2.4 Resultados y discusión	57
2.4.1 Concentración de metales traza totales y normalización con Al (Me/Al) en sedimentos, suelos y tapetes microbianos	57
2.4.2 Enriquecimientos de los metales traza	70
2.4.3 Reservorios del enriquecimiento de Mo, Cd y Co en las fosas de evaporación	74
2.4.4 Relevancia paleoceanográfica del enriquecimiento de Mo, Cd y Co en la región hipersalina de Guerrero Negro	82
2.5 Conclusiones	83

2.6 Referencias	83
Capítulo 3.0 Enriquecimientos de Mo, ¿Nuevo proxy de paleosalinidad?	89
3.1 Introducción	89
3.2 Área de estudio	90
3.3 Materiales y métodos	92
3.3.1 Recolección de muestras	92
3.3.2 Extracción total de metales traza	92
3.3.3 Determinación de las concentraciones de metales traza	93
3.3.4 Análisis de datos	93
3.3.5 Determinación de la salinidad	93
3.4 Resultados y discusión	94
3.4.1 Enriquecimientos	94
3.4.2 Relación entre los enriquecimientos y la salinidad	95
3.4.3 Relevancia paleoceanográfica de la correlación empírica entre el enriquecimiento de Mo en sedimentos superficiales y la salinidad del agua sobreyacente	99
3.5 Conclusiones	100
3.6 Referencias	101
Capítulo 4.0 Nuevo método para cuantificar molibdeno disuelto total en aguas hipersalinas ($45 \geq S_{\text{‰}} \leq 124$)	105
4.1 Introducción	105
4.2 Área de estudio	107

4.3 Materiales y métodos	108
4.3.1 Recolección y tratamiento de muestras	108
4.3.2 Determinación de salinidad	109
4.3.3 Desarrollo del método de separación del Mo disuelto en aguas hipersalinas	110
4.4 Resultados y discusión	112
4.4.1 Molibdeno disuelto en agua hipersalina	112
4.4.2 Relevancia paleoceanográfica del secuestro de Mo _D por sedimentos anóxicos y tapetes microbianos en agua hipersalina	117
4.5 Conclusiones	118
4.6 Referencias	118
Conclusiones generales	123
Referencias	126

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla		página
1.0	Localización geográfica de los sitios de muestreo de sedimentos superficiales de la Laguna Ojo de Liebre (LOL, sitios E 01 a E 37 y M 01 a M14), de las muestras de suelos (sitios A a R), y de los núcleos sedimentarios en las fosas de evaporación (1 a 6) de la Salina de Guerrero Negro.	16
1.1	Concentraciones promedio (± 1 desviación estándar) de oxihidróxidos de Fe totales ($^{OxHy}Fe_{Tot}$), amorfos ($^{OxHy}Fe_{Am}$) y cristalinos ($^{OxHy}Fe_{Crist}$) de las muestras de suelos, y de sedimentos de la Laguna Ojo de Liebre (LOL) y de las fosas de evaporación 1 a 6 de la salina de Guerrero Negro.	19
1.2	Concentraciones promedio (± 1 desviación estándar) de las fracciones HCl (Me_{HCl}) y HNO ₃ (Me_{HNO_3}) de las muestras superficiales de sedimento de la Laguna Ojo de Liebre (LOL) y de núcleos sedimentarios de las fosas de evaporación 1 a 6 de la salina de Guerrero Negro.	30
1.3	Coefficientes de correlación de Pearson entre los oxihidróxidos de Fe totales ($^{OxHy}Fe_{Tot}$), amorfos ($^{OxHy}Fe_{Am}$), cristalinos ($^{OxHy}Fe_{Crist}$) y Fe reactivo (Fe_{React}) y los metales Fe y Mn en las fracciones HCl y HNO ₃ correspondiente a los núcleos de sedimento de las fosas 1 a 6. Nota: *** $p \leq 0.001$, ** $p \leq 0.01$, * $p \leq 0.05$, NS = no significativo.	31
1.4	Coefficientes de correlación de Pearson para las fracciones de oxihidróxidos de Fe totales ($^{OxHy}Fe_{Tot}$), amorfos ($^{OxHy}Fe_{Am}$) y cristalinos ($^{OxHy}Fe_{Crist}$), el Fe reactivo (Fe_{React}) y los metales traza asociados a las fracciones HCl (Fe_{HCl}) y HNO ₃ (Fe_{HNO_3}) en los núcleos de sedimento de las fosas 1 a 6. Nota: *** $p \leq 0.001$, ** $p \leq 0.01$, * $p \leq 0.05$, NS = no significativo. $n = 18, 18, 24, 18, 17$ y 18 para las fosas 1 a 6, respectivamente.	32
2.0	Promedios (en paréntesis) y/o rangos de las concentraciones de elementos traza en diferentes tipos de rocas de la corteza y en diferentes tipos de suelos de todo el mundo. Tabla tomada de Han (2007).	51
2.1	Promedio (± 1 desviación estándar) de las concentraciones totales de los diferentes metales analizados de las muestras de suelos, sedimentos superficiales de la Laguna Ojo de Liebre (LOL) y en la columna sedimentaria de las fosas de evaporación 1 a 6 de la salina de Guerrero Negro.	59

2.2	Promedio (± 1 desviación estándar) de los factores de enriquecimiento (FE_{Me}) de los diferentes metales analizados en las muestras de suelos, sedimentos superficiales de la Laguna Ojo de Liebre (LOL) y en la columna sedimentaria de las fosas de evaporación 1 a 6 de la salina de Guerrero Negro.	60
2.3	Magnitud de la contribución de los metales disueltos en agua de mar al enriquecimiento de los metales en sedimentos de las fosas de evaporación 1 a 6 de Guerrero Negro, si presentarían comportamiento conservativo.	74
3.0	Comparación entre la salinidad calculada (S_{cal}) y la salinidad observada (S_{obs}) en diferentes ambientes sedimentarios, con y sin tapetes microbianos y estromatolitos. La diferencia en salinidades fue calculada de acuerdo a la ecuación (3.3) mostrada en el texto. A menos que se especifique la fuente, los valores de S fueron medidos directamente en las aguas sobreyacentes de la muestra referida.	98
4.0	Análisis de material certificado de referencia para agua de mar (CASS-5: Nearshore Seawater Reference Material from Halifax Harbour) y para sedimentos marinos (MESS-3: Marine Sediment Reference Material from Beaufort Sea). BkPr Mo_D y BkPr Mo_P , son los blancos de procedimiento del Mo disuelto y particulado, respectivamente. N es el número de muestras de material analizado.	109
4.1	Porcentajes de recuperación del Mo disuelto (Mo_D) en el estándar certificado CASS-3 y muestras de agua hipersalina, utilizando al $BaCl_2$ como agente precipitante del sulfato disuelto ($n = 5$). Nota: *S = 50 ups, **S = 100 ups, ***S = 200 ups. Adición = 20 nM.	112

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		página
1	Esquema conceptual de una zona costera hipersalina.	1
2	Mapa de la zona de estudio. Las áreas de concentración y cristalización está representadas en gris oscuro.	2
3	Microperfiles (y su promedio) de la concentración de oxígeno disuelto en el agua intersticial de la LOL (Miguel Ángel Huerta Díaz, Datos no publicados).	3
4	Distribución paleolatitudinal de depósitos de evaporitas del Pérmico al presente. Esta es una gráfica de área equivalente en donde las gráficas de los datos están limitadas a una ocurrencia por rectángulo que mide 5° de latitud y longitud, por lo que no indica volumen de evaporita. La frecuencia más elevada de evaporitas en el Hemisferio Norte refleja simplemente la gran preponderancia de masas continentales en este hemisferio en el período de tiempo considerado. La gráfica insertada muestra la distribución latitudinal del área de superficie terrestre cubierta por los desiertos del mundo actual y también provee la proporción de cada área continental que está clasificada como árida o semiárida. Figura tomada de Warren (2008).	6
1.0	Localización de los sitios de muestreo de núcleos de sedimento (símbolos rojos), de sedimentos superficiales en Laguna Ojo de Liebre (símbolos azules), y muestras de suelos (símbolos amarillos) en el sistema hipersalino de Guerrero Negro.	14
1.1	Concentraciones de oxihidróxidos de Fe total, amorfo y cristalino ($^{OxHy}Fe_{Tot}$, $^{OxHy}Fe_{Am}$, $^{OxHy}Fe_{Crist}$, respectivamente) en muestras de suelos, sedimentos superficiales de la Laguna Ojo de Liebre (LOL) y sedimentos de las fosas de evaporación 1 a 6 de la salina de Guerrero Negro. Los extremos de cada caja indican los valores máximo y mínimo, el símbolo negro y su barra de error indican la media y la desviación estándar, respectivamente.	20

- 1.2 Comparación de las concentraciones de oxihidróxidos de Fe total, amorfo y cristalino (${}^{\text{OxHy}}\text{Fe}_{\text{Tot}}$, ${}^{\text{OxHy}}\text{Fe}_{\text{Am}}$, ${}^{\text{OxHy}}\text{Fe}_{\text{Crist}}$, respectivamente) en muestras de suelos, sedimentos superficiales de la Laguna Ojo de Liebre (LOL) y núcleos de sedimentos de: fosas de evaporación 1 a 6 de la salina de Guerrero Negro (este trabajo); la fosa de Churince en Cuatro Ciénegas (CC E4 y CC E7), Coahuila (datos no publicados, M.A. Huerta-Díaz); el sitio FOAM frente a la costa de Connecticut y Massachusetts (Krishnaswami et al., 1984; Canfield, 1989); el Océano Pacífico (OP N204 y OP N216) frente a la costa de Baja California (Nava-López, 2002); dos núcleos recolectados en el delta del Río Mississippi (Missi E18 y Missi E19) (Canfield, 1989). Los extremos de cada caja indican los valores máximo y mínimo, el símbolo negro y su barra de error indican la media y la desviación estándar, respectivamente. 21
- 1.3 Distribución vertical de las concentraciones de oxihidróxidos de Fe total, amorfo y cristalino (${}^{\text{OxHy}}\text{Fe}_{\text{Tot}}$, ${}^{\text{OxHy}}\text{Fe}_{\text{Am}}$, ${}^{\text{OxHy}}\text{Fe}_{\text{Crist}}$, respectivamente), en los núcleos de sedimento de las fosas de evaporación 1 a 6 de la salina de Guerrero Negro. La línea horizontal discontinua en las fosas 4, 5 y 6 indica la interfase tapete microbiano-sedimento. 22
- 1.4 Distribución vertical de las concentraciones de las fracciones HCl y HNO_3 de Fe y Mn en los núcleos de sedimento de las fosas de evaporación 1 a 6 de la salina de Guerrero Negro. La línea horizontal discontinua en las fosas 4, 5 y 6 indica la interfase tapete microbiano-sedimento. 26
- 1.5 Distribución vertical de las concentraciones del Fe reactivo ($\text{Fe}_{\text{Reac}} = \text{Fe}_{\text{HCl}} + \text{Fe}_{\text{HNO}_3}$) y del grado de piritización (DOP) en los núcleos de sedimento de las fosas de evaporación 1 a 6 de la salina de Guerrero Negro. La línea horizontal discontinua en las fosas 4, 5 y 6 indica la interfase tapete microbiano-sedimento. 27
- 1.6 Distribución vertical de las concentraciones de Cu, Ni, Zn, Mo, Cd y Co en las fracciones HCl y HNO_3 (Me_{HCl} y Me_{HNO_3}) de la fosa de evaporación 1 de la salina de Guerrero Negro. La línea horizontal discontinua en las fosas 4, 5 y 6 indica la interfase tapete microbiano-sedimento. 33
- 1.7 Distribución vertical de las concentraciones de Cu, Ni, Zn, Mo, Cd y Co en las fracciones HCl y HNO_3 (Me_{HCl} y Me_{HNO_3}) de la fosa de evaporación 2 de la salina de Guerrero Negro. La línea horizontal discontinua en las fosas 4, 5 y 6 indica la interfase tapete microbiano-sedimento. 34

1.8	Distribución vertical de las concentraciones de Cu, Ni, Zn, Mo, Cd y Co en las fracciones HCl y HNO ₃ (Me _{HCl} y Me _{HNO₃}) de la fosa de evaporación 3 de la salina de Guerrero Negro. La línea horizontal discontinua en las fosas 4, 5 y 6 indica la interfase tapete microbiano-sedimento.	35
1.9	Distribución vertical de las concentraciones de Cu, Ni, Zn, Mo, Cd y Co en las fracciones HCl y HNO ₃ (Me _{HCl} y Me _{HNO₃}) de la fosa de evaporación 4 de la salina de Guerrero Negro. La línea horizontal discontinua en las fosas 4, 5 y 6 indica la interfase tapete microbiano-sedimento.	36
1.10	Distribución vertical de las concentraciones de Cu, Ni, Zn, Mo, Cd y Co en las fracciones HCl y HNO ₃ (Me _{HCl} y Me _{HNO₃}) de la fosa de evaporación 5 de la salina de Guerrero Negro. La línea horizontal discontinua en las fosas 4, 5 y 6 indica la interfase tapete microbiano-sedimento.	37
1.11	Distribución vertical de las concentraciones de Cu, Ni, Zn, Mo, Cd y Co en las fracciones HCl y HNO ₃ (Me _{HCl} y Me _{HNO₃}) de la fosa de evaporación 6 de la salina de Guerrero Negro. La línea horizontal discontinua en las fosas 4, 5 y 6 indica la interfase tapete microbiano-sedimento.	38
1.12	Correlación lineal logarítmica entre los valores promedio (\pm una desviación estándar) de la fracción HCl y los de la fracción HNO ₃ de los metales medidos en este estudio, en sedimentos de la Laguna Ojo de Liebre y de las fosas de evaporación de Guerrero Negro, así como en tapetes microbianos, todos combinados. Se muestra el coeficiente de determinación (r^2), número de muestras (n) y significancia de la regresión (p).	39
1.13	Grados de piritización (DOP) promedio versus el grado de piritización de metal traza (DTMP) promedio de Mn, Cu, Co, Ni, Zn, Mo y Cd en los núcleos sedimentarios de las fosas de evaporación de la salina de Guerrero Negro (los valores incluyen sedimentos y tapetes microbianos). Para propósitos comparativos, se presentan los valores promedio de Marismas de Ortigueira (España; Otero y Macías, 2003), Bahía Baffin (Texas), Bahía Atchafalaya - Delta del Mississippi, Green Canyon (Golfo de México), Cuenca Orca (Golfo de México) y Plataforma y pendiente del Golfo de México (Huerta-Díaz y Morse, 1992), Lago Haringvliet (Holanda; Canavan et al., 2007), la costa del Pacífico de Baja California (México; Nava-López y Huerta-Díaz, 2001; Nava-López, 2002), y Fosa 5 (Guerrero Negro, Huerta-Díaz et al., 2011).	41

- 1.14 Grado de piritización promedio ($DOP \pm 1\sigma$) de sedimentos superficiales de la Laguna Ojo de Liebre y de sedimentos y tapetes microbianos de las fosas de la salina de Guerrero Negro comparados con valores reportados de otros ambientes sedimentarios (AS). AS 1-3: sedimentos bajo aguas óxicas del Fiordo y Golfo de San Lawrence, Canadá (Gagnon et al., 1995); AS 4, 5, 8 y 15: sedimentos óxicos de la Bahía de Atchafalaya y sedimentos anóxicos sulfídicos de la Bahía Baffin (Huerta-Díaz y Morse, 1992); AS 6,7,12,13,16,17 y 21: sedimentos óxicos superficiales de Laguna Ojo de Liebre y sedimentos anóxicos sulfídicos de las fosas de evaporación de la salina de Guerrero Negro (este trabajo); AS 9: tapetes microbianos hipersalinos de Guerrero Negro, México (Valdivieso-Ojeda et al., 2014); AS 10, 11, 14, 18: sedimentos de la costa de Connecticut (Berner, 1970); AS 22 y 32: sedimentos óxicos hipersalinos del Lago Solar, Egipto, y sedimentos anóxicos del Lago Cisó (Hartgers et al., 1997); AS 20: sedimentos óxicos del Devónico (Briggs et al., 1991); AS 23: sedimentos anóxicos de la Bahía Authie, Francia (Billon et al., 2001); AS 19, 25, 26, 28, 29, 31, 34 - 37, 39 - 41: arcillas negras del Paleoproterozoico tardío y del Mesoproterozoico temprano, Australia (Shen et al., 2002); AS 24: sedimentos anóxicos sulfídicos del sitio FOAM, Long Island Sound (Canfield et al., 1992); AS 27: sedimentos anóxicos sulfídicos de Offatts Bayou Basin, Texas (Cooper y Morse, 1996); AS 33: sedimentos anóxicos sulfídicos microlaminados de la Cuenca Cariaco, Venezuela (Lyons et al., 2003); y AS 38: arcillas del Jurásico Temprano (Raiswell y Berner, 1985). Las líneas discontinuas marcan los límites propuestos por Raiswell et al. (1988) para diferentes clases de ambientes sedimentarios (CL1 a CL3): óxicos ($DOP < 45\%$), anóxicos ($\geq 45DOP \leq 75\%$), y euxínicos ($DOP > 75\%$), respectivamente. 43
- 2.0 Mapa de las zonas áridas y semiáridas del noroeste de México subdivididas en, árido (rojo), semiárido seco (amarillo), semiárido moderado (café claro), semiárido húmedo (café oscuro), subhúmedo seco (verde claro), subhúmedo húmedo (verde oscuro), húmedo (azul oscuro). Tomado de la dirección en internet de la comisión nacional de zonas áridas (CONAZA, <http://www.campomexicano.gob.mx/Zoas/zonas.html>, 2013). 52
- 2.1 Localización de los sitios de muestreo de los núcleos de sedimento (símbolos rojos) en las fosas de evaporación, de sedimentos superficiales en la Laguna Ojo de Liebre (símbolos azules) y de muestras de suelo (símbolos amarillos) en la zona de muestreo. 55

- 2.2 Perfiles de la razón molar Fe/Al en núcleos de las fosas de evaporación 1 a 6 de la salina de Guerrero Negro. Las líneas verticales discontinuas representan la razón Fe/Al de la corteza terrestre calculada en base a los datos reportados por Li y Schoonmaker (2003). Las líneas discontinuas horizontales en las fosas 4, 5 y 6 representan la interfase tapete-sedimento. Los perfiles de Fe y de Fe/Al, en las fosas 1 y 6 se encuentran sobrepuestos. 62
- 2.3 Perfiles de la razón molar Mn/Al en núcleos de las fosas de evaporación 1 a 6 de la salina de Guerrero Negro. Las líneas verticales discontinuas representan la razón Mn/Al de la corteza terrestre calculada en base a los datos reportados por Li y Schoonmaker (2003). Las líneas discontinuas horizontales en las fosas 4, 5 y 6 representan la interfase tapete-sedimento. Los perfiles de Mn y de Mn/Al, en las fosas 1 y 6 se encuentran sobrepuestos. 63
- 2.4 Perfiles de la razón molar Ni/Al en núcleos de las fosas de evaporación 1 a 6 de la salina de Guerrero Negro. Las líneas verticales discontinuas representan la razón Ni/Al de la corteza terrestre calculada en base a los datos reportados por Li y Schoonmaker (2003). Las líneas discontinuas horizontales en las fosas 4, 5 y 6 representan la interfase tapete-sedimento. 64
- 2.5 Perfiles de la razón molar Cu/Al en núcleos de las fosas de evaporación 1 a 6 de la salina de Guerrero Negro. Las líneas verticales discontinuas representan la razón Cu/Al de la corteza terrestre calculada en base a los datos reportados por Li y Schoonmaker (2003). Las líneas discontinuas horizontales en las fosas 4, 5 y 6 representan la interfase tapete-sedimento. 65
- 2.6 Perfiles de la razón molar Zn/Al en núcleos de las fosas de evaporación 1 a 6 de la salina de Guerrero Negro. Las líneas verticales discontinuas representan la razón Zn/Al de la corteza terrestre calculada en base a los datos reportados por Li y Schoonmaker (2003). Las líneas discontinuas horizontales en las fosas 4, 5 y 6 representan la interfase tapete-sedimento. Los perfiles de Zn y de Zn/Al, en las fosas 1 y 6 se encuentran sobrepuestos. 66
- 2.7 Perfiles de la razón molar Mo/Al en núcleos de las fosas de evaporación 1 a 6 de la salina de Guerrero Negro. Las líneas verticales discontinuas representan la razón Mo/Al de la corteza terrestre calculada en base a los datos reportados por Li y Schoonmaker (2003). Las líneas discontinuas horizontales en las fosas 4, 5 y 6 representan la interfase tapete-sedimento. 67

- 2.8 Perfiles de la razón molar Cd/Al en núcleos de las fosas de evaporación 1 a 6 de la salina de Guerrero Negro. Las líneas verticales discontinuas representan la razón Cd/Al de la corteza terrestre calculada en base a los datos reportados por Li y Schoonmaker (2003). Las líneas discontinuas horizontales en las fosas 4, 5 y 6 representan la interfase tapete-sedimento. 68
- 2.9 Perfiles de la razón molar Co/Al en núcleos de las fosas de evaporación 1 a 6 de la salina de Guerrero Negro. Las líneas verticales discontinuas representan la razón Co/Al de la corteza terrestre calculada en base a los datos reportados por Li y Schoonmaker (2003). Las líneas discontinuas horizontales en las fosas 4, 5 y 6 representan la interfase tapete-sedimento. 69
- 2.10 Factores de enriquecimiento (FE_{Me}) promedio \pm 1 desviación estándar (símbolos cuadrados sus barras de error, respectivamente) calculados en base a las concentraciones promedio de metales traza en rocas sedimentarias arcillosas de la corteza terrestre para muestras de suelos (Suelos), sedimentos de Laguna Ojo de Liebre (LOL) y de las fosas de evaporación 1 a 6. Las cajas corresponden a máximos y mínimos para cada metal analizado. La línea negra horizontal discontinua representa a $FE_{Me} = 1$. Los enriquecimientos de las fosas 4, 5 y 6, incluyen tapetes microbianos y sedimentos. 71
- 2.11 Factores de enriquecimiento ($^{LOL}FE_{Me}$) promedio \pm 1 desviación estándar (símbolos cuadrados y sus barras de error, respectivamente) calculados en base a la razón Me/Al de los sedimentos de Laguna Ojo de Liebre (LOL) para muestras de suelos (Suelos) y de sedimentos de las fosas de evaporación 1 a 6. Las cajas corresponden a máximos y mínimos para cada metal analizado. La línea negra horizontal discontinua representa a $FE_{Me} = 1$. Los enriquecimientos de las fosas 4, 5 y 6, incluyen tapetes microbianos y sedimentos. 72
- 2.12 Diagramas ternarios de porcentajes de contribución al enriquecimientos de metales traza Fe, Mn, Ni Cu y Zn para cada una de las fosas de evaporación estudiadas. Los porcentajes representan los aportes relativos de las diferentes fracciones geoquímicas a los factores de enriquecimiento: HNO_3 ($^{HNO_3}FE_{Me}$), HCl ($^{HCl}FE_{Me}$) y residual ($^{Res}FE_{Me}$). 79

- 2.13 Diagramas ternarios de porcentajes de contribución al enriquecimientos de metales traza Mo, Cd y Co, para cada una de las fosas de evaporación estudiadas. Los porcentajes representan los aportes relativos de las diferentes fracciones geoquímicas a los factores de enriquecimiento: HNO_3 ($^{\text{HNO}_3}\text{FE}_{\text{Me}}$), HCl ($^{\text{HCl}}\text{FE}_{\text{Me}}$) y residual ($^{\text{Res}}\text{FE}_{\text{Me}}$). 80
- 3.0 Sitios de muestreo de sedimento superficial de las fosas de evaporación de la salina (en rojo) y de sedimentos superficial de Laguna Ojo de Liebre (puntos azules). La tabla indica la salinidad (ups) en los diferentes sitios. LOL es acrónimo de Laguna Ojo de Liebre. Los números 1 a 13 indican el número de fosa que corresponde a la salinidad en la tabla (e.g., Fosa 1 = 1). 91
- 3.1 Enriquecimientos de metales traza (FE_{Me}) calculados en base a la razón Me/Al de la corteza terrestre reportada por Li y Schoonmaker (2003) de los metales en este estudio. Los FE_{Me} fueron calculados en muestras de sedimento superficiales de Laguna Ojo de Liebre (LOL) y de las fosas de evaporación (primer centímetro) 1 a 6 de la salina de Guerrero Negro. Para el caso específico del Cd, también se calculó el enriquecimiento en base a la razón Me/Al de los sedimentos de la Laguna Ojo de Liebre (Cd_{LOL}). Nótese la escala logarítmica en el eje de las ordenadas. La línea horizontal continua representa el enriquecimiento promedio de la corteza terrestre = 1. 94
- 3.2 Análisis de regresión lineal (línea continua) entre la salinidad del agua sobreyacente y los enriquecimientos de metales Mo (a), Cd(b), Fe(c), Mn(d), Cu(e), Co(f), Ni(g) y Zn(h), en sedimentos superficiales de la LOL y las fosas de evaporación (primer centímetro de las fosas 1 a 5 de la salina de Guerrero Negro) calculados con base en la razón Me/Al de la corteza terrestre con los datos reportados por Li y Schoonmaker (2003). Las líneas discontinuas representan el 95% de nivel de confianza de la regresión. 97

3.3	<p>Regresión lineal utilizada para calcular la salinidad (S) del agua utilizando el FE_{Mo} de los sedimentos hipersalinos (círculos verdes), los cuales se utilizaron para validar el modelo, tapete microbiano y estromatolitos de Puerto Rico (círculos amarillos cruzados). La línea continua negra es el resultado de la regresión construida con las muestras (círculos rojos) de sedimentos superficiales de Laguna Ojo de Liebre y las fosas de evaporación de la salina. Las líneas rojas discontinuas representan el 95% de nivel de confianza de la regresión. Las líneas rojas continuas representan el intervalo de predicción dentro del cual es probable que se encuentren incluidas futuras observaciones. La salinidad calculada (S_{cal}) con la ecuación utilizando el FE_{Mo}, está representada por los círculos blancos cruzados. Las líneas negras discontinuas verticales representan la diferencia proporcional (en %), entre la salinidad observada (S_{obs}) y la salinidad calculada (S_{cal}).</p>	99
4.0	<p>Sitios de muestreo de agua de las fosas de evaporación de la salina y de Laguna Ojo de Liebre (puntos azules y amarillos). Los números 1 a 13 indican el número de fosa que corresponde a la salinidad en la tabla (e.g., Fosa 1 = 1).</p>	106
4.1	<p>Método para determinar la concentración de Mo disuelto en aguas hipersalinas.</p>	111
4.2	<p>Concentración de Mo disuelto (Mo_D) en función de la salinidad (círculos morados) de muestras de agua de Laguna Ojo de Liebre (LOL) y de las fosas de evaporación 1 a 12 (F1 a F12) de la salina de Guerrero Negro, recolectadas en Abril y Septiembre del 2007 (a, b) y Octubre del 2009 (c). La línea continua representa la concentración esperada del Mo_D si se comportara conservativamente con respecto a la salinidad. Nota: MV = muelle viejo.</p>	113
4.3a	<p>Concentración de Mo particulado (Mo_P) y disuelto (Mo_D) en función de la salinidad de muestras de agua de la Laguna Ojo de Liebre (LOL) y de las fosas de evaporación 1 a 12 (F1 a F12) de la salina de Guerrero Negro, tomadas en Octubre del 2009. Nota: MV = muelle viejo.</p>	115
4.3b	<p>Regresión lineal de la concentración de Mo disuelto (Mo_D) en función del particulado (Mo_P) en muestras de agua de la Laguna Ojo de Liebre (LOL) y de las fosas de evaporación 1 a 12 de la salina de Guerrero Negro, tomadas en Octubre del 2009. NS = no significativo.</p>	115

- 4.4 Factor de enriquecimiento de molibdeno (FE_{Mo}) de los sedimentos de la Laguna Ojo de Liebre (LOL) y de las fosas de evaporación en función de la concentración de Mo disuelto (Mo_D) y de la salinidad de las muestras de agua de la LOL y de las fosas de evaporación 1 a 6 (F1 a F6) de la salina de Guerrero Negro, tomadas en Septiembre del 2007. 116
- 5.0 Modelo conceptual esquemático de todas las posibles vías que pueden producir enriquecimientos de los metales Mo, Cd y Co, en los sedimentos y tapetes microbianos hipersalinos de las fosas de evaporación de Guerrero Negro. La figura no está a escala. Metal disuelto (Me_D), grado de piritización (DOP), grado de piritización de metal traza (DTMP), factor de enriquecimiento del metal (FE_{Me}), oxihidróxidos de Fe total ($^{OxHy}Fe_{Tot}$), porcentaje de contribución al enriquecimiento de la fracción HCl ($^{%HCl}FE_{Me}$), HNO₃ ($^{%HNO3}FE_{Me}$) y residual ($^{%Res}FE_{Me}$). 125

Introducción general

De manera similar a los lagos salinos, las zonas costeras hipersalinas presentan una variedad de características que las hacen sistemas altamente complejos. Estos sistemas incluyen la interacción entre diferentes procesos como son: precipitación pluvial, intemperismo, afluentes de agua subterránea, afluentes de ríos (fluvial), procesos de evaporación (viento y radiación solar), reacciones de precipitación y disolución y por último la actividad biótica (Jones y Deocampo, 2003) tanto en la columna como en el sedimento y a través de la interfase agua-sedimento (Figura 1). Las zonas costeras (incluidas las hipersalinas) aunque pequeñas en área, funcionan como una importante y compleja región donde se presentan transformaciones intensas en los ciclos biogeoquímicos, y son consideradas como regiones dominadas por gradientes horizontales (Buddemeier et al., 2002).

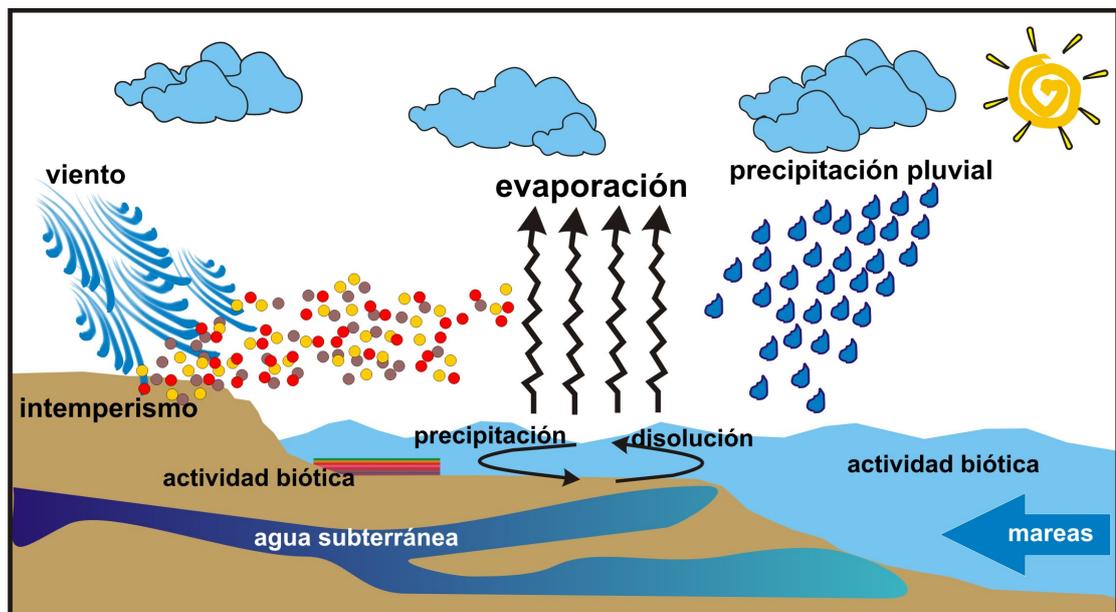


Figura 1. Esquema conceptual de una zona costera hipersalina.

La extensa área de estudio del presente trabajo (Figura 2), se localiza en la porción media occidental de la península de Baja California, México y forma parte del complejo lagunar de Bahía Sebastián Vizcaíno (BSV), el cual está integrado al norte por Laguna Manuela y al sur por Laguna Ojo de Liebre (LOL). Es considerada como uno de los pocos ecosistemas hipersalinos mexicanos protegidos y conservados contra la actividad antropogénica (López-Cortés, 1998). Al sureste de la región se localiza la LOL, la cual presenta características químicas distintivas como la cristalización de los minerales yeso, halita (Phleger y Erwing, 1958; Kinsman, 1966; Phleger, 1969) y polihalita (Holser, 1966). Además, análisis geoquímicos del agua intersticial de sedimentos de la LOL demuestran claramente que son el resultado de una mezcla entre salmueras muy concentradas producidas por evaporación del agua de mar que entra a la laguna, y aguas de origen meteórico (Ortlieb y Pierre, 1981), lo que provoca

que, las reacciones de precipitación predominan por sobre las de disolución, razones por las cuales se considera una laguna costera hipersalina. El oxígeno se llega a difundir hasta los 4 mm dentro de los sedimentos de LOL, por lo que se pueden considerar sedimentos óxicos (Miguel Ángel Huerta Díaz, datos no publicados; Figura 3).

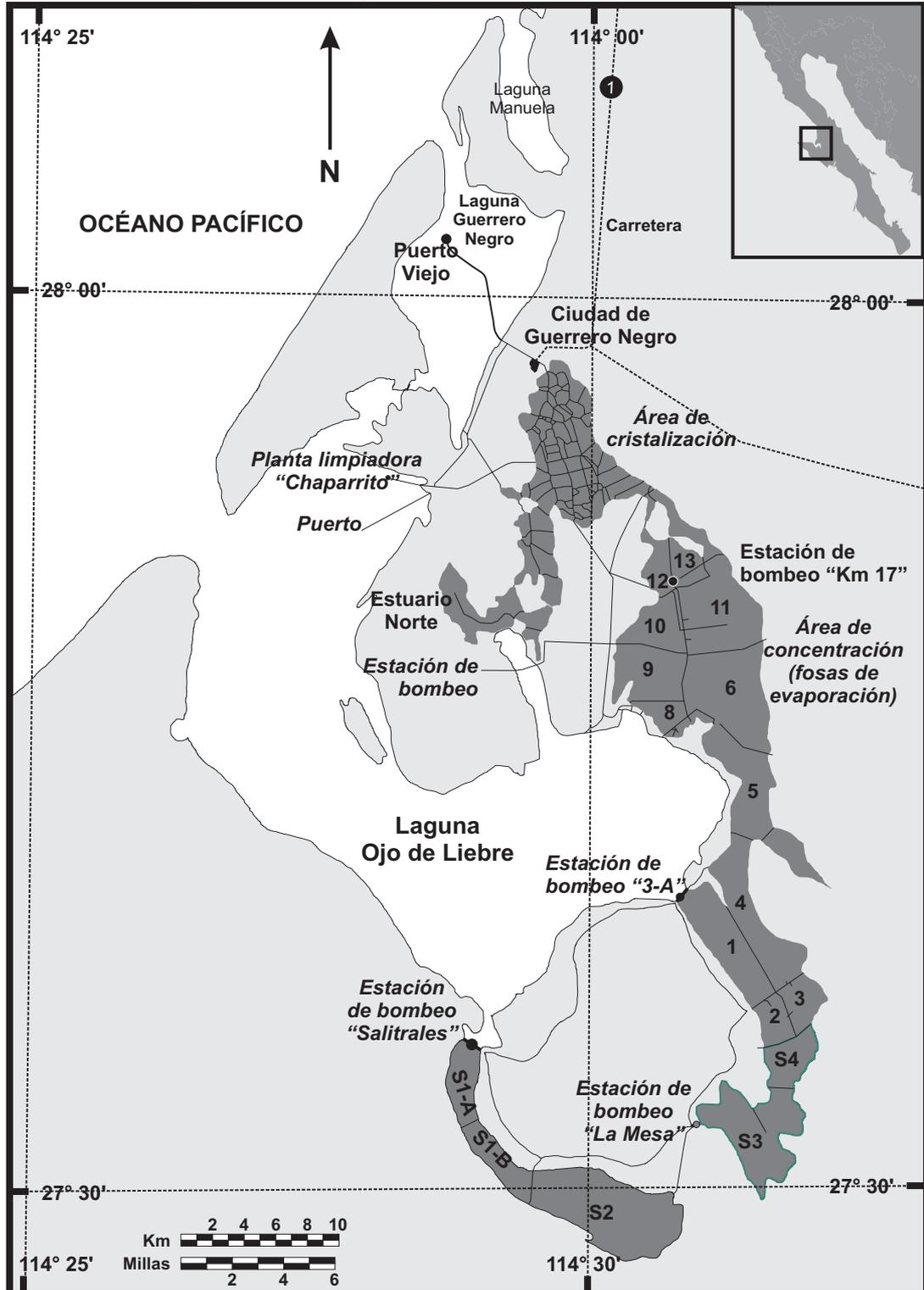


Figura 2. Mapa de la zona de estudio. Las áreas de concentración y cristalización está representadas en gris oscuro.

Durante miles de años la LOL se ha caracterizado por una sedimentación costera suficientemente importante para provocar el avance litoral, pero sin que haya bajado el nivel del mar. Por lo tanto, es posible que los mecanismos observados de la génesis evaporítica en las zonas supralitorales hayan sido los mismos desde hace más de 2,000 años (Ortlieb y Pierre, 1981). Por último, los sedimentos que llegan a la laguna son depositados en buena medida por el transporte sedimentario producido por la Corriente de California, y por la corriente litoral, que viajan en dirección sur a lo largo de la costa occidental de la península de Baja California (Carranza-Edwards et al., 1998).

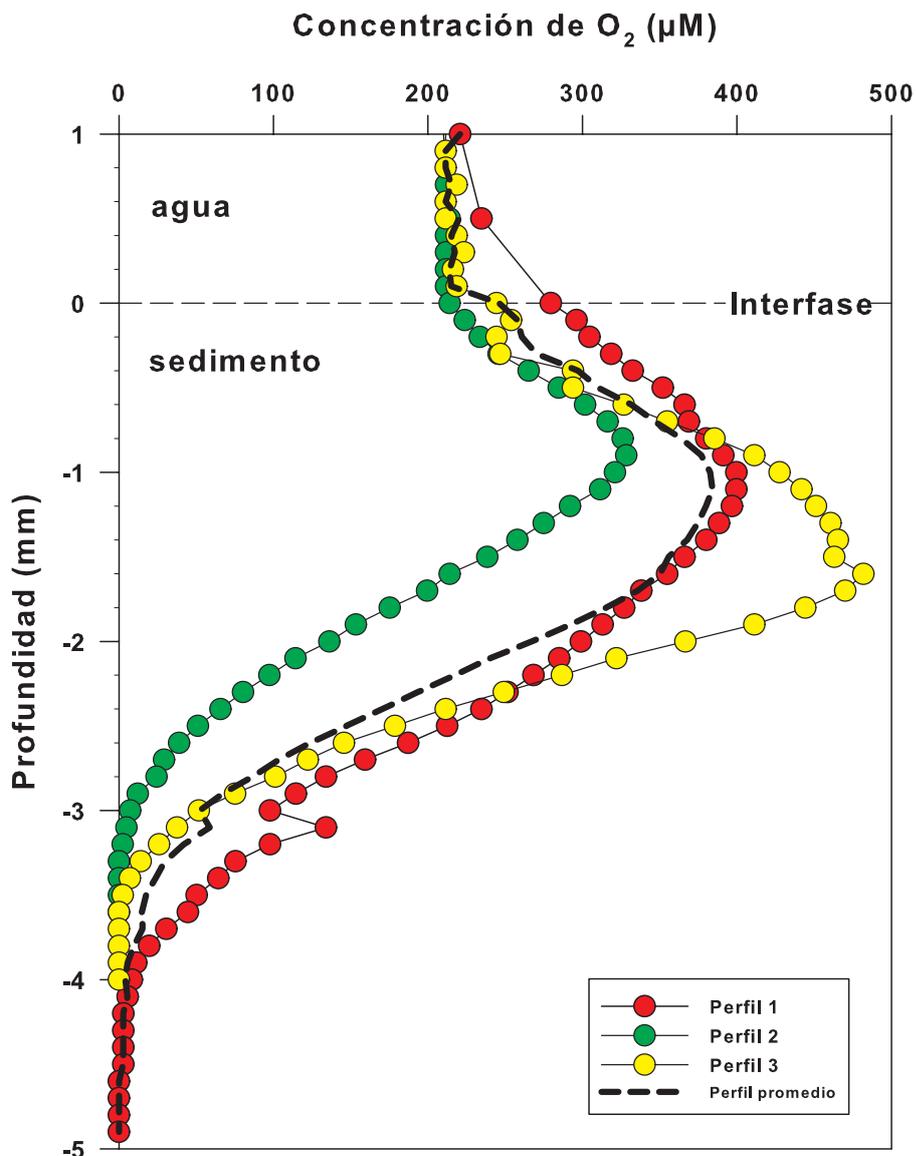


Figura 3. Microperfiles (y su promedio) de la concentración de oxígeno disuelto en el agua intersticial de la LOL (Miguel Ángel Huerta Díaz, Datos no publicados).

Toda la región está caracterizada por la baja precipitación pluvial (15 a 120 mm año⁻¹; Des Marais, 1995), excepto por los incrementos causados por huracanes ocasionales que se presentan en la zona. No hay ríos permanentes y prácticamente no existe vegetación terrestre, por lo que los aportes de metales de origen terrígeno y asociados a materia orgánica terrestre pueden ser considerados como mínimos. Por último, esta zona se encuentra relativamente aislada de aportes antropogénicos importantes de metales traza, debido a que no se encuentra cercana a grandes centros urbanos, excepto por la ciudad de Guerrero Negro cuya población (< 60,000 habitantes) y ubicación no debería ocasionar aportes significativos de metales hacia las fosas de evaporación que son el objeto de este estudio (Figura 2). Adyacente a la LOL se encuentran esta serie de fosas de evaporación (con profundidad del agua de entre uno y dos metros), las cuales fueron construidas por la compañía Exportadora de Sal (ESSA). Esta empresa tiene la concesión de un área aproximada de 764 km² dentro del límite de la reserva natural. Hace casi 60 años se construyeron las fosas de evaporación y los vasos de cristalización de la sal (área en conjunto de aproximadamente 300 km²) las cuales se encuentran emergidas y están separadas por una serie de diques que sirven a su vez de caminos para el mantenimiento de las fosas y la transportación de la sal. La compañía ESSA aprovecha la presencia casi permanente del viento (~18 km h⁻¹ en promedio anual; Des Marais, 1995) para mantener mezclada la columna de agua e incrementar la extracción de sal a partir de la evaporación del agua de mar. El proceso de obtención de la sal comienza bombeando agua de la LOL (salinidad, S = 44 a 47) mediante una estación de bombeo (3-A; Figura 2), hacia la fosa de evaporación 1. Es a través de una serie de compuertas en los diques de las fosas que, eventualmente, el agua de la fosa de evaporación 1 pasa a la fosa de vaporación 2 (S = 87), y así de manera sucesiva hasta llegar a la fosa de evaporación 13 (S ≥ 250). El proceso anterior genera un gradiente de salinidad conforme aumenta el número de fosa, de manera análoga al gradiente que se forma en un estuario invertido. Al final del área de las fosas de evaporación, una segunda estación de bombeo (Km 17; Figura 2) lleva el agua de la fosa de evaporación 13 hacia los vasos de cristalización, lugar en donde finalmente precipita el cloruro de sodio.

En la interfase agua-sedimento de algunas de las fosas de evaporación, principalmente en las fosas 4, 5 y 6, se forman tapetes microbianos, los cuales han sido calificados como unos de los mejor desarrollados y estructuralmente coherentes (Des Marais, 1995), de los actualmente existentes en ambientes hipersalinos. Los tapetes están presentes todo el año debido a las características de salinidad y ausencia de pastoreadores en la zona, y se ha reportado que poseen un tiempo de formación de aproximadamente tres meses (López-Cortés, 1998). La concentración de sales es tan elevada en las fosas de evaporación que, a partir de la fosa de evaporación 6, precipita el mineral yeso (CaSO₄ • 2H₂O). Es en los espacios intersticiales del yeso donde crece otro tipo de tapete microbiano relativamente poco estudiado debido a la complejidad de la

matriz que lo envuelve. También existen tapetes microbianos en el fondo de las fosas de evaporación de los salitrales (S1-A, S1-B y S2; Figura 2), las cuales son un vestigio de una posible expansión de la zona de producción de sal de la ESSA. Además de las características anteriores, las razones de depositación sedimentaria entre las diferentes fosas son, en general, muy semejantes (0.40 a 0.50 cm año^{-1} ; Des Marais et al., 1992), lo que simplifica la magnitud del enterramiento de metales traza (Helz et al., 1985a, 2000; Adelson, 1997; Adelson et al., 2001). Dado que las fosas de evaporación fueron construidas sobre terreno de textura relativamente similar, el tamaño de grano generalmente es bastante homogéneo, excepto en aquellas fosas en donde procesos diagenéticos promueven la precipitación de sulfatos y carbonatos. Finalmente, es conveniente mencionar que prácticamente todas las fosas contienen sedimentos anóxicos en la interfase agua-sedimento o muy cerca de ella, característica que disminuye las perturbaciones de los sedimentos por organismos bentónicos a través de procesos de bioturbación y bioirrigación.

Estudios realizados por Des Marais et al. (1992) muestran que las aguas de cada fosa presentan tendencias químicas distintivas de salinidad, carbono inorgánico disuelto (CID), pH, carbono orgánico disuelto (COD) y tasas de producción de oxígeno (O_2). De manera similar al agua sobreyacente, los sedimentos de cada fosa de evaporación presentan características geoquímicas distintivas, en donde los procesos de fotoautotrofia y de degradación de materia orgánica aparentemente juegan un papel importante en la diagénesis sedimentaria. Estas reacciones tienen una profunda influencia en la composición química de los sedimentos y posiblemente también en la composición química de la columna de agua sobreyacente. Las características anteriores permiten establecer que, en ausencia de aportes fluviales, pluviales y antropogénicos importantes y con procesos de enterramiento semejantes, son esencialmente los procesos diagenéticos, evaporíticos y eólicos los que determinan la distribución y acumulación de los metales traza en la zona.

Es importante señalar que si bien en la actualidad el área ocupada por zonas de evaporación en la superficie terrestre es relativamente baja (15%), en el pasado geológico de la Tierra (Figura 4), especialmente durante el Pérmico (hace aproximadamente 250 a 300 millones de años) estas áreas fueron substancialmente más abundantes (Warren, 2008), con frecuencias (corregidas por área) que en algunas latitudes (e.g., 30° N) llegaron a ser hasta cinco veces las actuales (75% de área de cobertura en el Pérmico; Warren, 2010). Los datos anteriores sugieren que, si bien en la actualidad los procesos biogeoquímicos que ocurren en estas zonas de evaporación no representan un impacto significativo en los ciclos de los elementos a escala global, durante el pasado geológico de la Tierra pudieron jugar un papel más importante, influyendo en la química del océano y en los ciclos biogeoquímicos de los elementos.

Estudios previos sugieren que Guerrero Negro se comporta como una zona de acumulación neta de carbono orgánico (C_{org}), con razones molares carbono-orgánico/fósforo-orgánico = $(C/P)_{org}$ que pueden ser mayores de 1×10^6 (Reimer, 2011). Estas razones que representan entre 250 a 2,500 veces las razones molares reportadas para sedimentos marinos normales (400 a 4,000; Ramirez y Rose 1992; Van Capellen e Ingall, 1994), sugieren que este tipo de sedimentos actúan como una trampa de C_{org} , característica que podría tener implicaciones paleoceanográficas importantes. Se ha reportado también que en las fosas de evaporación de Guerrero Negro existe limitación en la formación de pirita autigénica ocasionada por la falta de Fe reactivo (Huerta-Díaz et al., 2011), proceso raramente identificado en sedimentos marinos de estas latitudes.

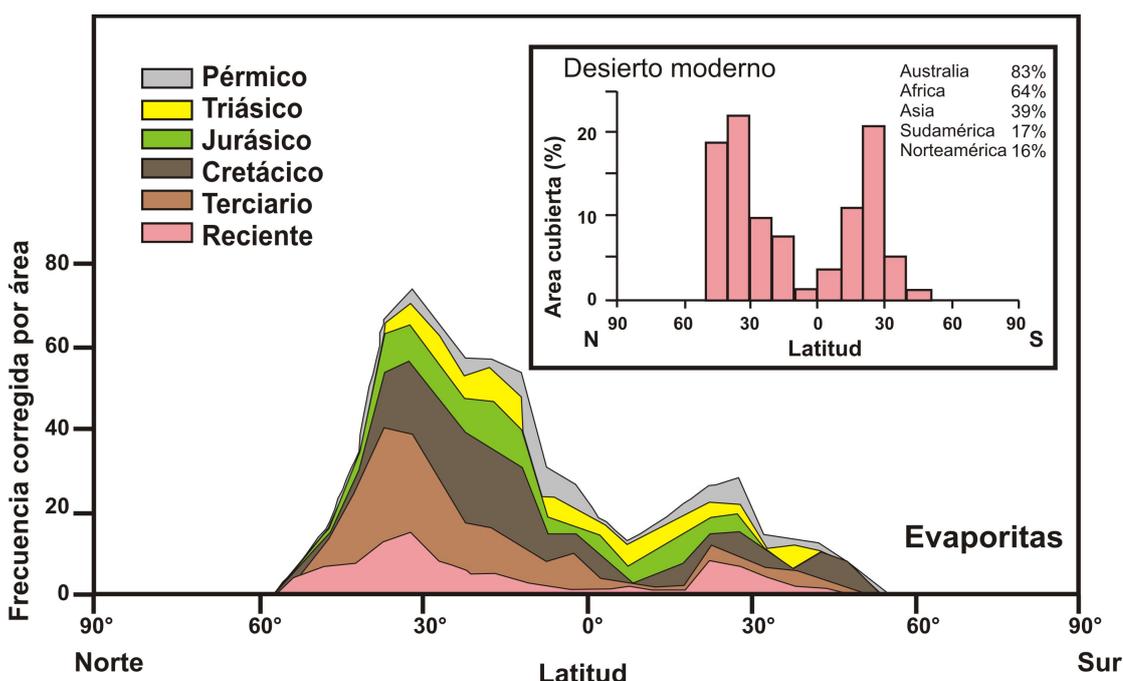


Figura 4. Distribución paleolatitudinal de depósitos de evaporitas del Pérmico al presente. Esta es una gráfica de área equivalente en donde las gráficas de los datos están limitadas a una ocurrencia por rectángulo que mide 5° de latitud y longitud, por lo que no indica volumen de evaporita. La frecuencia más elevada de evaporitas en el Hemisferio Norte refleja simplemente la gran preponderancia de masas continentales en este hemisferio en el período de tiempo considerado. La gráfica insertada muestra la distribución latitudinal del área de superficie terrestre cubierta por los desiertos del mundo actual y también provee la proporción de cada área continental que está clasificada como árida o semiárida. Figura tomada de Warren (2008).

Por último, recientemente se han presentado evidencia de enriquecimientos elevados de Mo (factor de enriquecimiento, $FE_{Mo} = 297 \pm 135$; Valdivieso-Ojeda et al., 2014) en tapetes microbianos de la fosa de evaporación 5 (Figura 2); y de Cd ($FE_{Cd} = 57 \pm 39$) y Co ($FE_{Co} = 5.5 \pm 4.0$) en tapetes microbianos de las fosas de evaporación 4 y 5 de la salina de Guerrero Negro (Huerta-Díaz et al., 2012). Sin embargo, queda por investigar si estos enriquecimientos se extienden a sedimentos de la LOL, a todas las fosas de evaporación y a lo largo de toda la columna de sedimento. Asimismo, es importante investigar el origen de los enriquecimientos, ya sea

como producto de la simple evaporación del agua de mar, como consecuencia de la bioacumulación por microorganismos en los sedimentos (e.g., tapetes microbianos), o si representan una combinación de las dos posibilidades anteriores. Una de las posibles aplicaciones de los enriquecimientos de Mo en los sedimentos de las fosas de evaporación de la salina, es la que Valdivieso-Ojeda (2009) reportó como una correlación semilogarítmica entre el FE_{Mo} y la salinidad ($r^2 = 0.873$, $p < 0.001$, $n = 14$), con la siguiente ecuación semilogarítmica resultante:

$$\log(FE_{Mo}) = (0.048 \pm 0.003)S - (2.708 \pm 0.297) \quad (1)$$

En donde la pendiente es 0.048 ± 0.003 , S es la salinidad, y -2.708 ± 0.297 es el intercepto en el eje de las ordenadas. Sin embargo, como se verá en el capítulo 3, la ecuación (1) fue corregida utilizando solamente los valores de FE_{Mo} de la parte óxica del sedimento (primer centímetro) de las fosas de evaporación y de sedimentos de la LOL (excluyendo a los tapetes microbianos).

En resumen, nuestra zona de estudio de Guerrero Negro y su salina, se presentan características muy particulares: (1) elevada acumulación (y probable preservación) de C_{org} en los sedimentos, (2) condiciones de limitación de Fe reactivo para la formación de sulfuros de Fe autigénicos, (3) enriquecimiento natural de metales traza en tapetes microbianos, (4) ausencia de aportes fluviales, pluviales y antropogénicos importantes, y (5) procesos de enterramiento semejantes en la mayor parte de las fosas de evaporación, lo que implica que son los procesos diagenéticos, evaporíticos y eólicos los que esencialmente determinarán la distribución y acumulación de los metales traza en la zona.

En los siguientes capítulos de este estudio se describen los descubrimientos y avances en la comprensión de la dinámica de los metales traza en el sistema hipersalino de Guerrero Negro, Baja California Sur. En el Capítulo 1 se discute la limitación en la formación de minerales autigénicos de Fe (y metales traza asociados), como los son los oxihidróxidos de Fe totales, amorfos y cristalinos, debido a la disponibilidad de Fe reactivo en la región. Lo anterior nos presenta la oportunidad única de estudiar la asociación de los metales traza al mineral pirita en un ambiente marino costero con abundante materia orgánica (0.44 a 10 mmol g^{-1} de carbono orgánico, C_{org} ; Huerta-Díaz et al., 2011), sulfato disuelto en exceso ($2.7 \text{ g de SO}_4^{2-} \text{ kg}^{-1}$ a $S = 35$ ups, con la salinidad de las fosas entre $47 > S < 350$ ups), con altas tasas de reducción de sulfato (hasta $34 \text{ } \mu\text{M min}^{-1}$ en tapetes microbianos; Canfield y Des Marais, 1993), las cuales promueven cantidades elevadas de H_2S (hasta $250 \text{ } \mu\text{M}$ en tapetes microbianos; Jørgensen y Des Marais, 1986), y formación de minerales autigénicos de sulfuros de Fe limitada por la baja disponibilidad de Fe reactivo ($19 \pm 10 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$; Huerta-Díaz et al., 2011). En el capítulo 2, se discuten las razones por las cuales los metales Mo, Cd y Co, se encuentran enriquecidos con respecto a la razón molar Me/Al de la corteza terrestre, tanto en tapetes

microbianos como en sedimentos y suelos del sistema hipersalino de Guerrero Negro. Los datos obtenidos indican que la salina estaría actuando como una trampa para Mo, Cd y Co. Por otro lado, los metales Fe, Mn, Ni, Cu y Zn no presentan enriquecimientos sustanciales en todo el sistema hipersalino (sedimentos de fosas, sedimentos de la LOL y tapetes microbianos). Además, los suelos circundantes mostraron factores de enriquecimiento del metal (FE_{Me}) similares a los de los sedimentos superficiales de la LOL y los de los sedimentos de las fosas de evaporación. Este comportamiento es debido posiblemente a la similitud en las tasas de depositación y a la influencia de los metales presentes en los suelos por su cercanía con los sedimentos de la LOL y de las fosas de evaporación. En el capítulo 3 se discute el desarrollo de una ecuación que permite calcular la salinidad de antiguas zonas hipersalinas, aprovechando la relación empírica entre el FE_{Mo} de muestras de sedimentos superficiales óxicos de la Laguna Ojo de Liebre y de las fosas de evaporación y la salinidad del agua sobreyacente. Por último, en el capítulo 4 se tratará de demostrar que la concentración de Mo disuelto cambia conforme cambia el número de fosa, a la par de la salinidad, para lo cual fue necesario desarrollar un método para medir Mo disuelto en el agua hipersalina de las fosas.

Referencias

Adelson J.M. (1997) The evaluation of geochemical indicators of anoxia in Chesapeake Bay. Ph.D. Dissertation, University of Maryland, College Park MD, 214 pp.

Adelson J.M., Helz G.R. y Miller C.V. (2001) Reconstructing the rise of recent coastal anoxia; molybdenum in Chesapeake Bay sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 65(2): 237-252.

Buddemeier R.W., Smith S.V., Swaney S.V., Crossland C.J. (2002) The role of the coastal ocean in the disturbed and undisturbed nutrient and carbon cycles. LOICZ reports and studies No.24. The Netherlands, 83p.

Canfield D.E., Des Marais D.J. (1993) Biogeochemical cycles of carbon, sulfur and free oxygen in a microbial mat. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 57: 3971-3984.

Carranza-Edwards, A., Gutiérrez-Estrada M. y Rodríguez-Torres R. (1975) Unidades morfotectónicas continentales de las costas mexicanas. *An. Centro Cienc. del Mar y Limnol., Univ. Nal. Autón. México*, 2(1): 81-88.

Des Marais D.J. (1995) The Biogeochemistry of hypersaline microbial mats. In: *Advances in Microbial Ecology*, Volume 14, editado por J. Gwynfryn Jones. Plenum Press, New York, 251-274.

Des Marais D.J., D'Amilio E., Farmer J.D., Jørgensen B.B., Palmisano A.C. y Pierson B.K. (1992) Case study of a modern microbial mat-building community: the submerged cyanobacterial mats of Guerrero Negro, Baja

California Sur, Mexico. En: W.J. Schopf and C. Klein, Eds. *The Proterozoic Biosphere: a multidisciplinary study*. Cambridge University Press, New York. 325-334.

Helz G.R., Setlock G.H., Cantillo A.Y. y Moore W.S. (1985a) Processes controlling the regional distribution of Pb-210, Ra-226, and anthropogenic zinc in estuarine sediments. *Earth Planet. Sci. Lett.* 76: 23-34.

Helz G.R., Adelson J.A., Miller C.V., Cornwell J.C., Hill J.M., Horan M., Walker R.J. (2000) Osmium isotopes demonstrate distal transport of contaminated sediments in Chesapeake Bay. *Environ. Sci. Technol.* 34: 2528-2534.

Holser W.T. (1966) Diagenetic polyhalite in recent salt from Baja California. *Am. Mineralogist.* 51: 99-109.

Huerta-Díaz M.A., Delgadillo-Hinojosa F., Otero X.L., Hernández-Ayón J.M., Segovia-Zavala J.A., 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, México. *Aquat. Geochem.* 17: 603-628.

Huerta-Díaz M.A., Degadillo-Hinojosa F., Siqueiros-Valencia A., Valdivieso-Ojeda J.A., Reimer J.J., Segovia-Zavala A. (2012) Millimeter-scale resolution of trace metal distributions in microbial mats from a hypersaline environment in Baja California, Mexico. *Geobiology.* 10:531-547.

Jones B.F. y Deocampo D.M. (2003) Geochemistry of Saline Lakes. In: *Surface and ground water, weathering, and soils*. Vol 5, Primera edición. *Treatise on Geochemistry*, Holland H.D. y Turekian K.K., Directores ejecutivos, pp. 393- 424.

Jørgensen B.B., Des Marais D.J. (1986a) Competition for sulfide among colorless and purple sulfur bacteria in cyanobacterial mats. *FEMS Microbiology Ecology* 38: 179-186.

Kinsman D.J. (1966) Gypsum and anhydrite of recent age. Trucial Coast, Persian Gulf in J.L. Rau (editores). *Proc. Second Salt Symposium*. Northern Ohio. *Geol. Soc.* 1 : 302-326.

López-Cortés A. (1998) Ecología y biotecnología de las comunidades microbianas. *Ciencia y desarrollo.* 139: 11-17.

Ortlieb L. y Pierre C. (1981) Génesis evaporítica en tres áreas supralitorales de Baja California: contextos sedimentarios y procesos actuales. *Univ. Nal. Autónoma. México. Inst. Geología. Revista.* 5(1): 94-116.

Phleger F.B. (1969) A modern evaporite deposit in Mexico: *Am. Assoc. Petroleum Geologist Bull.* 53 : 824- 829.

Phleger F.B. y Ewing G.C. (1958) Sedimentology and oceanography of coastal lagoons in Baja California, Mexico. *Geol. Soc. Amer. Bull.* 73 : 145-182.

Ramirez A.J. y Rose A.W. (1992) Analytical geochemistry of organic phosphorus and its correlation with organic carbon in marine and fluvial sediments and soils. *Am. J. Sci.* 292: 421-454.

Reimer J.J. (2011) Especiación del fósforo, carbono orgánico, y limitación de hierro reactivo en los sedimentos hipersalinos de Guerrero Negro, Baja California Sur, México. Tesis doctoral en oceanografía costera. Universidad Autónoma de Baja California. Facultad de Ciencias Marinas. Instituto de Investigaciones Oceanológicas.

Valdivieso-Ojeda J.A. (2009) Distribución de metales traza selectos en tapetes microbianos y estromatolitos de diferentes ambientes y edades. Tesis de maestría en oceanografía costera. Universidad Autónoma de Baja California. Facultad de Ciencias Marinas. Instituto de Investigaciones Oceanológicas.

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. *Chemical Geology* 363: 341-354.

Van Cappellen P. y Ingall E.D. (1994) Benthic phosphorus regeneration, net primary production, and ocean anoxia: A model of the coupled marine biogeochemical cycles of carbon and phosphorus. *Paleoceanogr.* 9: 677-692.

Wang D., Aller R.C., Sañudo-Wilhelmy S.A. (2009) A new method for the quantification of different redox-species of molybdenum (V and VI) in seawater. *Mar. Chem.* 113: 250-256.

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

Capítulo 1.0 Geoquímica de metales traza en un sistema marino costero hipersalino, limitado por la disponibilidad de Fe reactivo

1.1 Introducción

Los metales Fe y Mn son de los elementos más abundantes en la corteza terrestre (4.17% y 0.077%, respectivamente; Li y Schoonmaker, 2003) y pueden controlar la conducta química de algunos metales traza en sedimentos marinos debido a su abundancia y actividad diagenética. Los óxidos de Mn y los oxihidróxidos de Fe tienen una alta capacidad de adsorción y una gran área superficial: $260 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para el Mn (Schulz y Zobel, 2006) y desde 5.4 a $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para la hematita y Fe(III) amorfo, respectivamente (Roden y Zachara, 1996). Adicionalmente, ambos metales presentan dos estados de oxidación en ambientes naturales (Glasby, 1984) y tienen la capacidad de migrar bajo la influencia de gradientes redox. Sin embargo, la cinética de disolución reductiva del Mn es más rápida que la del Fe, lo que hace al manganeso más móvil y, por lo tanto, que migre más fácilmente de la zona reducida del sedimento. La distribución de los metales traza en las principales fracciones geoquímicas (e.g., minerales autigénicos de Fe y Mn) determinará si estos elementos serán preservados en los sedimentos o si, eventualmente, pueden ser liberados hacia la columna de agua. En sedimentos de ambientes marinos anóxicos, ricos en materia orgánica (MO), el principal mineral autigénico de Fe es la piritita (FeS_2 ; Berner, 1970). En sedimentos de agua dulce y salobre en los cuales hay poco SO_4^{2-} disuelto debido a su baja salinidad (S), el sulfato se encuentra reducido en su totalidad cercano a la interfase agua-sedimento. Debido a la característica anterior no se produce el suficiente H_2S para titular al Fe reducido disuelto por lo que, una vez que el sulfato es agotado y el H_2S remanente es precipitado en forma de minerales de sulfuros de Fe, la concentración de Fe disuelto puede incrementarse hasta alcanzar la saturación de la vivianita ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) o de la siderita (FeCO_3). Para el caso del Mn y bajo condiciones anóxicas, este elemento es reducido de Mn(IV) a Mn(II), aunque la reducción biológica es posible en sitios empobrecidos o ausentes de sulfato (Burdige y Nealson, 1986; Myers y Nealson, 1988). En ambientes reducidos de agua dulce el Mn disuelto (Mn^{2+}) puede alcanzar concentraciones elevadas y generalmente excede la saturación con respecto a varios minerales de Mn reducidos, por lo que nuevas fases minerales autigénicas pueden precipitar. La forma más común es la rodocrosita (MnCO_3) y, raramente, la alabandita (MnS) y la redingita [$(\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$; Schaaning et al., 1988; Schulz y Zabel, 2006].

Berner (1970) postuló que los factores que promueven, o pueden limitar, la formación de piritita autigénica en sedimentos marinos son: abundante MO lábil (promotora de gradientes redox), presencia de cantidades suficientes de minerales de Fe lábil (e.g., oxihidróxidos de Fe), abundante sulfato disuelto y suficiente H_2S producto de la reducción bacteriana del sulfato, para convertir el Fe reactivo (i.e., el extraído con HCl y HNO_3) a piritita. Estudios previos acerca de los procesos de formación de

pirita autigénica y su influencia en la concentración de metales traza en ambientes sedimentarios marinos reducidos, con abundante MO, con suficiente minerales de Fe lábil y sulfato disuelto, han demostrado que el grado de piritización de los metales traza (DTMP por sus siglas en inglés) generalmente se incrementa conforme aumenta el grado de piritización (DOP por sus siglas en inglés) de los sedimentos (Huerta-Díaz y Morse, 1992). De acuerdo a estos autores, los elementos As, Hg y Mo presentan una transferencia casi completa al mineral pirita (DTMP cercano al 100% incluso a valores bajos de DOP). Otros metales como el Co, Mn, Cu y Ni presentan una mediana afinidad por la pirita (DTMP es directamente proporcional al DOP), mientras que los metales Cr, Zn, Pb y Cd presentan una afinidad baja por este mineral (DTMP \leq 20%; Huerta-Díaz y Morse, 1992).

En general, los sedimentos marinos anóxicos (euxínicos) modernos, no presentan deficiencia en los factores que promueven la formación de pirita autigénica (Berner, 1970), en especial si se trata de sedimentos marinos cercanos a las costas. Sin embargo, existen ambientes sedimentarios costeros modernos en los cuales sí se presenta una limitación en la formación de pirita autigénica debido a la baja disponibilidad de Fe lábil (e.g., oxihidróxidos de Fe). Tal es el caso de los tapetes microbianos y sedimentos del sistema hipersalino de la salina de Guerrero Negro (GN), específicamente en la fosa de evaporación 5 (Figura 1.0). En esta zona, ubicada en la región central de la península de la Baja California (México), la Compañía Exportadora de Sal (ESSA) construyó una serie de estructuras en forma de fosas para extraer sal (NaCl) a partir de la evaporación del agua de mar (Figura 1.0). Huerta-Díaz et al. (2011) encontraron en este sitio concentraciones de Fe reactivo (i.e., el extraído con HCl y HNO₃) muy bajas ($19 \pm 10 \mu\text{mol g}^{-1}$) en relación a las de otros ambientes sedimentarios, ligeros empobrecimientos de Fe total (factor de enriquecimiento, $FE_{Fe} < 1$), valores intermedios de DOP (12-50%) y grados de sulfidización (DOS por sus siglas en inglés) \sim 100%. Sin embargo, queda por establecer si la limitación por Fe reactivo es una característica única de los tapetes microbianos (y sedimentos subyacentes) presentes en la fosa 5, o si se extiende a toda la zona comprendida por las fosas de evaporación y los sedimentos de la Laguna Ojo de Liebre (Figura 1.0). Esta zona nos presenta la oportunidad única de estudiar la asociación de los metales traza al mineral pirita (DTMP) en un ambiente marino costero con las características particulares de GN: (1) abundante MO (0.44 a 10 mmol g^{-1} de carbono orgánico, C_{org} ; Huerta-Díaz et al., 2011), (2) sulfato disuelto en exceso ($2.7 \text{ g de SO}_4^{2-} \text{ kg}^{-1}$ a $S = 35 \text{ ups}$, con la salinidad de las fosas en el rango $47 > S < 350 \text{ ups}$), (3) altas tasas de reducción de sulfato (hasta $34 \mu\text{M min}^{-1}$ en tapetes microbianos; Canfield y Des Marais, 1993), las cuales promueven (4) cantidades elevadas de H₂S (hasta $250 \mu\text{M}$ en tapetes microbianos; Jørgensen y Des Marais, 1986), y (5) formación de minerales autigénicos de sulfuros de Fe limitados por la baja disponibilidad de Fe reactivo ($19 \pm 10 \mu\text{mol g}^{-1}$, Fe extraído con HCl como oxihidróxidos de Fe, y Fe extraído con HNO₃ como la pirita; Huerta-Díaz et al., 2011). Es importante destacar que la

región de GN se encuentra rodeada por suelos áridos y semiáridos los cuales, debido a su cercanía con la Laguna Ojo de Liebre (LOL) y a las fosas de evaporación, se considera que potencialmente podrían contribuir con cantidades importantes de metales traza a los sedimentos de la LOL y de las fosas de evaporación, aunque aún no existe información sobre la concentración de metales en estos suelos. Aunado a lo anterior, tampoco existe información acerca de las concentraciones de Fe lábil (i.e. oxihidróxidos de Fe) que puedan contener los suelos circundantes a la salina de GN.

Con base en las características anteriores, se esperaría que los suelos circundantes a las fosas de evaporación y los sedimentos de las fosas de evaporación de GN y de la LOL muestren una deficiencia (baja concentración) de Fe reactivo, específicamente en oxihidróxidos de Fe. Esperaríamos entonces que la limitación en la producción de minerales autigénicos de sulfuros de Fe (e.g., pirita) estuviera presente no solamente en los tapetes microbianos y sedimentos de la fosa 5, sino que también en los sedimentos de las fosas de evaporación y de la Laguna Ojo de Liebre. Debido a que la producción de pirita en esta zona se encontraría limitada por la disponibilidad de Fe lábil, el DOP y el DTMP estarían confinados a valores significativamente menores a los medidos en otros ambientes marinos, incluso en sedimentos anóxicos-sulfídicos (aquellos con concentraciones $H_2S > 1 \mu M$; Canfield y Thamdrup, 2009) presentes en varias de las fosas de evaporación de la salina de GN.

1.2 Área de estudio

En la porción media occidental de la península de Baja California, al noroeste de México, se localiza uno de los sistemas hipersalinos más grandes del mundo (Figura 1.0). Este sistema se encuentra rodeado por suelos áridos y semiáridos y por la laguna costera hipersalina Laguna Ojo de Liebre (Figura 1.0), en la cual precipita yeso, halita (Phleger y Erwing, 1958; Kinsman, 1966; Phleger, 1969) y polihalita (Holser, 1966). La región presenta baja precipitación pluvial (15 a 120 mm año⁻¹; Des Marais, 1995), alto grado de evaporación (1700 mm año⁻¹; Datos de ESSA, 1980) y una constante incidencia del viento (18 km h⁻¹; Des Marais, 1995) durante todo el año. Es así como a través de una serie de fosas de evaporación (las cuales no exceden el metro y medio de profundidad), agua de la LOL es bombeada en la estación 3-A hacia la fosa 1 (Figura 1.0). Eventualmente, a través de una serie de compuertas en los diques que separan a las fosas, el agua de la fosa 1 pasa a la fosa 2, y así de sucesivamente hasta llegar a la fosa de evaporación 13 ($S > 310$; Figura 1.0). Una segunda estación de bombeo (km 17), al final del área de evaporación, lleva el agua de la fosa 13 hacia el área de cristalización, área en donde precipita el cloruro de sodio (Figura 1.0). Debido a sus características de salinidad y ausencia de depredadores, en la interfase agua-sedimento de algunas de las fosas de evaporación (4, 5 y 6) se establecieron comunidades macroscópicas (entre 5 y 7 cm de grosor), laminadas y coherentes (Pinckney y Paerl, 1997) de microorganismos

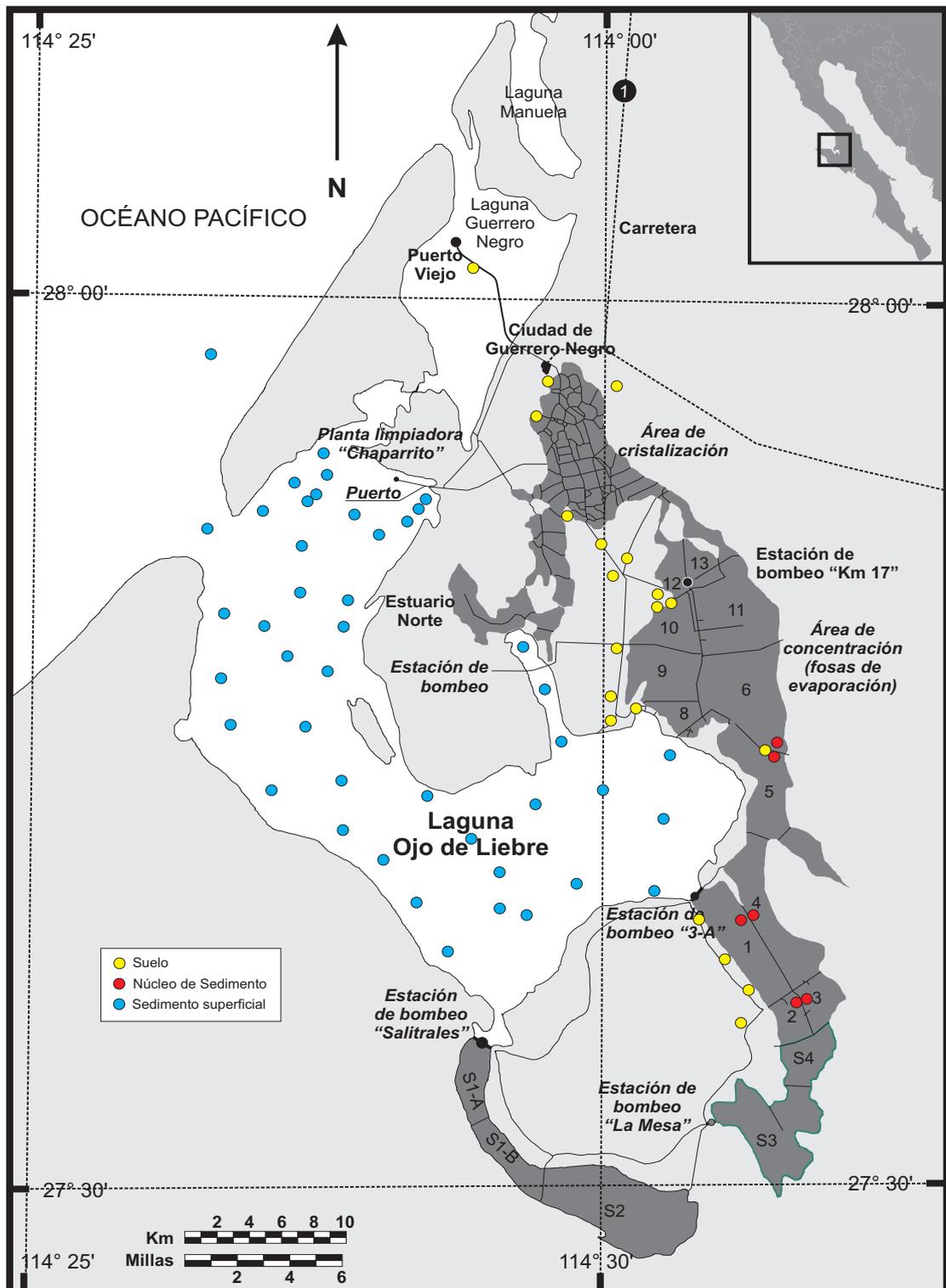


Figura 1.0 Localización de los sitios de muestreo de núcleos de sedimento (símbolos rojos), de sedimentos superficiales en Laguna Ojo de Liebre (símbolos azules), y muestras de suelos (símbolos amarillos) en el sistema hipersalino de Guerrero Negro.

denominadas tapetes microbianos, las cuales están presentes todo el año (López-Cortés, 1998). Las fosas de evaporación se encuentran aisladas del

poblado de GN (~28 km), por lo que los aportes de metales de origen antropogénico hacia la salina se pueden considerar como mínimos (Figura 1.0). Adicionalmente, no hay ríos permanentes en la región y existe poca vegetación terrestre (principalmente plantas halófilas y matorral xerófilo; Castellanos y Ortega-Rubio, 1995; Carmona y Danemann, 2000), por lo que aportes de metales traza hacia las fosas de evaporación y la LOL vía fluvial o asociados a materia orgánica terrestre pueden ser también considerados como mínimos.

1.3 Materiales y métodos

Todo el material utilizado en la recolección y procesamiento de las muestras fue lavado con jabón libre de fosfatos, enjuagado tres veces con agua destilada, mantenido cinco días en una solución de HCl al 5%, lavado tres veces con agua desionizada ($>18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) y secado a temperatura ambiente en una campana de flujo laminar. Todos los reactivos utilizados fueron grado reactivo o superior.

1.3.1 Recolección de muestras

En septiembre del 2007 se recolectaron seis núcleos de sedimento de las fosas de evaporación 1 a 6 (Tabla 1.0) por medio de buceo, utilizando tubos de acrílico de 7.5 cm de diámetro interior y 30 cm de longitud. Cada núcleo fue extraído con un pistón hidráulico y seccionado cada centímetro con ayuda de una espátula de plástico. Una vez obtenidas, las muestras (entre 18 y 24 muestras por núcleo) fueron guardadas en tubos de centrifuga de plástico de 50 mL de capacidad y conservadas en una hielera a aproximadamente 4 °C. Menos de 2 h después de su recolección las muestras fueron transferidas y congeladas a -20 °C hasta su posterior análisis en el laboratorio. Adicionalmente se analizaron cuarenta y cuatro muestras superficiales de sedimentos de la Laguna Ojo de Liebre (Figura 1.0; Tabla 1.0), las cuales fueron recolectadas en un muestreo previo realizado del 25-27 de marzo de 2000 y cuya descripción completa se puede encontrar en Macías-Zamora et al. (2008). En marzo 2009 se recolectaron 20 muestras de suelos espaciadas a lo largo de la zona (Figura 1.0, Tabla 1.0) con ayuda de una cuchara de plástico, las cuales fueron guardadas en bolsas Ziploc™ hasta su análisis en el laboratorio. Para fines prácticos, de aquí en adelante todos los metales asociados con los sedimentos, suelos y tapetes microbianos se denominarán metales traza (Me), independientemente de su concentración.

1.3.2 Extracción de las fracciones HCl y HNO₃

La extracción secuencial de Mo, Cd, Fe, Mn, Co, Ni, Cu y Zn asociados a las fracciones operacionalmente definidas como HNO₃ y HCl fue llevada a cabo utilizando el método desarrollado por Huerta-Díaz y Morse (1990). Este método consiste en la digestión secuencial a temperatura ambiente de 2.5 g de muestra seca con 20 mL de HCl 1 N durante 16 h

(Me_{HCl}). Esta fracción incluye oxihidróxidos amorfos y cristalinos de Fe y Mn, minerales de carbonato, sulfuros de Fe volátiles en ácido (AVS), y metales traza asociados.

Tabla 1.0 Localización geográfica de los sitios de muestreo de sedimentos superficiales de la Laguna Ojo de Liebre (LOL, sitios E 01 a E 37 y M 01 a M14), de las muestras de suelos (sitios A a R), y de los núcleos sedimentarios en las fosas de evaporación (1 a 6) de la Salina de Guerrero Negro.

Sitio de muestreo	Coordenadas		Sitio de muestreo	Coordenadas	
	Norte	Oeste		Norte	Oeste
Fosas			LOL (continuación)		
Fosa 1	27.64822	-113.92460	E 07	27.9023	-114.1951
Fosa 2	27.59091	-113.89429	E 08	27.8857	-114.1987
Fosa 3	27.59229	-113.88780	E 09	27.8701	-114.2044
Fosa 4	27.65096	-113.91845	E 10	27.8897	-114.2431
Fosa 5	27.73791	-113.90990	E 11	27.8804	-114.2194
Fosa 6	27.74276	-113.90855	E 12	27.8673	-114.2215
Suelos			E 13	27.8416	-114.2267
			E 14	27.8282	-114.2065
A	29.72772	-114.71803	E 15	27.8148	-114.1835
B	29.07342	-114.15536	E 16	27.8321	-114.2545
C	28.43891	-113.99263	E 17	27.8119	-114.2368
D	28.02289	-114.10821	E 18	27.8105	-114.2561
E	27.94436	-114.04715	E 19	27.7803	-114.2107
F	27.88367	-114.02892	E 21	27.7846	-114.2620
G	27.86211	-114.02114	E 22	27.7568	-114.2674
H	27.83702	-114.00159	E 23	27.7560	-114.2084
I	27.79927	-113.99940	E 24	27.7275	-114.1845
J	27.76184	-113.99894	E 25	27.7161	-114.2390
K	27.75914	-113.99469	E 26	27.6984	-114.2047
L	27.75935	-113.98090	E 27	27.6573	-114.1254
N	27.64647	-113.95790	E 28	27.7049	-114.1176
O	27.61693	-113.94446	E 29	27.6794	-114.0996
P	27.59306	-113.92710	E 30	27.7171	-114.0702
Q	27.56144	-113.93998	E 31	27.7427	-114.0338
R	27.84716	-114.00146	E 32	27.7643	-114.0432
S	27.82667	-113.97295	E 33	27.7852	-114.0596
T	27.95275	-113.98892	E 34	27.7414	-113.9835
R	27.82698	-113.97261	E 36	27.7092	-114.0108
LOL			E 37	27.6886	-114.0311
E 01	27.8858	-114.1412	M 01	27.9999	-114.2870
E 02	27.8787	-114.1457	M 02	27.9129	-114.2869
E 03	27.8669	-114.1515	M 04	27.8257	-114.2856
E 04	27.8545	-114.1738	M 06	27.7398	-114.2600
E 05	27.8991	-114.2309	M 08	27.6896	-114.1723
E 06	27.8829	-114.2180	M 09	27.6752	-114.1185
			M 10	27.6740	-114.1105
			M 13	27.8258	-114.1945
			M 14	27.8696	-114.1788

La fracción de silicatos (principalmente arcillas) fue extraída con 30 mL de HF 10 M en dos pasos sucesivos de 1 y 16 h. Esta fracción fue descartada debido a su baja reactividad durante los procesos de diagénesis temprana. Finalmente, la fracción HNO₃ (Me_{HNO3}) fue extraída con 10 mL de HNO₃ concentrado durante 2 h y comprende materia orgánica, pirita y metales traza asociados. Es importante mencionar que después de la última digestión secuencial queda una fracción residual no identificada de muestra sólida que es resistente a los ácidos utilizados. Para el caso específico de las fracciones operacionalmente definidas como HCl y HNO₃, no se utilizaron materiales certificados de referencia (CRM por sus siglas en inglés) debido a que no existe material de referencia para esta extracción operacional. Sin embargo, se realizaron análisis de adición y recuperación (spike-and-recovery) en diferentes muestras seleccionadas al azar, obteniendo recuperaciones que oscilaron entre 93 y 105 %. Los valores de Fe obtenidos en las fracciones HCl (Fe_{HCl}), HNO₃ (Fe_{HNO3}) y reactiva (Fe_{Reac} = Fe_{HCl} + Fe_{HNO3}) se utilizaron para calcular el DOP de las muestras (Berner, 1970):

$$\text{DOP} = (\text{Fe}_{\text{HNO}_3} / \text{Fe}_{\text{Reac}}) \times 100 \quad (1.1)$$

De manera similar al DOP, para el caso de los otros metales traza (Me) se calculó el grado de piritización de metales traza (DTMP; Huerta-Díaz y Morse, 1990) de la siguiente manera:

$$\text{DTMP} = (\text{Me}_{\text{HNO}_3} / \text{Me}_{\text{Reac}}) \times 100 \quad (1.2)$$

Tanto el DOP como el DTMP sirven para evaluar el porcentaje de metal reactivo que se encuentra en forma de (o asociado a la) pirita.

1.3.3 Extracción de oxihidróxidos de Fe amorfos y totales

Para extraer los oxihidróxidos de Fe amorfos de las muestras de sedimentos de las fosas de evaporación, de sedimentos superficiales de la LOL y de suelos, se utilizó el método desarrollado por McKeage y Day (1966) y Chao y Theobald (1976). Este método (que también extrae a los sulfuros de Fe volátiles en ácido, o AVS) consiste en la digestión de 0.2 g de muestra seca en tubos de plástico de 30 mL, con 10 mL de oxalato de amonio 0.2 M en ácido oxálico 0.1 M, a pH = 2, temperatura ambiente (~24 °C), agitación continua y en la oscuridad, durante 4 horas. Pasadas las 4 horas, se centrifuga el digerido a 8500 rpm durante 30 minutos y el sobrenadante es decantado y guardado en frascos de plástico para su análisis posterior.

Para extraer los oxihidróxidos de Fe totales de las muestras se utilizó el método de Lord (1982). Éste método consiste en digerir 0.25 g de sedimento seco, en tubos de plástico de 50 mL, con 10 mL de una solución de citrato de sodio (0.265 M) en bicarbonato de sodio (0.111M), en un baño termoregulado a 75 °C. Durante el transcurso de la digestión se agregan 0.25 g de ditionito de sodio tres veces en intervalos de 10 minutos. Al final, el digerido es centrifugado a 8500 rpm durante 30 minutos y el sobrenadante

es decantado y guardado en frascos de plástico para su análisis posterior. Este método también extrae los AVS.

La concentración de oxihidróxidos de Fe cristalinos ($^{OxHy}Fe_{Crist}$) es calculada a partir de la diferencia entre los $^{OxHy}Fe_{Tot}$ y los $^{OxHy}Fe_{Am}$, de tal manera que:

$$^{OxHy}Fe_{Crist} = (^{OxHy}Fe_{Tot} + Fe-AVS) - (^{OxHy}Fe_{Am} + Fe-AVS) \quad (1.3)$$

donde la contribución de Fe-AVS se neutraliza y queda:

$$^{OxHy}Fe_{Crist} = ^{OxHy}Fe_{Tot} - ^{OxHy}Fe_{Am} \quad (1.4)$$

Los límites de detección para los $^{OxHy}Fe_{Tot}$ y los $^{OxHy}Fe_{Am}$ fueron 0.03 y 0.01 $\mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente.

1.3.4 Determinación de las concentraciones de metales traza

Las concentraciones de Fe, Mn, Co, Ni, Cu y Zn en las muestras se midieron con un espectrofotómetro de absorción atómica con flama (AAF) marca Varian modelo SpectraAA 220 Fast Sequential. En el caso del Mo y Cd, se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica con horno de grafito (AAHG) marca Varian modelo SpectraAA 880Z. Los límites de detección (en $\mu\text{mol g}^{-1}$) para los diferentes metales fueron definidos como tres veces la desviación estándar del blanco de procedimiento respectivo: 0.027 (Mo), 0.018 (Cd), 0.032 (Co), 0.088 (Fe), 0.024 (Mn), 0.037 (Ni), 0.026 (Cu), y 0.033 (Zn) para la fracción HCl; y 0.046 (Mo), 0.010 (Cd), 0.028 (Co), 0.119 (Fe), 0.012 (Mn), 0.061 (Ni), 0.026 (Cu), y 0.034 (Zn) para la fracción HNO_3 . Los porcentajes de recuperación para todos los metales de las fracciones HCl y HNO_3 , estuvieron entre el 95 y el 103% (promedio de $98 \pm 2\%$, $n = 10$).

1.4 Resultados y discusión

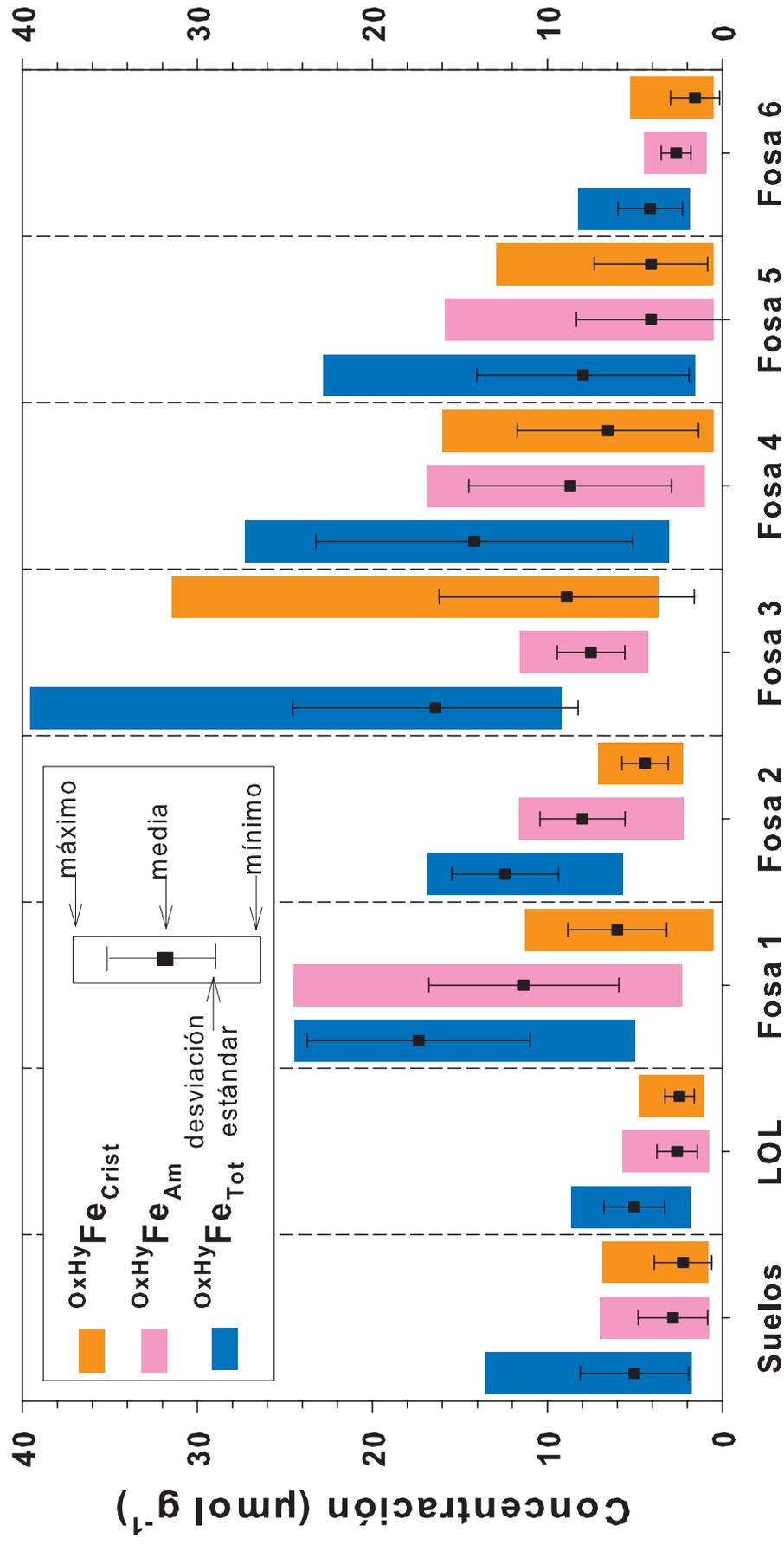
1.4.1 Oxihidróxidos de Fe total, amorfo y cristalino

La formación de minerales autigénicos de sulfuros de Fe en sedimentos de la región de GN dependerá principalmente de la abundancia de Fe reactivo. Es importante resaltar que se obtuvieron valores de $^{OxHy}Fe_{Tot}$, $^{OxHy}Fe_{Am}$ y $^{OxHy}Fe_{Crist}$ muy similares ($t_{critica} = t_{\alpha/2}$ 2.048, $t_{cal} = -0.0012$, -0.05709 y 0.5870 , para los $^{OxHy}Fe_{Tot}$, $^{OxHy}Fe_{Am}$ y $^{OxHy}Fe_{Crist}$, respectivamente) entre los suelos circundantes de la región (5.0 ± 3.1 , 2.8 ± 2.0 y $2.2 \pm 1.6 \mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente; Tabla 1.1) y los sedimentos superficiales de la LOL (5.0 ± 1.7 , 2.6 ± 1.2 y $2.4 \pm 0.8 \mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente; Tabla 1.1; Figura 1.1). Esta similitud en las concentraciones sugiere que los sedimentos superficiales de la LOL presentan bajas concentraciones de oxihidróxidos de Fe debido a la influencia de los suelos circundantes. Esta similitud entre suelos de la región y sedimentos de la LOL refuerza la idea de una

distribución espacial homogénea de oxihidróxidos de Fe en suelos circundantes a la salina y sedimentos superficiales de la LOL. Adicionalmente, los resultados obtenidos en este trabajo indican que las concentraciones de los oxihidróxidos de Fe (totales, amorfos y cristalinos) son bajas en suelos (0.8 a 13.6 $\mu\text{mol g}^{-1}$), sedimentos superficiales de la LOL (0.8 a 8.7 $\mu\text{mol g}^{-1}$) y los de las fosas de evaporación de la salina (0.5 a 39.6 $\mu\text{mol g}^{-1}$) cuando se las compara con las de otros ambientes sedimentarios (Figura 1.2). En esta figura, se dividieron los ambientes sedimentarios de acuerdo a su abundancia de Fe lábil (definido como el que comprende a los oxihidróxidos de Fe total, amorfos y cristalinos) en: (1) ambientes que se encuentran limitados por la disponibilidad de Fe lábil, como son los suelos y sedimentos de la región de GN (Baja California, México), los sedimentos de Cuatro Ciénegas (Coahuila, México), y los del sitio FOAM en la costa de Long Island Sound (Connecticut, EUA); (2) los ambientes que tienen sedimentos marinos "normales" (de acuerdo a la definición de Berner y Raiswell, 1983, 1984), como son los sedimentos del Océano Pacífico, frente a las costas de la península de Baja California; y por último (3) los ambientes que tienen altas concentraciones de Fe reactivo, como son los sedimentos del delta del Río Mississippi (Canfield, 1989). Como se muestra en la Figura 1.2, es muy clara la deficiencia en la concentración de las diferentes fracciones de oxihidróxidos de Fe en muestras de GN comparada con otros ambientes sedimentarios.

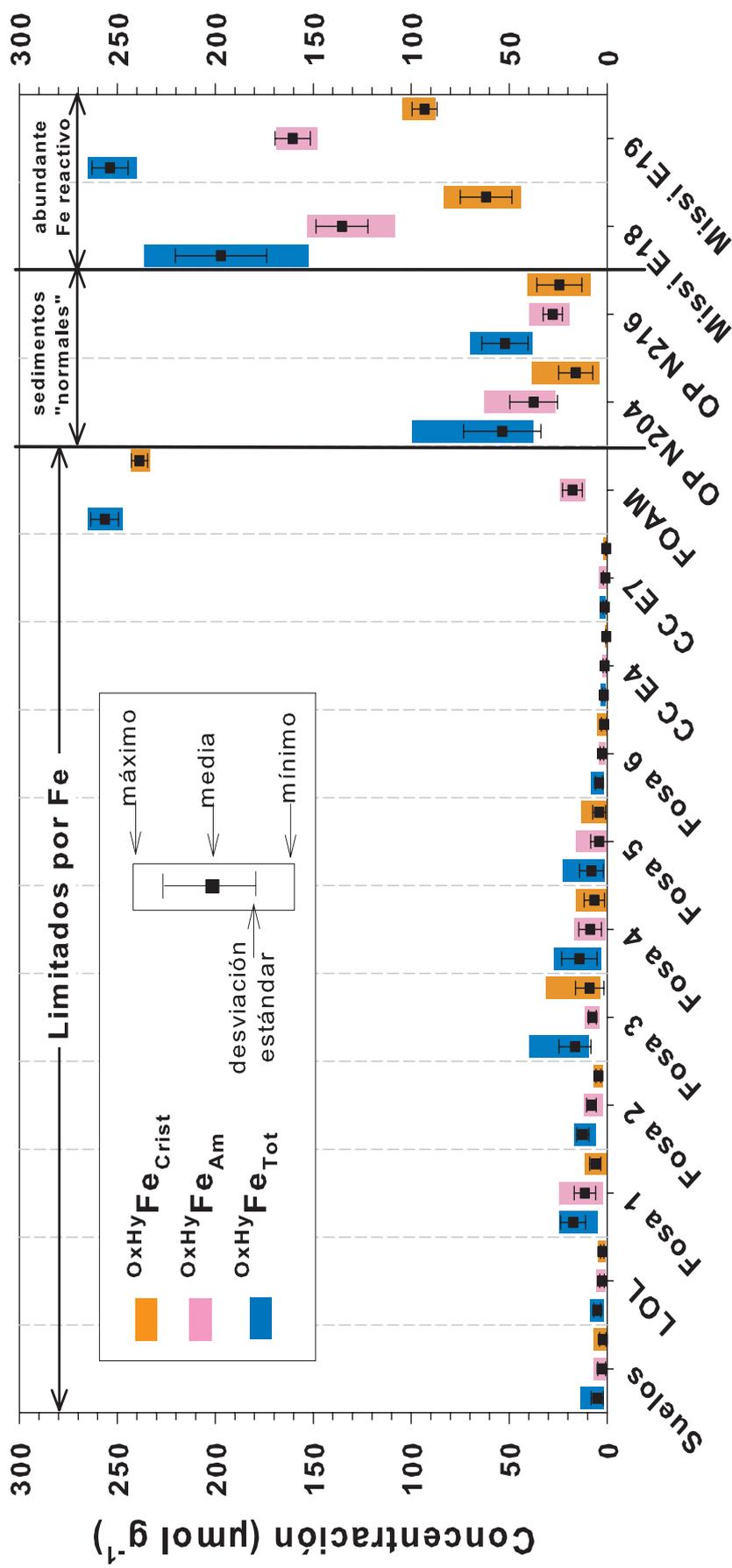
Tabla 1.1 Concentraciones promedio (± 1 desviación estándar) de oxihidróxidos de Fe totales ($^{\text{OxHy}}\text{Fe}_{\text{Tot}}$), amorfos ($^{\text{OxHy}}\text{Fe}_{\text{Am}}$) y cristalinos ($^{\text{OxHy}}\text{Fe}_{\text{Crist}}$) de las muestras de suelos, y de sedimentos de la Laguna Ojo de Liebre (LOL) y de las fosas de evaporación 1 a 6 de la salina de Guerrero Negro.

Muestras	$^{\text{OxHy}}\text{Fe}_{\text{Tot}}$	$^{\text{OxHy}}\text{Fe}_{\text{Am}}$	$^{\text{OxHy}}\text{Fe}_{\text{Crist}}$
	$(\mu\text{mol g}^{-1})$		
Suelos	5.0 ± 3.1	2.8 ± 2.0	2.2 ± 1.6
LOL	5.0 ± 1.7	2.6 ± 1.2	2.4 ± 0.8
Fosa 1	17.3 ± 6.4	11.3 ± 5.4	6.0 ± 2.8
Fosa 2	12.4 ± 3.1	8.0 ± 2.4	4.4 ± 1.3
Fosa 3	16.4 ± 8.2	7.5 ± 1.9	9.0 ± 7.3
Fosa 4	14.2 ± 9.1	8.7 ± 5.8	6.5 ± 5.2
Fosa 5	8.0 ± 6.1	4.1 ± 4.3	4.1 ± 3.2
Fosa 6	4.1 ± 1.8	2.6 ± 0.8	1.6 ± 1.4



Ambientes sedimentarios

Figura 1.1 Concentraciones de oxihidróxidos de Fe total, amorfo y cristalino ($OxHyFe_{Tot}$, $OxHyFe_{Am}$, $OxHyFe_{Crist}$, respectivamente) en muestras de suelos, sedimentos superficiales de la Laguna Ojo de Liebre (LOL) y sedimentos de las fosas de evaporación 1 a 6 de la salina de Guerrero Negro. Los extremos de cada caja indican los valores máximo y mínimo, el símbolo negro y su barra de error indican la media y la desviación estándar, respectivamente.



Ambientes sedimentarios

Figura 1.2 Comparación de las concentraciones de oxihidróxidos de Fe total, amorfo y cristalino ($\text{OxHyFe}_{\text{Tot}}$, $\text{OxHyFe}_{\text{Am}}$, $\text{OxHyFe}_{\text{Crist}}$, respectivamente) en muestras de suelos, sedimentos superficiales de la Laguna Ojo de Liebre (LOL) y núcleos de sedimentos de: fosas de evaporación 1 a 6 de la salina de Guerrero Negro (este trabajo); la fosa de Churince en Cuatro Ciénegas (CC E4 y CC E7), Coahuila (datos no publicados, M.A. Huerta-Díaz); el sitio FOAM frente a la costa de Connecticut y Massachusetts (Krishnaswami et al., 1984; Canfield, 1989); el Océano Pacífico (OP N204 y OP N216) frente a la costa de Baja California (Nava-López, 2002); dos núcleos recolectados en el delta del Río Mississippi (Missi E18 y Missi E19) (Canfield, 1989). Los extremos de cada caja indican los valores máximo y mínimo, el símbolo negro y su barra de error indican la media y la desviación estándar, respectivamente.

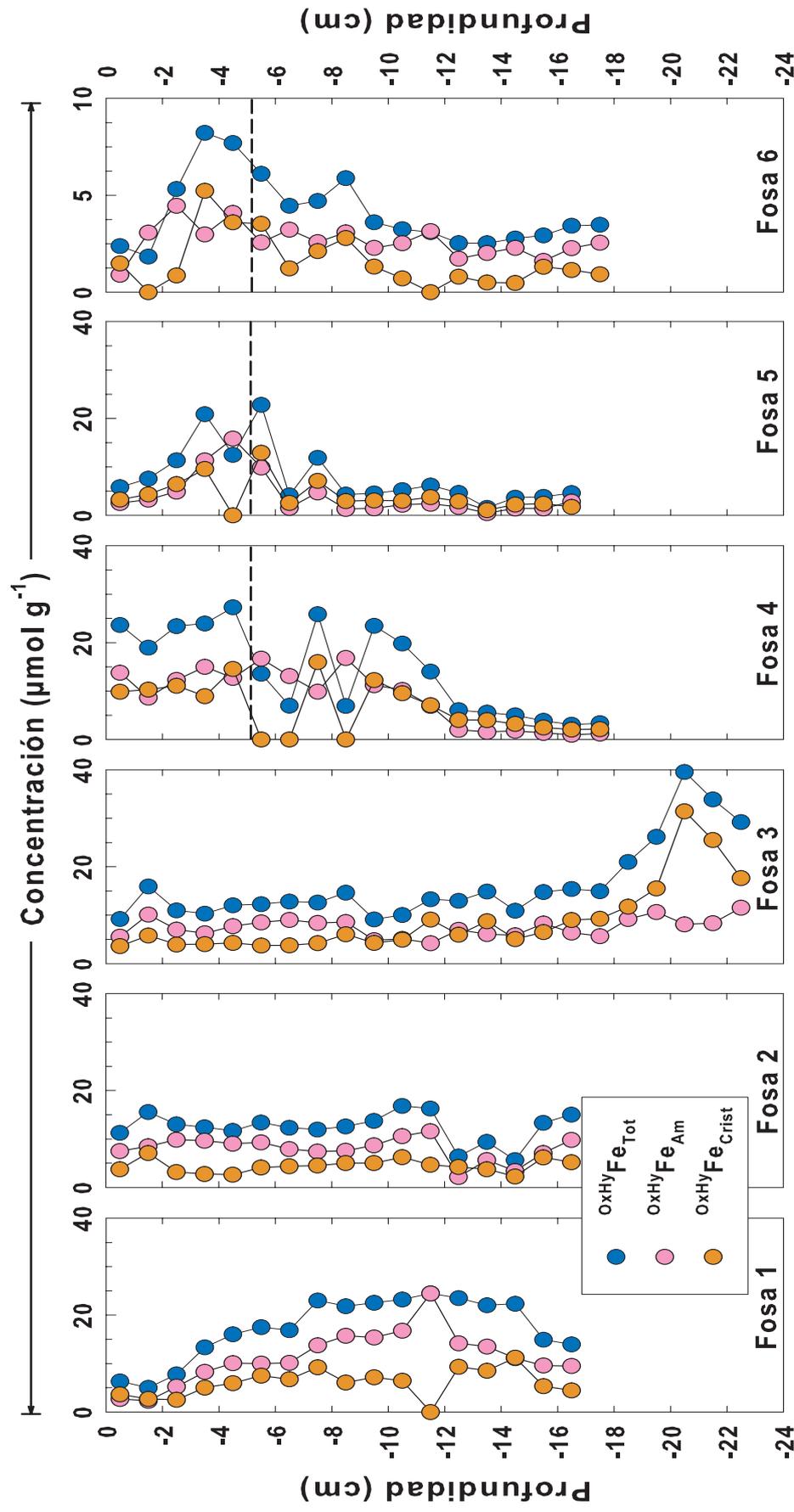


Figura 1.3 Distribución vertical de las concentraciones de oxhidróxidos de Fe total, amorfo y cristalino ($\text{OxHyFe}_{\text{Tot}}$, $\text{OxHyFe}_{\text{Am}}$, $\text{OxHyFe}_{\text{Crist}}$, respectivamente), en los núcleos de sedimento de las fosas de evaporación 1 a 6 de la salina de Guerrero Negro. La línea horizontal discontinua en las fosas 4, 5 y 6 indica la interfase tapete microbiano-sedimento.

Es importante destacar que en sedimentos de la fosa de Churince (localizada en Cuatro Ciénegas, Coahuila), también se han encontrado bajas concentraciones de Fe_{HNO_3} (esencialmente pirita; promedio: 4.35 ± 2.45 y $1.19 \pm 0.69 \mu\text{mol g}^{-1}$ para dos núcleos; M.A. Huerta-Díaz, comunicación personal), lo que sugiere la existencia de limitación en la formación de pirita autigénica en esta región. Cuatro Ciénegas tiene características muy particulares, como clima seco y lluvias muy escasas (similar a GN) y el agua de sus diferentes fosas se considera "dura" debido a la presencia de sales de magnesio, calcio, sodio, potasio, sulfatos, carbonatos y cloruros. Estas aguas contienen bajo contenido de fósforo (y otros nutrientes) además de contar con la presencia de tapetes microbianos y estromatolitos vivos (Souza et al., 2006).

En general, los sedimentos de los núcleos de las fosas de evaporación de GN presentan bajas concentraciones de $\text{OxHyFe}_{\text{Tot}}$, (rango de 1.6 a $39.6 \mu\text{mol g}^{-1}$, fosa 5 y 3, respectivamente; Figura 1.1), aunque en promedio todas las concentraciones se encuentran por debajo de $18 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Figura 1.1, Tabla 1.1). Las mayores concentraciones de $\text{OxHyFe}_{\text{Tot}}$ se observan en las fosas 1 a 4 (17.3 ± 6.4 , 12.4 ± 3.1 y $16.4 \pm 8.2 \mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente), mientras que las menores (excluyendo los suelos y sedimentos de la LOL) se encuentran en las fosas 5 y 6, que son en donde se presentan los tapetes microbianos (8.0 ± 6.1 y $4.1 \pm 1.8 \mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente; Figura 1.1, Tabla 1.1). Si bien, Huerta-Díaz et al. (2011) no midieron las concentraciones de oxihidróxidos de Fe, sí reportaron bajas concentraciones ($19 \pm 10 \mu\text{mol g}^{-1}$) de Fe en la fracción reactiva (incluye el Fe asociado a oxihidróxidos, carbonatos, AVS, pirita y materia orgánica) en tapetes microbianos de la fosa 5, resultados que coinciden con las bajas concentraciones de $\text{OxHyFe}_{\text{Tot}}$ encontradas en tapetes de la misma fosa en este trabajo. La distribución en las fosas de evaporación 1 a 3 de la concentración promedio de los $\text{OxHyFe}_{\text{Tot}}$ (17.3 ± 6.4 , 12.4 ± 3.1 y $16.4 \pm 8.2 \mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente), $\text{OxHyFe}_{\text{Am}}$ (11.3 ± 5.4 , 8.0 ± 2.4 y $7.5 \pm 1.9 \mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente) y $\text{OxHyFe}_{\text{Crist}}$ (6.0 ± 2.8 , 4.4 ± 1.3 y $9.0 \pm 7.3 \mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente), no presenta mucha variación con la profundidad en los núcleos de sedimento (Figura 1.3, Tabla 1.1), excepto en la parte más profunda (entre 19.5 y 22.5 cm de profundidad) del núcleo 3, en donde se observa un máximo ($31.4 \mu\text{mol g}^{-1}$, Figura 1.3) debido a la contribución del Fe cristalino. Sin embargo, los perfiles de los núcleos 4, 5 y 6 muestran concentraciones elevadas de oxihidróxidos de Fe a partir de la interfase agua-tapete hasta los 12.5 cm (fosa 4), 8.5 cm (fosa 5) y 9.5 cm (fosa 6) de profundidad (Figura 1.3). Al comparar las concentraciones de $\text{OxHyFe}_{\text{Crist}}$ de este trabajo, con las de Fe-AVS [la cual comprende monosulfuros de Fe(II)] reportadas por Reimer (2011) para LOL y las fosas 1 a 6 de la salina, las diferencias entre la contribución de Fe-AVS a los $\text{OxHyFe}_{\text{Crist}}$ es entre el 82 y 95%, lo cual sugiere que el Fe-AVS presenta una mayor influencia en la contribución al Fe lábil. Estos resultados indican que los tapetes microbianos están acumulando oxihidróxidos autigénicos de Fe en su interior. Esta acumulación de oxihidróxidos le da apoyo adicional a la idea planteada anteriormente por Huerta-Díaz et al. (2011) en que los tapetes microbianos

de la fosa 5 (y 4 y 6 de este estudio) de GN pueden estar acaparando el escaso Fe lábil, produciendo la observada limitación de Fe reactivo en los sedimentos de las fosas.

1.4.2 Fracciones HCl y HNO₃

1.4.2.1 Fe y Mn

En general, las más altas concentraciones promedio de Fe_{HCl} (rango de 8.6 ± 2.7 a $18.6 \pm 9.8 \mu\text{mol g}^{-1}$) y de Mn_{HCl} (rango de 0.23 ± 0.053 a $0.87 \pm 0.80 \mu\text{mol g}^{-1}$), se presentan en las muestras de las Fosa 1, 3, 4 y 6, respectivamente (Tabla 1.2). Esta fracción representa entre el 78 y 90% de la fracción reactiva para el caso del Fe_{HCl}; y entre el 50 y 98% para el caso del Mn_{HCl}, en todas las muestras. Por otro lado, las más altas concentraciones promedio de Fe_{HNO₃} (rango de 1.2 ± 0.5 a $2.6 \pm 2.8 \mu\text{mol g}^{-1}$) y Mn_{HNO₃} (rango de 0.010 ± 0.008 a $0.027 \pm 0.039 \mu\text{mol g}^{-1}$), se presentan en las muestras de la LOL y de las fosas 3 a 6, respectivamente (Tabla 1.2). Esta fracción representa solamente entre el 10 y el 30% de la fracción reactiva para el caso del Fe_{HNO₃}, y entre el ~1% y 6.9% de la fracción reactiva para el caso del Mn_{HNO₃}. Estos resultados indican que la mayor parte de la fracción reactiva está formada por minerales de Fe y Mn extraídos con HCl.

En general, los perfiles de las fosas 1 a 6 de la fracción Fe_{HNO₃} (rango entre 0.70 ± 0.67 a $2.6 \pm 2.8 \mu\text{mol g}^{-1}$) y Mn_{HNO₃} [rango entre $(1.5 \pm 0.63) \times 10^{-3}$ a $0.027 \pm 0.039 \mu\text{mol g}^{-1}$], no presentan variaciones con la profundidad (Figura 1.4; Tabla 1.2). A diferencia de la fracción HNO₃, los perfiles de Fe y Mn asociados a la fracción operacionalmente definida como HCl presentan mayor variabilidad en los sedimentos de las fosas de evaporación. En la fosa 1, el Fe_{HCl} se incrementa con la profundidad a partir de los 2.5 cm hasta alcanzar una concentración de $10 \mu\text{mol g}^{-1}$ a 4.5 cm. A partir de este punto permanece casi sin variaciones hasta llegar a los 12.5 cm de profundidad, en donde disminuye su concentración hasta alcanzar el fondo del núcleo ($0.6 \mu\text{mol g}^{-1}$ a 17.5 cm de profundidad; Figura 1.4). El perfil de Mn_{HCl} presenta un comportamiento similar al del Fe_{HCl}, incrementando su concentración desde la interfase con el agua hasta llegar a 4.5 cm de profundidad ($0.34 \mu\text{mol g}^{-1}$) y a partir de este punto permanece relativamente constante con la profundidad (Figura 1.4). A diferencia de los resultados obtenidos para la fosa 1, los perfiles de Fe_{HCl} y Mn_{HCl} en los núcleos de las fosas 2 y 3 no varían con la profundidad del sedimento, al menos hasta los 17.5 cm, en donde se presentan los valores máximos (12.1 y $0.36 \mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente) en el núcleo de la fosa 2. Entre los 17.5 y 23.5 cm de profundidad se presenta el máximo en las concentraciones de Fe_{HCl} y Mn_{HCl} (40.7 y $3.13 \mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente), pero únicamente para el núcleo de la fosa 3 (Figura 1.4). La presencia de máximos de Fe_{HCl} ($40.7 \mu\text{mol g}^{-1}$), Mn_{HCl} ($3.13 \mu\text{mol g}^{-1}$), ^{OxHy}Fe_{Tot} ($39.6 \mu\text{mol g}^{-1}$) y ^{OxHy}Fe_{Crist} ($31.4 \mu\text{mol g}^{-1}$) después de los 17.5 cm de profundidad (Figuras 1.3. y 1.4) pudieran representar el valor basal o de fondo de las fracciones minerales

mencionadas en las fosas de GN. Por otro lado, las concentraciones de Fe_{HCl} y Mn_{HCl} en las fosas 4, 5 y 6 presentan una mayor variabilidad en los primeros 10.5 cm de profundidad (Figura 1.4). En la fosa 4, Las concentraciones de Fe_{HCl} se incrementan con la profundidad hasta los 6.5 cm, y después disminuyen hasta los 12.5 cm ($8.0 \mu\text{mol g}^{-1}$), a partir de los cuales las concentraciones de Fe_{HCl} prácticamente no presentan variaciones, al menos hasta el fondo del núcleo (17.5 cm; Figura 1.4). Los perfiles de Fe_{Reac} (que representan la suma del Fe extraído en las fracciones HCl y HNO_3) en los sedimentos de las fosas de evaporación son similares a los perfiles de Fe_{HCl} (Figura 1.4), presentando ambas fracciones, en general, máximos y mínimos a las mismas profundidades (Figuras 1.4 y 1.5). Las similitudes en los perfiles de Fe_{Reac} y Fe_{HCl} en las fosas 2, 5 y 6 pueden atribuirse a la formación de ^{OxHy}Fe (Figuras 1.3, 1.4 y 1.5; Tabla 1.3). Sin embargo, las similitudes entre las concentraciones de los perfiles de Fe_{Reac} y Fe_{HCl} de las fosas 1 ($r^2 = 0.98$, $p \leq 0.01$; Tabla 1.3) y 4 ($r^2 = 0.98$, $p \leq 0.01$; Tabla 1.3) sólo pueden ser atribuidas a la formación de $^{OxHy}Fe_{Am}$ ($r^2 = 0.27$, $p \leq 0.05$ y $r^2 = 0.67$, $p \leq 0.01$, fosas 1 y 4 respectivamente; Tabla 1.3), debido a que no presentan máximos a las mismas profundidades (Figuras 1.3, 1.4 y 1.5). Es notorio el desacople entre el máximo de Fe_{HCl} ($34.7 \mu\text{mol g}^{-1}$) y el de Mn_{HCl} ($0.89 \mu\text{mol g}^{-1}$) a 6.5 y 8.5 cm de profundidad, respectivamente en la fosa 4 (Figura 1.4). Al comparar los perfiles de la fosa 4 de $^{OxHy}Fe_{Tot}$ y el de Fe_{HCl} (Figuras 1.3 y 1.4), se observa que el máximo de Fe_{HCl} a 6.5 cm de profundidad corresponde con un mínimo en los ^{OxHy}Fe . Por el contrario en la fosa 5 los máximos de Fe_{HCl} a 3.5 ($8.1 \mu\text{mol g}^{-1}$), 5.5 ($7.0 \mu\text{mol g}^{-1}$) y 7.5 ($7.3 \mu\text{mol g}^{-1}$) cm de profundidad corresponden a los máximos de $^{OxHy}Fe_{Tot}$ de 20.1, 22.8 y $11.9 \mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente (Figuras 1.3 y 1.4). Por último, el perfil de Mn_{HCl} en la fosa 6 muestra una disminución gradual en la concentración a partir de la interfase agua-sedimento (en donde se presenta la máxima concentración de $0.61 \mu\text{mol g}^{-1}$) hasta los 2.5 cm de profundidad ($0.16 \mu\text{mol g}^{-1}$). A partir de este punto y hasta el fondo del núcleo no se observan variaciones con la profundidad en las concentraciones de Mn_{HCl} , oscilando alrededor de $0.21 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Figura 1.4). Este comportamiento sugiere que los óxidos de Mn son formados en los primeros 2.5 cm de profundidad, dentro del tapete microbiano.

Las concentraciones de Mn_{HNO_3} no presentan correlaciones significativas con ninguna fracción mineral en las fosas 1 y 4 (Tabla 1.3). Sin embargo, estas concentraciones sí presentan una correlación significativa con las de Fe_{React} (rango $p \leq 0.05$ a $p \leq 0.01$; Tabla 1.3) en la fosa 2 y 3, con las de $^{OxHy}Fe_{Tot}$ y $^{OxHy}Fe_{Crist}$ (rango $p \leq 0.05$ a $p \leq 0.01$; Tabla 1.3) en las fosas 3 y 6, y por último con las de $^{OxHy}Fe_{Tot}$ y $^{OxHy}Fe_{Am}$ (rango $p \leq 0.05$ a $p \leq 0.01$; Tabla 1.3) en la fosa 5. En el caso del Fe_{HNO_3} , estas concentraciones no presentan correlación con ningún tipo de oxihidróxido en las fosas 2, 4, 5 y 6 (Tabla 1.3), pero sí presentan correlaciones significativas con el Fe_{React} en todas las fosas, (fosas 1, 2, 3, 5 y 6; rango $p \leq 0.05$ a $p \leq 0.01$; Tabla 1.3) excepto en la fosa 4. En el caso del Fe_{HCl} , no presenta correlaciones significativas con ningún oxihidróxido en las fosas 2 y 6 (Tabla 1.3), únicamente con las concentraciones de $^{OxHy}Fe_{Am}$ ($p \leq 0.01$; Tabla 1.3) en la

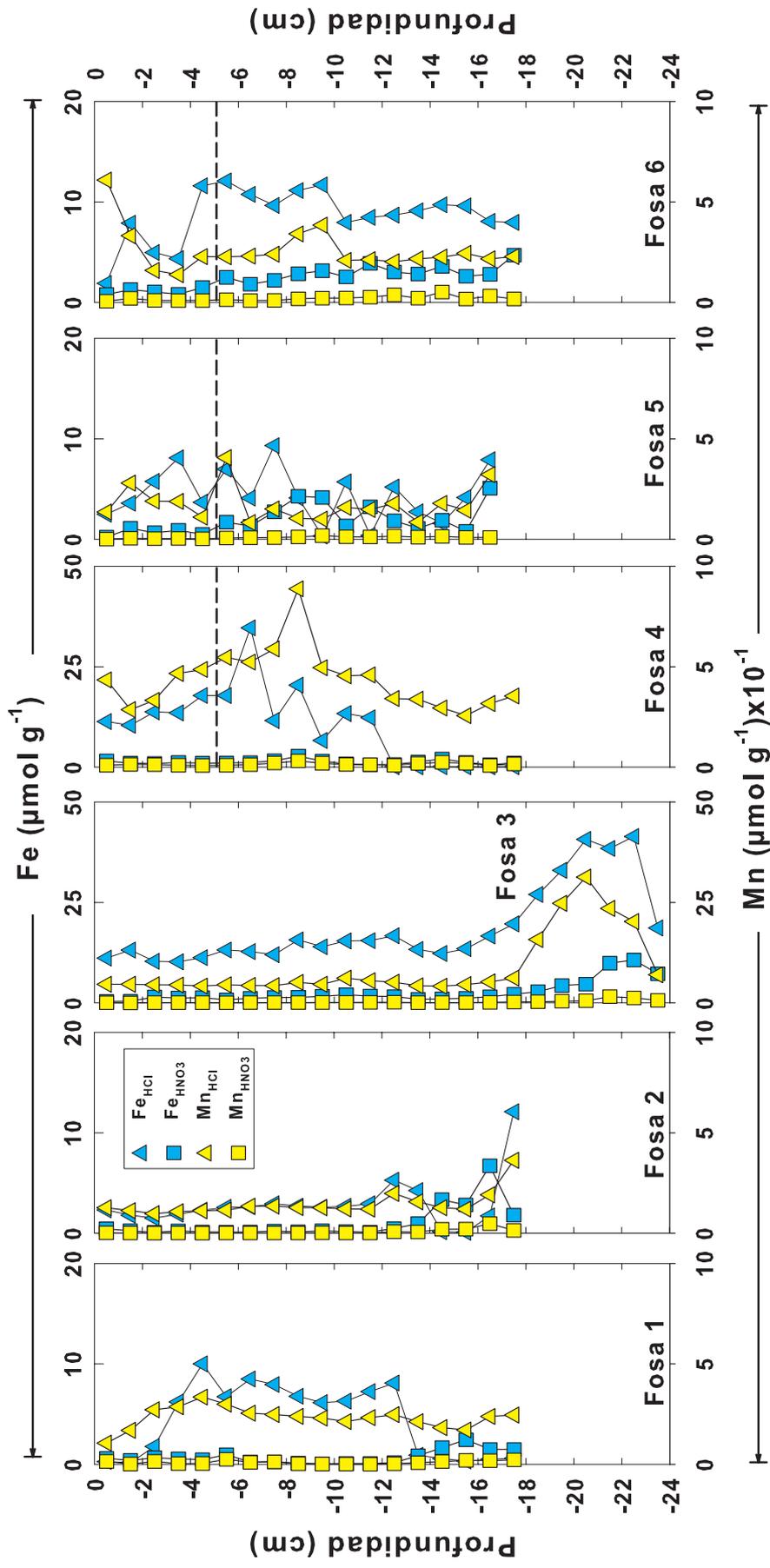


Figura 1.4 Distribución vertical de las concentraciones de las fracciones de HCl y HNO_3 de Fe y Mn en los núcleos de sedimento de las fosas de evaporación 1 a 6 de la salina de Guerrero Negro. La línea horizontal discontinua en las fosas 4, 5 y 6 indica la interfase tapete microbiano-sedimento.

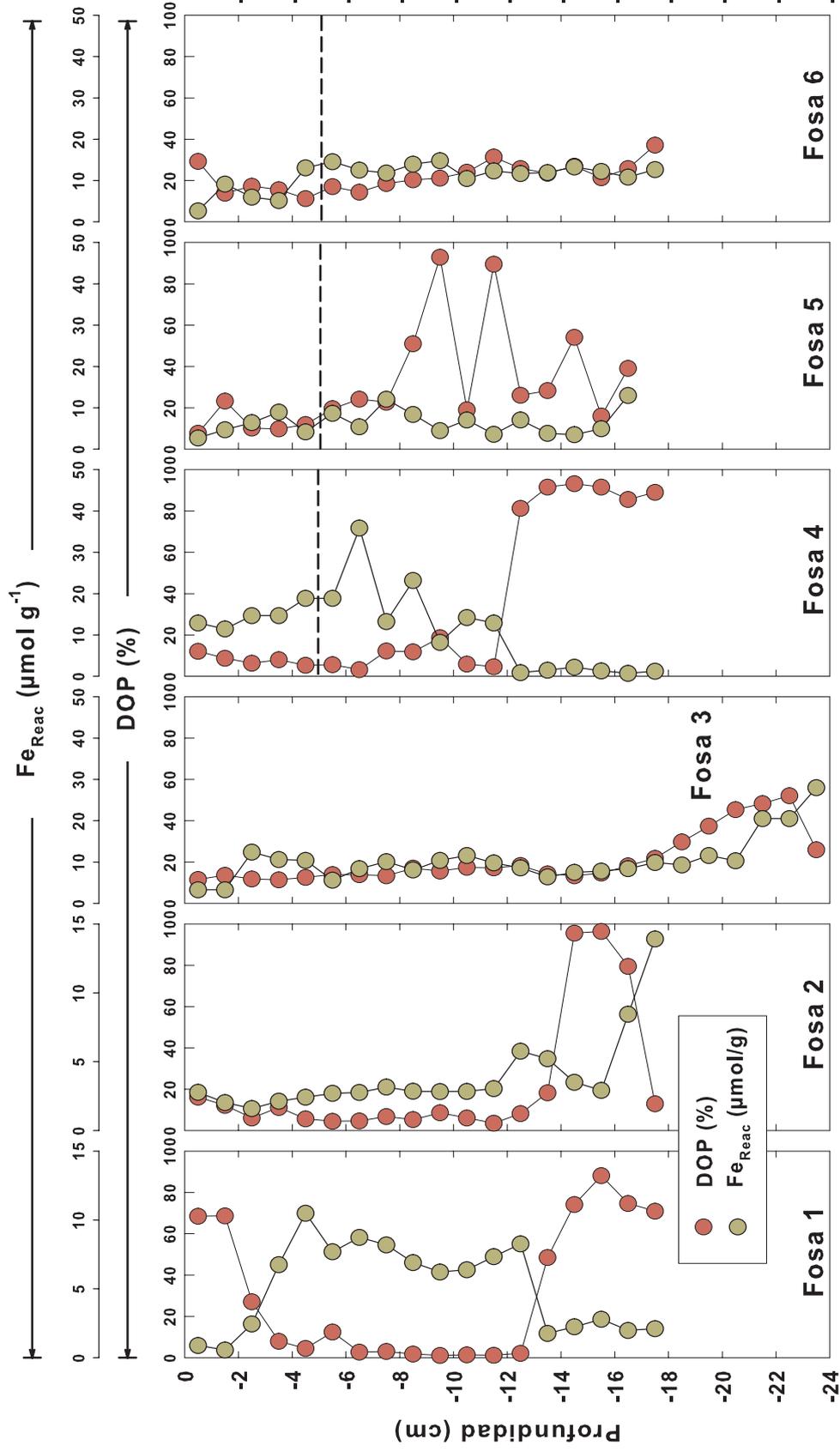


Figura 1.5 Distribución vertical de las concentraciones del Fe reactivo ($Fe_{Reac} = Fe_{FeCl_2} + Fe_{Fe(NO_3)_3}$) y del grado de pirritización (DOP) en los núcleos de sedimento de las fosas de evaporación 1 a 6 de la salina de Guerrero Negro. La línea horizontal discontinua en las fosas 4, 5 y 6 indica la interfase tapete microbiano-sedimento.

fosa 4, y con las de $^{OxHy}Fe_{Tot}$ y $^{OxHy}Fe_{Crist}$ ($p \leq 0.05$; Tabla 1.3) en las fosa 5. Estos resultados sugieren que generalmente el Fe_{React} no se encuentra asociado a los oxihidróxidos de Fe, sino tal vez a los sulfuros de Fe. En la fosa 4 las concentraciones de las fracciones Fe_{HCl} presenta correlación significativa con las concentraciones de Fe_{React} y $^{OxHy}Fe_{Am}$ ($p \leq 0.01$; Tabla 1.3), y el y Mn_{HCl} solamente con los $^{OxHy}Fe_{Am}$ ($p \leq 0.05$; Tabla 1.3). Las características mencionadas anteriormente apoyan una posible relación entre Fe-AVS y Fe_{HCl} : el Fe reactivo está compuesto principalmente del extraído con HCl y de oxihidróxidos de Fe amorfos, por lo que pudiera estar relacionado al AVS extraído con HCl. Las concentraciones de $^{OxHy}Fe_{Tot}$ y Fe_{HCl} de la fosa 5 presentan una correlación estadísticamente significativa ($p \leq 0.05$; Tabla 1.3), aunque la mayor parte de la correlación se puede adscribir a los $^{OxHy}Fe_{Crist}$ ($r^2 = 0.28$, $p \leq 0.05$; Tabla 1.3). Por último, para el caso del Fe_{HCl} en la fosa 6, sus concentraciones se incrementan con la profundidad hasta los 5.5 cm ($12.1 \mu mol g^{-1}$) y no presentan ninguna correlación estadísticamente significativa con las concentraciones de $^{OxHy}Fe_{Tot}$, $^{OxHy}Fe_{Am}$ u $^{OxHy}Fe_{Crist}$. Sin embargo, la mayor parte del Fe_{React} se correlaciona significativamente con las concentraciones de Fe_{HCl} ($p \leq 0.01$), lo que de nuevo sugiere que los máximos de Fe_{HCl} se encuentran asociados al AVS.

1.4.2.2 Ni, Cu, Zn, Co, Mo y Cd

Debido a su abundancia y actividad diagenética, generalmente los metales Fe y Mn controlan la química de los metales traza en sedimentos marinos. Es precisamente debido al comportamiento anterior que se producen asociaciones entre metales traza y minerales autigénicos de Fe y Mn (e.g., oxihidróxidos de Fe y Mn, pirita, AVS). Sin embargo, en algunos casos estas asociaciones no son tan evidentes como en el caso de los perfiles de los metales Cu, Ni, Zn, Cd y Co asociados a la fracción HNO_3 (Me_{HNO_3}) de los núcleos de las 6 fosas de evaporación, los cuales en general, no presentan variaciones importantes y permanecen prácticamente constantes con la profundidad del sedimento, a excepción del Cu_{HNO_3} en las fosas 1 y 4 (Figuras 1.6 a 1.11). Este comportamiento sugiere que los metales antes mencionados aparentemente no se encuentran asociados a los minerales autigénicos extraídos con HNO_3 (e.g., pirita y materia orgánica). Los sedimentos de las fosas 4, 5 y 6, que es en donde se encuentran presentes los tapetes microbianos, en general, no presentan correlación con el perfil de Fe_{HNO_3} (Tabla 1.4). Sin embargo, se observan correlaciones significativas entre el Fe_{HNO_3} con el Zn_{HNO_3} ($p \leq 0.01$) en la fosa 4, con el Co_{HCl} , Ni_{HCl} y Zn_{HNO_3} ($p \leq 0.05$) y Cd_{HNO_3} ($p \leq 0.01$) en la fosa 5, y con el Co_{HNO_3} y Mo_{HNO_3} ($p \leq 0.05$), y Zn_{HCl} ($p \leq 0.01$) en la fosa 6 (Tabla 1.4).

A diferencia del resto de los metales, el Mo_{HNO_3} es el único que presenta variaciones pronunciadas con la profundidad en todos los núcleos de las fosas de evaporación (Figuras 1.6 a 1.11). Estos resultados sugieren que el Mo puede ser el único metal que presenta una relación significativa con la pirita/materia orgánica en lo sedimentos de las fosas (Figuras 1.6 a

1.11). En las fosas 1 y 4 se presenta una acumulación de Mo_{HNO_3} entre los 2.5 y 8.5 cm de profundidad (0.48×10^{-2} a $0.40 \times 10^{-2} \mu\text{mol g}^{-1}$, y 5.9×10^{-2} a $2.0 \times 10^{-2} \mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente), con concentraciones máximas de 5.1×10^{-2} y $14.6 \times 10^{-2} \mu\text{mol g}^{-1}$ a 5.5 (fosa 1) y 4.5 cm (fosa 4) de profundidad, respectivamente (Figuras 1.6 y 1.9). En la fosa 1 también se presenta una segunda acumulación de Mo_{HNO_3} (máximo de $1.8 \times 10^{-2} \mu\text{mol g}^{-1}$ a 14.5 cm de profundidad) en las partes más profundas del sedimento (entre 11.5 y 17.5 cm de profundidad, Figura 1.6). Existe una correlación significativa ($p \leq 0.05$) entre las concentraciones de Mo_{HNO_3} y las de Fe_{HCl} y Fe_{React} en la fosa 1, así como entre las concentraciones de los perfiles de Mo_{HCl} y Fe_{HCl} ($p \leq 0.01$) en la fosa 4 (Tablas 1.2 y 1.4). Las concentraciones de Mo_{HNO_3} en las fosas 5 y 6 se incrementan gradualmente con la profundidad, desde la interfase con el agua hasta los 3.5 y 2.5 cm de profundidad, en donde alcanzan su máxima concentración (8.2×10^{-2} y $1.7 \times 10^{-2} \mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente). Estos resultados indican que el Mo en la fracción HNO_3 se está acumulando en los primeros 6.5 cm de profundidad en ambas fosas (Figuras 1.10 y 1.11). Por último, un segundo máximo ($1.8 \times 10^{-2} \mu\text{mol g}^{-1}$) de Mo_{HNO_3} se observa entre 13.5 y 16.5 cm de profundidad de la fosa 5 (Figura 1.10). Estas acumulaciones pueden ser explicadas debido a la presencia de los tapetes microbianos en las fosas 5 y 6, ya que enriquecimientos de Mo han sido reportados con anterioridad en los tapetes de la fosa 5 (Valdivieso-Ojeda et al., 2014). A diferencia del Mo_{HNO_3} , el Mo_{HCl} no presenta variaciones importantes en los perfiles de todas las fosas de evaporación, excepto en las fosas 5 y 6, que es en donde se presentan valores máximos de 12.6×10^{-2} y $4.8 \times 10^{-2} \mu\text{mol g}^{-1}$ a 15.5 y 4.5 cm de profundidad, respectivamente (Figuras 1.10 y 1.11). Sin embargo, las concentraciones de Mo_{HNO_3} y Mo_{HCl} en la fosa 5 no presentan correlaciones significativas con ninguna de las concentraciones de la fracción de Fe_{React} (Tabla 1.4). Únicamente se observa una baja correlación significativa ($r^2 = 0.23$, $p \leq 0.05$) con las concentraciones de Fe_{HNO_3} en la fosa 6 (Tabla 1.4). En el caso particular del Cd_{HCl} , se observan variaciones en todos los perfiles, mostrando máximos a diferentes profundidades dependiendo de la fosa (Figuras 1.6 a 1.11). Sin embargo, en las fosas 3, 4 y 5 los perfiles de Cd_{HCl} no presentan ninguna correlación con los perfiles de las fracciones Fe_{HCl} y Fe_{HNO_3} (excepto en la fosa 5 para el perfil de Fe_{HCl} : $r^2 = 0.45$, $p \leq 0.01$; Tabla 1.4).

Además, las concentraciones de Cd_{HCl} presentan correlaciones significativas ($p \leq 0.05$ a $p \leq 0.01$; Tabla 1.4) con las concentraciones de Fe_{HCl} , Fe_{HNO_3} (fosa 1; Tabla 1.4), Fe_{HNO_3} (fosa 2) y Fe_{HCl} (fosa 6). Es importante destacar que los perfiles de Cd en sus fracciones reactivas, en general, no presentan correlaciones significativas con las concentraciones de las fracciones reactivas de Fe en las fosas de evaporación 4 y 5, que son en las que se encuentran los tapetes microbianos. Como se verá en el Capítulo 2 de esta tesis, la mayor parte del enriquecimiento de Cd (89%) en los sedimentos de las fosas de evaporación de GN es debida a un enriquecimiento natural en los suelos y sedimentos que rodean a esta región. La baja correlación del Cd reactivo con minerales de Fe reactivo podría

Tabla 1.2 Concentraciones promedio (± 1 desviación estándar) de las fracciones HCl (Me_{HCl}) y HNO_3 (Me_{HNO_3}) de las muestras superficiales de sedimento de la Laguna Ojo de Liebre (LOL) y de núcleos sedimentarios de las fosas de evaporación 1 a 6 de la salina de Guerrero Negro.

Muestra	Fe	Mn	Cu ($\times 10^{-3}$)	Co	Ni ($\times 10^{-2}$)	Zn ($\times 10^{-2}$)	Mo ($\times 10^{-4}$)	Cd ($\times 10^{-2}$)
	<i>Me_{HCl}</i> ($\mu\text{mol g}^{-1}$)							
LOL	11.8 \pm 2.1	0.12 \pm 0.023	9.6 \pm 5.4	0.018 \pm 0.0064	1.9 \pm 0.67	3.6 \pm 0.61	7.1 \pm 4.9	14 \pm 20
Fosa 1	4.4 \pm 3.6	0.23 \pm 0.053	9.1 \pm 3.6	0.051 \pm 0.011	4.8 \pm 0.92	3.3 \pm 2.2	9.0 \pm 4.8	9.9 \pm 8.6
Fosa 2	2.9 \pm 2.6	0.14 \pm 0.061	7.2 \pm 5.2	0.062 \pm 0.042	4.6 \pm 2.1	2.0 \pm 0.80	6.8 \pm 6.0	9.0 \pm 7.4
Fosa 3	18.6 \pm 9.8	0.87 \pm 0.80	16.3 \pm 9.6	0.11 \pm 0.017	6.7 \pm 0.73	5.0 \pm 1.5	22 \pm 22	26 \pm 11
Fosa 4	10.3 \pm 9.3	0.44 \pm 0.15	11.3 \pm 5.3	0.11 \pm 0.041	6.4 \pm 1.5	3.5 \pm 1.4	11.6 \pm 7.0	10.5 \pm 6.4
Fosa 5	4.5 \pm 2.6	0.17 \pm 0.087	12.6 \pm 5.5	0.12 \pm 0.043	6.1 \pm 1.7	2.7 \pm 0.78	(1.93 \pm 3.26) $\times 10^{-2}$	15 \pm 26
Fosa 6	8.6 \pm 2.7	0.26 \pm 0.11	12.6 \pm 3.2	0.075 \pm 0.017	4.3 \pm 0.78	3.1 \pm 0.62	(1.35 \pm 1.11) $\times 10^{-2}$	12.6 \pm 7.3
Muestra	Fe	Mn	Cu ($\times 10^{-3}$)	Co	Ni ($\times 10^{-2}$)	Zn ($\times 10^{-2}$)	Mo ($\times 10^{-3}$)	Cd ($\times 10^{-2}$)
	<i>Me_{HNO3}</i> ($\mu\text{mol g}^{-1}$)							
LOL	2.17 \pm 0.64	(7.5 \pm 4.7) $\times 10^{-3}$	2.5 \pm 0.81	(7.6 \pm 2.6) $\times 10^{-3}$	1.7 \pm 34.8	0.94 \pm 0.12	0.41 \pm 0.12	3.8 \pm 2.2
Fosa 1	0.70 \pm 0.67	0.010 \pm 0.080	11.5 \pm 0.67	0.011 \pm 0.0044	1.7 \pm 0.32	0.84 \pm 0.65	14.7 \pm 14.3	2.7 \pm 1.5
Fosa 2	1.0 \pm 1.7	(7.5 \pm 12) $\times 10^{-3}$	13.6 \pm 15.5	0.018 \pm 0.021	1.1 \pm 0.80	1.5 \pm 1.2	5.8 \pm 4.3	1.8 \pm 0.94
Fosa 3	2.6 \pm 2.8	0.027 \pm 0.039	26.3 \pm 24.6	0.031 \pm 0.017	2.0 \pm 0.91	4.6 \pm 0.66	16.3 \pm 12.1	3.9 \pm 3.9
Fosa 4	1.2 \pm 0.53	(1.5 \pm 0.63) $\times 10^{-3}$	16.0 \pm 9.2	0.032 \pm 0.0069	2.0 \pm 0.39	1.3 \pm 0.34	36.7 \pm 44.3	1.6 \pm 1.0
Fosa 5	1.9 \pm 1.5	(8.8 \pm 4.8) $\times 10^{-3}$	7.7 \pm 3.0	0.049 \pm 0.022	3.0 \pm 0.97	1.4 \pm 0.56	15.1 \pm 21.2	2.7 \pm 0.68
Fosa 6	2.4 \pm 1.1	0.019 \pm 0.012	5.6 \pm 2.5	0.039 \pm 0.022	2.2 \pm 1.2	1.2 \pm 0.52	4.6 \pm 4.1	2.5 \pm 1.5

Tabla 1.3 Coeficientes de correlación de Pearson entre los oxihidróxidos de Fe totales ($^{OxHy}Fe_{Tot}$), amorfos ($^{OxHy}Fe_{Am}$), cristalinos ($^{OxHy}Fe_{Crist}$) y Fe reactivo (Fe_{React}) y los metales Fe y Mn en las fracciones HCl y HNO_3 correspondiente a los núcleos de sedimento de las fosas 1 a 6. Nota: *** $p \leq 0.001$, ** $p \leq 0.01$, * $p \leq 0.05$, NS = no significativo.

	Fe_{HNO3}						Mn_{HNO3}					
	Fosa 1 (n = 18)	Fosa 2 (n = 18)	Fosa 3 (n = 24)	Fosa 4 (n = 18)	Fosa 5 (n = 17)	Fosa 6 (n = 18)	Fosa 1 (n = 18)	Fosa 2 (n = 18)	Fosa 3 (n = 24)	Fosa 4 (n = 18)	Fosa 5 (n = 17)	Fosa 6 (n = 18)
$^{OxHy}Fe_{Tot}$	0.05** 0.27*	NS NS	0.64** 0.90**	NS NS	NS 0.30*	NS NS	NS NS	NS NS	0.64** 0.91**	NS NS	0.27* 0.28*	0.24* NS
$^{OxHy}Fe_{Am}$	NS 0.27*	NS NS	0.22* 0.26**	NS 0.67**	NS NS	NS NS	NS NS	0.25* NS	0.18* 0.24*	NS 0.50**	0.36** NS	NS 0.25*
$^{OxHy}Fe_{Crist}$	NS NS	NS NS	0.59** 0.86**	NS NS	NS 0.28*	NS NS	NS NS	NS NS	0.61** 0.88**	NS NS	NS 0.36**	0.23* NS
Fe_{React}	0.29* 0.98**	0.25* 0.68**	0.80** 0.98**	NS 0.98**	0.24* 0.76**	0.48** 0.92**	NS 0.48**	0.30* 0.95**	0.80** 0.86**	0.86** NS	NS NS	NS NS

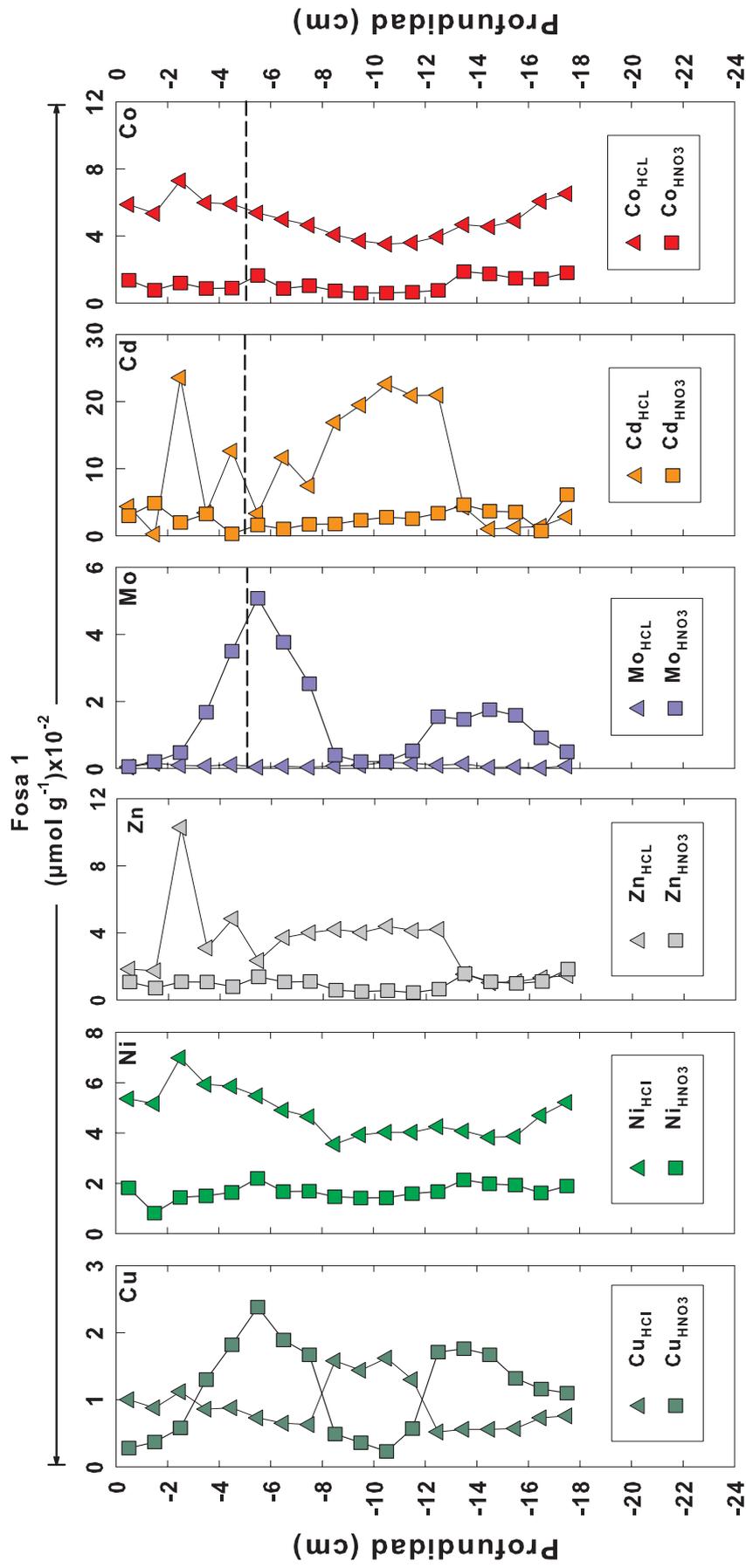


Figura 1.6 Distribución vertical de las concentraciones de Cu, Ni, Zn, Mo, Cd y Co en las fracciones HCl y HNO₃ (Me_{HCl} y Me_{HNO3}) de la fosa de evaporación 1 de la salina de Guerrero Negro. La línea horizontal discontinua en las fosas 4, 5 y 6 indica la interfase tapete microbiano-sedimento.

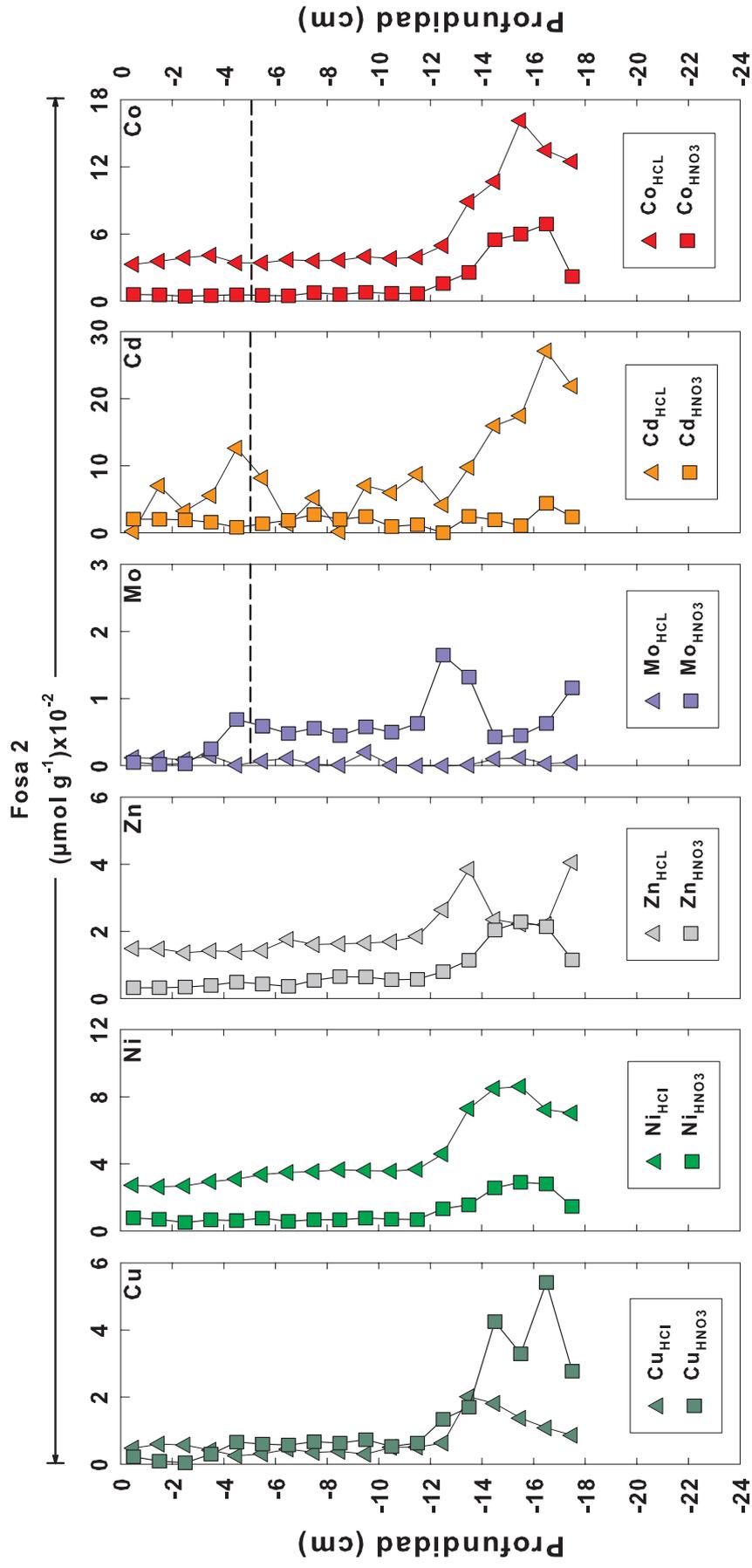


Figura 1.7 Distribución vertical de las concentraciones de Cu, Ni, Zn, Mo, Cd y Co en las fracciones HCl y HNO₃ (Me_{HCl} y Me_{HNO3}) de la fosa de evaporación 2 de la salina de Guerrero Negro. La línea horizontal discontinua en las fosas 4, 5 y 6 indica la interfase tapete microbiano-sedimento.

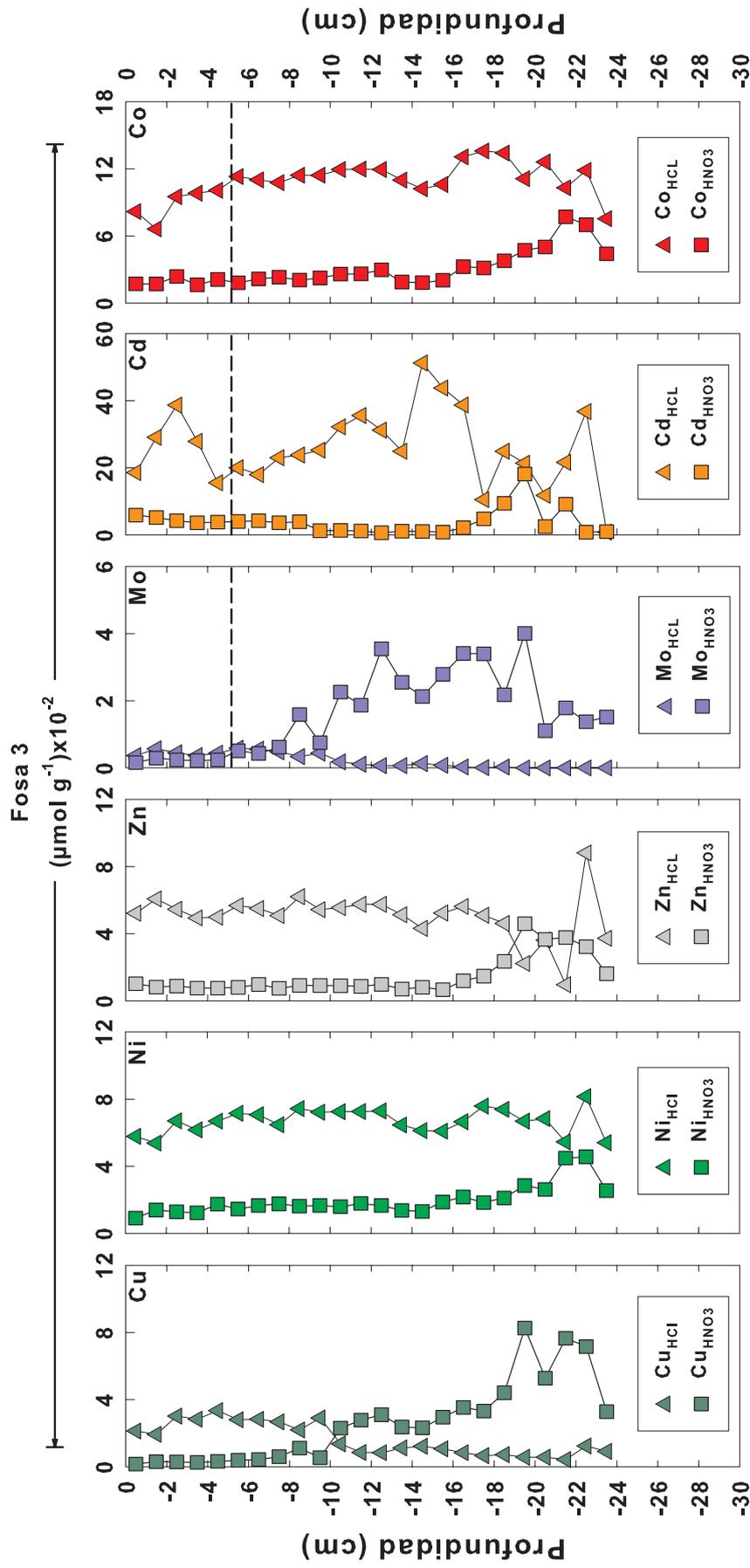


Figura 1.8 Distribución vertical de las concentraciones de Cu, Ni, Zn, Mo, Cd y Co en las fracciones HCl y HNO₃ (Me_{HCl} y Me_{HNO3}) de la fosa de evaporación 3 de la salina de Guerrero Negro. La línea horizontal discontinua en las fosas 4, 5 y 6 indica la interfase tapete microbiano-sedimento.

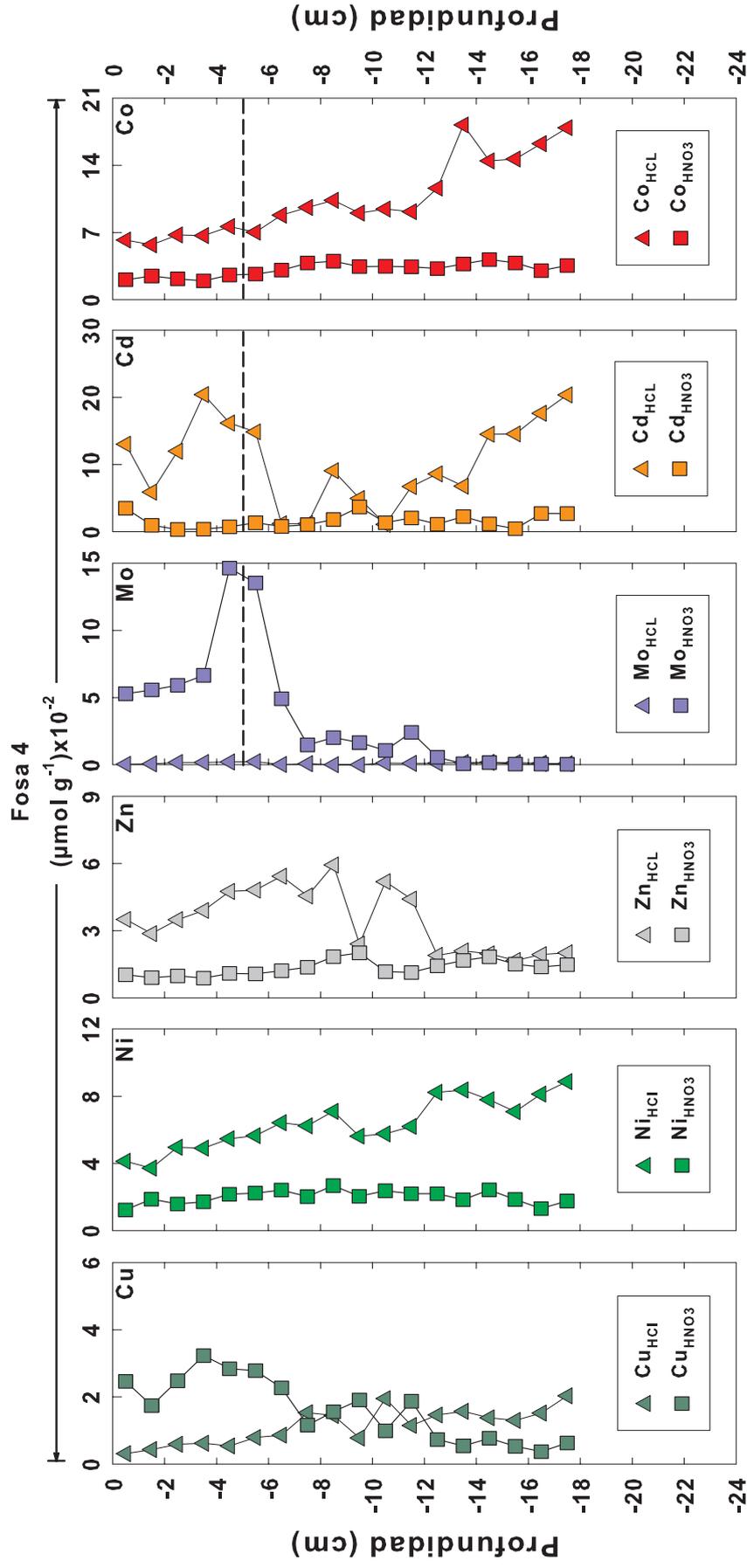


Figura 1.9 Distribución vertical de las concentraciones de Cu, Ni, Zn, Mo, Cd y Co en las fracciones HCl y HNO₃ (Me_{HCl} y Me_{HNO₃}) de la fosa de evaporación 4 de la salina de Guerrero Negro. La línea horizontal discontinua en las fosas 4, 5 y 6 indica la interfase tapete microbiano-sedimento.

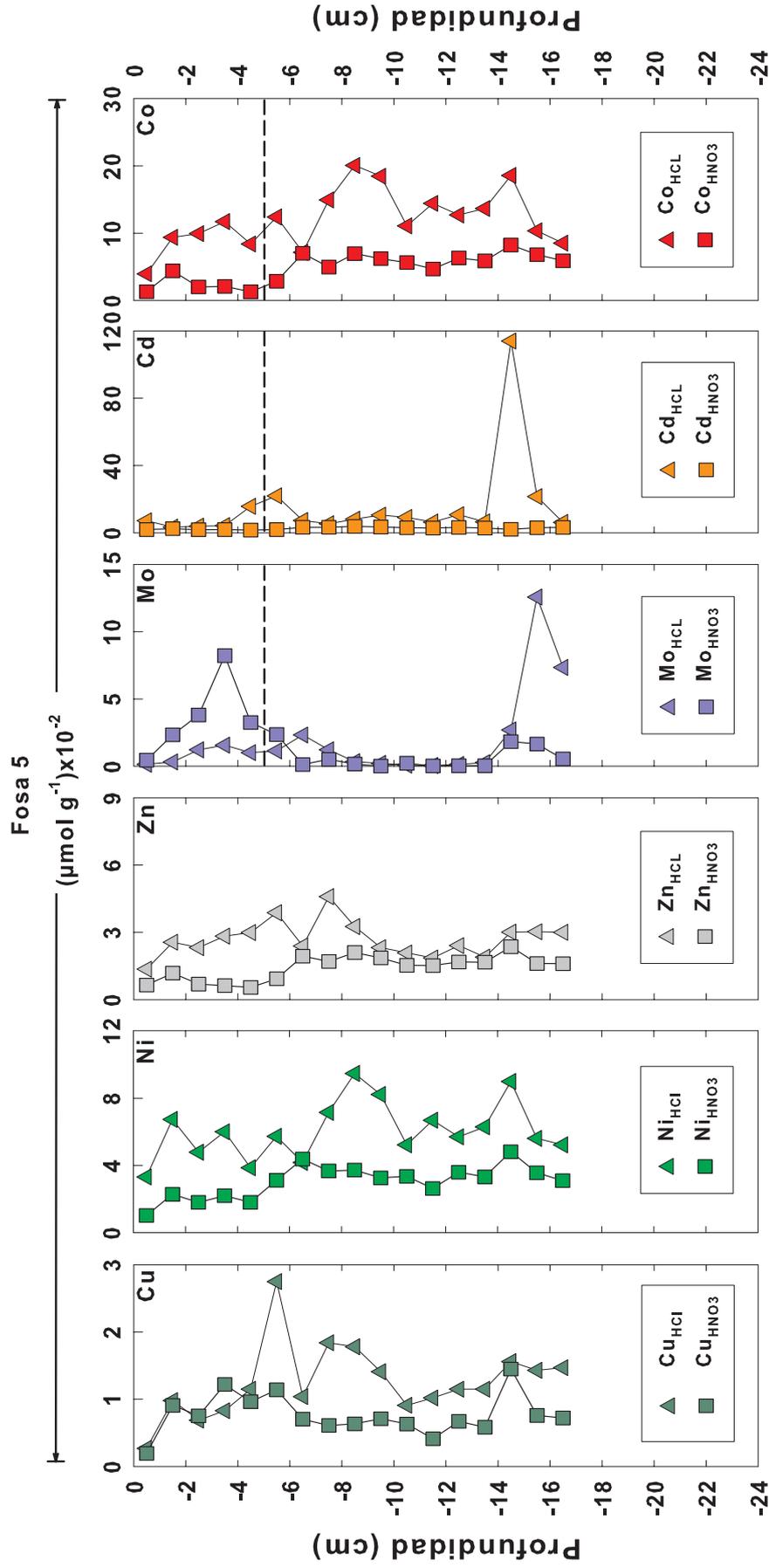


Figura 1.10 Distribución vertical de las concentraciones de Cu, Ni, Zn, Mo, Cd y Co en las fracciones HCl y HNO₃ (Me_{HCl} y Me_{HNO3}) de la fosa de evaporación 5 de la salina de Guerrero Negro. La línea horizontal discontinua en las fosas 4, 5 y 6 indica la interfase tapete microbiano-sedimento.

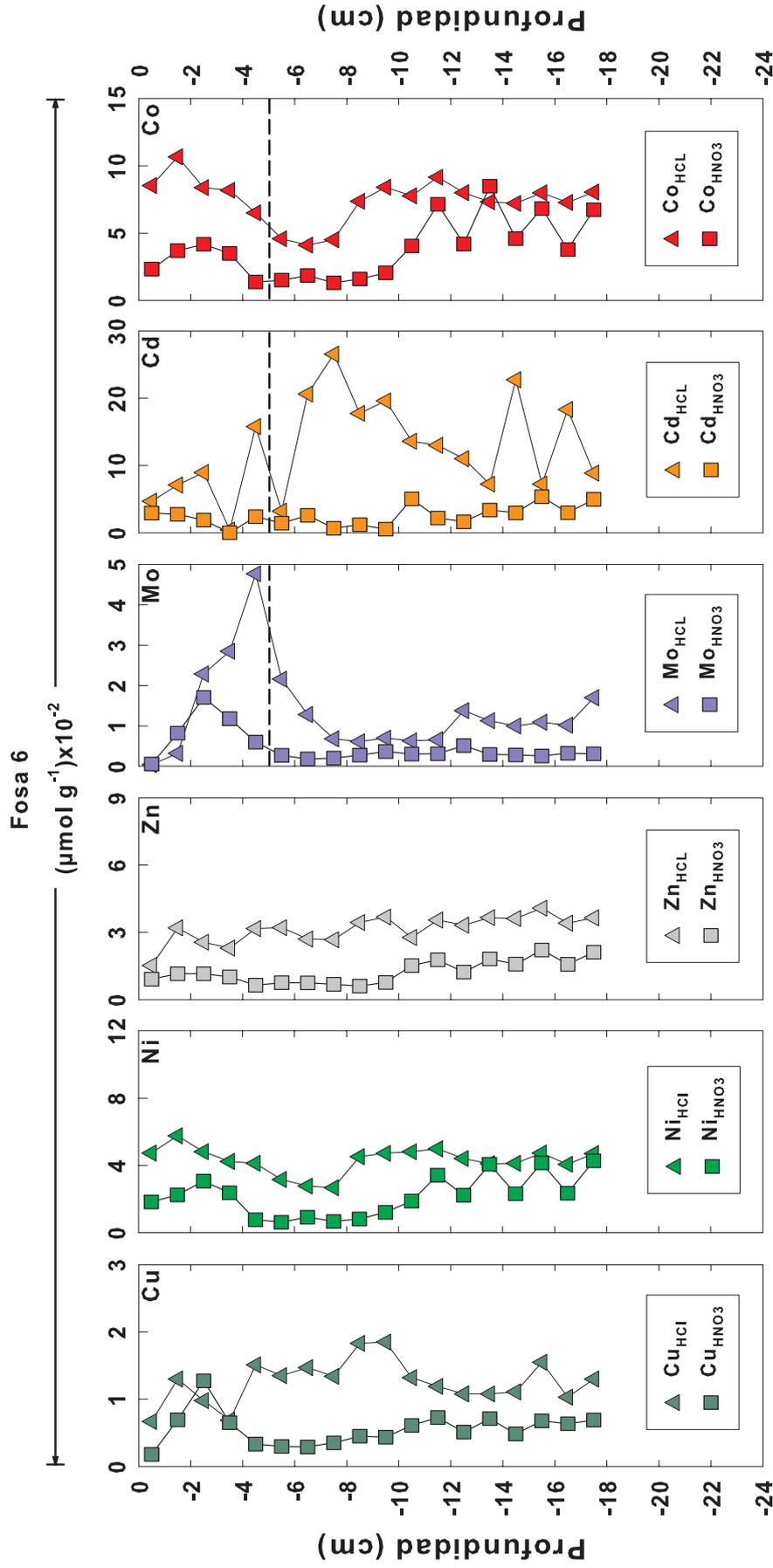


Figura 1.11 Distribución vertical de las concentraciones de Cu, Ni, Zn, Mo, Cd y Co en las fracciones HCl y HNO₃ (Me_{HCl} y Me_{HNO₃}) de la fosa de evaporación 6 de la salina de Guerrero Negro. La línea horizontal discontinua en las fosas 4, 5 y 6 indica la interfase tapete microbiano-sedimento.

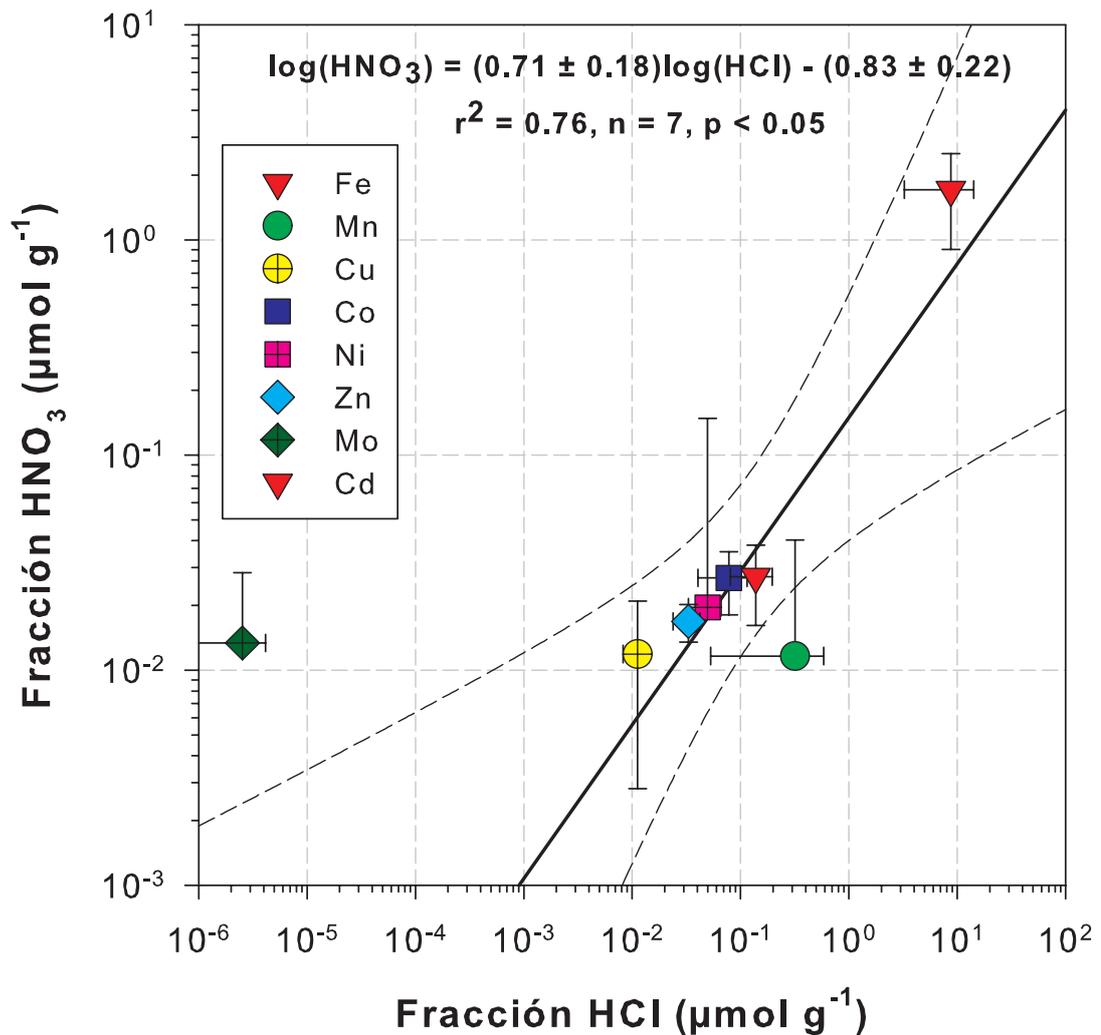


Figura 1.12 Correlación lineal logarítmica entre los valores promedio (\pm una desviación estándar) de la fracción HCl y los de la fracción HNO₃ de los metales medidos en este estudio, en sedimentos de la Laguna Ojo de Liebre y de las fosas de evaporación de Guerrero Negro, así como en tapetes microbianos, todos combinados. Se muestra el coeficiente de determinación (r^2), número de muestras (n) y significancia de la regresión (p).

entonces ser interpretada como una característica del origen del Cd en la región de GN.

Es interesante observar que al comparar todos los metales medidos en las fracciones HCl y HNO₃, presentan una correlación logarítmica significativa ($p < 0.05$, $r^2 = 0.76$; Figura 1.12), excepto el Mo. Este metal se diferencia de los demás metales porque se sale por completo de la tendencia lineal, lo cual apoya la hipótesis de que el comportamiento del Mo, en general, es diferente al de los demás metales, sugiriendo que el Mo es el único metal que presenta una relación con la pirita/materia orgánica (i.e., fracción HNO₃) en los tapetes y sedimentos de las fosas.

1.4.3 DOP y DTMP

Como se mencionó en la introducción de este capítulo, estudios relacionados con los procesos de formación de pirita autigénica y su influencia en la concentración de metales traza han demostrado que el grado de piritización de los metales traza (DTMP) generalmente se incrementa conforme aumenta el grado de piritización (DOP) de los sedimentos (Huerta-Díaz y Morse, 1992), aunque en ambientes limitados por Fe reactivo, como sería el caso de Guerrero Negro, el comportamiento de ciertos metales traza pudiera ser diferente al esperado. Sin embargo, como se muestra en la Figura 1.13, los valores promedio de DTMP del Mo y, sorprendentemente, también los del Cd calculados para sedimentos de las fosas de evaporación, muestran una elevada afinidad por la pirita, cuando se les compara con otros ambientes sedimentarios. En el caso particular del Mo, la elevada afinidad por la pirita (promedio de $60 \pm 31\%$) en todos los sedimentos de la región de estudio es mayor a lo reportado para otros ambientes sedimentarios (Figura 1.13). Estos resultados muestran que aparentemente la coprecipitación de Mo con pirita se ve promovida por la limitación en la producción de pirita autigénica por Fe reactivo. En el caso particular del Cd, se ha reportado muy baja y/o nula asociación con este mineral (DTMP < 10%; Huerta-Díaz y Morse, 1992). Sin embargo y de acuerdo con los resultados obtenidos en este trabajo, en ambientes con limitación en la producción de pirita por Fe reactivo, como sería el caso de GN, este comportamiento cambia de manera radical presentando un promedio de Cd-DTMP de $76 \pm 29\%$ para todos los sedimentos de la región. Por último, los metales Cu, Co y Ni en general presentan una mediana afinidad por la pirita (los valores de DTMP se incrementan gradualmente conforme se incrementan los de DOP; Huerta-Díaz y Morse, 1992). En los sedimentos de GN, el Cu, Co y Ni-DTMP promedio es de 48 ± 25 , 23 ± 9 , $26 \pm 8\%$, respectivamente, indicando que no hay diferencias en la asociación al mineral pirita comparado con otros ambientes sedimentarios (Figura 1.13), al menos de acuerdo a lo reportado por Huerta-Díaz y Morse (1992). En el caso de los metales traza Zn y Mn se ha reportado que el Zn presenta una baja afinidad por la pirita (DTMP-Zn < 20%; Huerta-Díaz y Morse, 1992) y una mediana afinidad en el caso del Mn (DTMP-Mn $\approx 40\%$; Huerta-Díaz y Morse, 1992). Sin embargo, en los sedimentos de GN se invierten estas asociaciones: el Zn presenta una mediana asociación con la pirita ($26 \pm 12\%$, rango de 9.5 a 80%) y el Mn una muy baja ($4.8 \pm 3.8\%$, rango de 0.4 a 20%), incluso a valores elevados de DOP ($\sim 100\%$ Figura 1.13). El DOP es uno de los indicadores más confiables para interpretar las condiciones redox en facies sedimentarias ricas en materia orgánica (MO; Raiswell et al., 1988). Por ejemplo, Raiswell et al. (1988) estableció que valores de DOP < 0.45 corresponden a ambientes óxicos, valores entre 0.45 y 0.75 corresponden a ambientes disódicos y valores > 0.75 corresponden a ambientes anódicos (Canfield et al., 1996; Raiswell et al., 2001). En el presente estudio, los sedimentos de la LOL y de las fosas de evaporación (incluidos los tapetes microbianos) presentan un DOP promedio de $23 \pm 24\%$, con un rango de entre 1.1 y 96%. Valdivieso-Ojeda et al. (2014) compararon valores de DOP de diferentes ambientes

sedimentarios con el DOP del tapete microbiano de la fosa 5 de GN ($19 \pm 17\%$, $n = 20$), concluyendo que el grado de piritización promedio del tapete no se diferencia apreciablemente del DOP de ambientes anóxicos sulfídicos e incluso de ambientes óxicos, debido principalmente a la limitación en la formación de pirita por la escasez de Fe reactivo (Huerta-Díaz et al., 2011). Sin embargo, permanece la incógnita de si el bajo DOP se extiende a todo el sistema hipersalino de GN o si es una característica única de los tapetes microbianos de la fosa 5. Con el propósito de aclarar esta pregunta, se compararon los datos de diferentes ambientes sedimentarios óxicos, anóxico-sulfídicos y euxínicos, recopilados por Valdivieso-Ojeda et al. (2014), con los datos de DOP en sedimentos de GN (de la LOL y de las fosas de evaporación 1 a 6). De acuerdo a la Figura 1.14 está claro que, en promedio, el DOP de las muestras del presente estudio (tapetes microbianos de la fosa 5 incluidos) se ubica en la región que corresponde a los ambientes óxicos, muy posiblemente debido a la limitación en la formación de pirita autigénica ocasionada por la escasez de Fe reactivo.

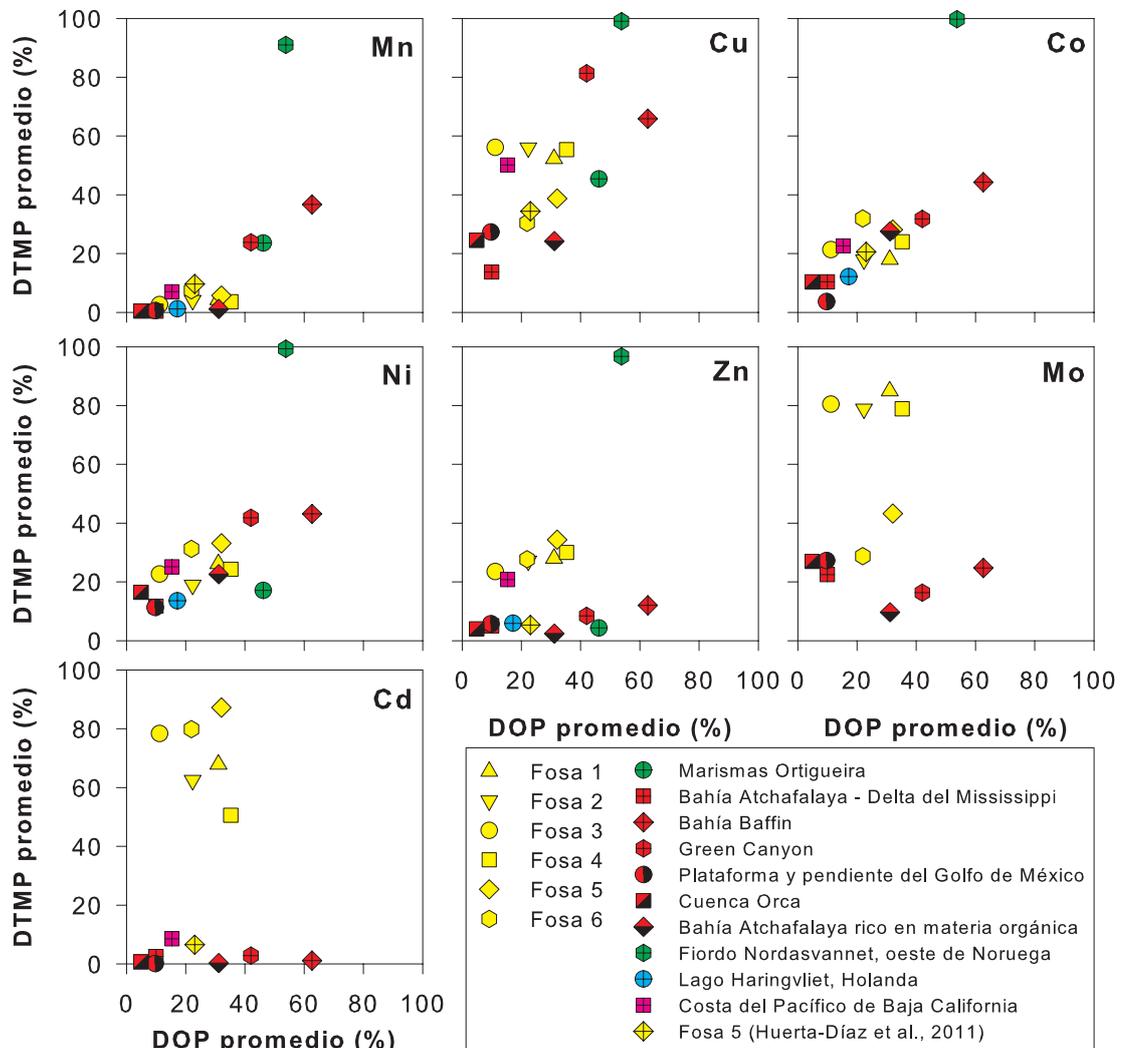


Figura 1.13 Grados de piritización (DOP) promedio versus el grado de piritización de metal traza (DTMP) promedio de Mn, Cu, Co, Ni, Zn, Mo y Cd en los núcleos sedimentarios de las fosas de evaporación de la salina de Guerrero Negro (los valores incluyen sedimentos y tapetes microbianos). Para propósitos comparativos, se presentan los valores promedio de Marismas de Ortigueira (España; Otero y Macías, 2003), Bahía Baffin (Texas), Bahía Atchafalaya - Delta del Mississippi, Green Canyon (Golfo de México), Cuenca Orca (Golfo de México) y Plataforma y pendiente del Golfo de México (Huerta-Díaz y Morse, 1992), Lago Haringvliet (Holanda; Canavan et al., 2007), la costa del Pacífico de Baja California (México; Nava-López y Huerta-Díaz, 2001; Nava-López, 2002), y Fosa 5 (Guerrero Negro, Huerta-Díaz et al., 2011).

1.4.4 Implicaciones paleoceanográficas

En el presente trabajo y en estudios previos (Reimer y Huerta-Díaz, 2010; Huerta-Díaz et al., 2011, 2012; Valdivieso-Ojeda et al., 2014), se ha estudiado principalmente la biogeoquímica de los metales traza en sedimentos de la LOL y de las fosas de evaporación de la salina de GN, tanto en tapetes microbianos como en los suelos circundantes, incluyendo nutrientes en el agua de las fosas (Reimer y Huerta-Díaz, 2010). Como resultado de estos estudios se han revelado características muy particulares que hacen única a la región de Guerrero Negro: (1) Es una zona costera extremadamente hipersalina, desde la Laguna Ojo de Liebre ($S = 45$ ups) hasta las fosas de evaporación de la salina (S hasta 330 ups); (2) presencia de tapetes microbianos fotosintéticos (grosor de 5 a 7 cm) macroscópicos, laminados y coherentes en algunas de las fosas de evaporación de la salina; (3) concentraciones muy bajas de $^{OxHy}Fe_{Tot}$ ($< 18 \mu\text{mol g}^{-1}$), $^{OxHy}Fe_{Am}$ ($< 11.4 \mu\text{mol g}^{-1}$) y $^{OxHy}Fe_{Crist}$ ($< 8.9 \mu\text{mol g}^{-1}$) en suelos y sedimentos de toda la región comparadas con otros ambientes sedimentarios (Figura 1.2); (4) limitación en la formación de minerales autigénicos de sulfuros de Fe (e.g., pirita), debido a la baja disponibilidad de Fe reactivo (Huerta-Díaz et al., 2011, 2012); (5) elevados enriquecimientos de algunos metales traza (FE_{Me}) como el Mo ($FE_{Mo} = 297 \pm 135$; Valdivieso-Ojeda et al., 2014), Cd ($FE_{Cd} = 57 \pm 39$; Huerta-Díaz et al., 2012) y Co ($FE_{Cd} = 9$; Valdivieso-Ojeda, 2009) en tapetes microbianos; (6) bajos valores de DOP (9.8 a 35%; este trabajo) en sedimentos de la LOL y de las fosas de evaporación; (7) elevados valores del grado de sulfidización ($DOS = 14$ a 100%; Huerta-Díaz et al., 2011); y (8) valores 77 veces más elevados de carbono orgánico/azufre-pirítico (razón molar) en tapetes ($C/S = 2.9 \times 10^2$ a 27×10^2) y sedimentos ($C/S = 0.81 \times 10^2$ a 6.6×10^2), que los encontrados en sedimentos marinos normales (7.5 ± 2.1 ; Huerta-Díaz et al., 2011). Todas estas características pueden ser utilizadas como herramientas aplicadas a estudios paleoceanográficos debido a que pueden servir como huellas (*finger prints*) o indicadores de antiguas zonas hipersalinas durante el pasado geológico de la Tierra. Aunque en la actualidad las regiones costeras hipersalinas no son muy abundantes (25% de área de cobertura mundial; Warren, 2010), sí lo fueron durante el pasado geológico de la Tierra, cuando el área de cobertura de las evaporitas era mucho mayor (40% en el periodo Terciario, 55% en el Cretácico, 65% en el Jurásico, 70% en el Triásico y 75% en el Pérmico; Warren, 2010).

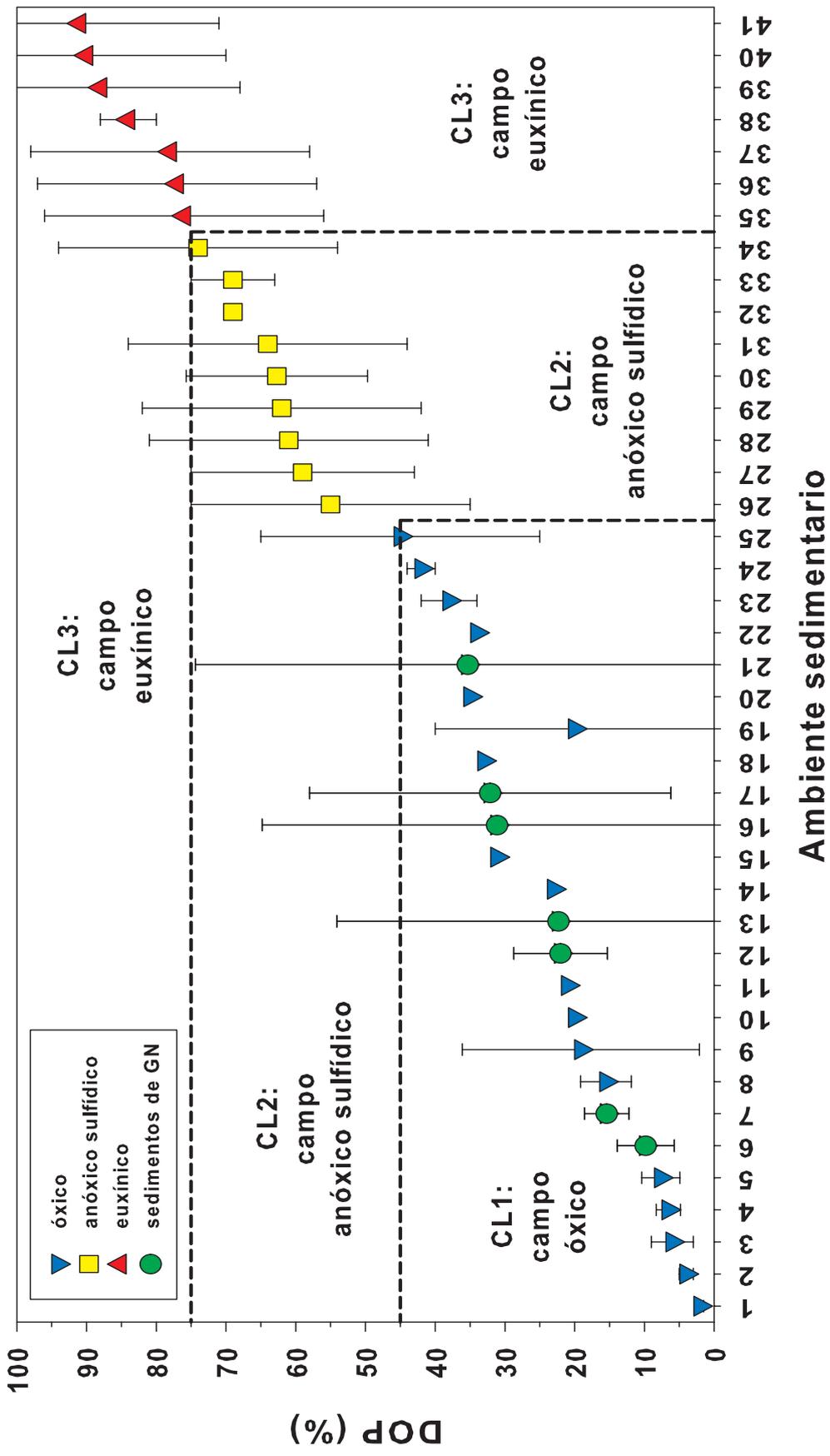


Figura 1.14 Grado de piritización promedio ($DOP \pm 1\sigma$) de sedimentos superficiales de la Laguna Ojo de Liebre y de sedimentos y tapetes microbianos de las fosas de la salina de Guerrero Negro comparados con valores reportados de otros ambientes sedimentarios (AS). AS 1-3: sedimentos bajo aguas óxicas del Fiordo y Golfo de San Lawrence, Canadá (Gagnon et al., 1995); AS 4, 5, 8 y 15: sedimentos óxicos de la Bahía de Atchafalaya y sedimentos anóxicos sulfídicos de la Bahía Baffin (Huerta-Díaz y Morse, 1992); AS 6,7,12,13,16,17 y 21: sedimentos óxicos superficiales de Laguna Ojo de Liebre y sedimentos anóxicos sulfídicos de las fosas de evaporación de la salina de Guerrero Negro (este trabajo); AS 9: tapetes microbianos hipersalinos de Guerrero Negro, México (Valdivieso-Ojeda et al., 2014); AS 10, 11, 14, 18: sedimentos de la costa de Connecticut (Berner, 1970); AS 22 y 32: sedimentos óxicos hipersalinos del Lago Solar, Egipto, y sedimentos anóxicos del Lago Cisó (Hartgers et al., 1997); AS 20: sedimentos óxicos del Devónico (Briggs et al., 1991); AS 23: sedimentos anóxicos de la Bahía Authie, Francia (Billon et al., 2001); AS 19, 25, 26, 28, 29, 31, 34 - 37, 39 - 41: arcillas negras del Paleoproterozoico tardío y del Mesoproterozoico temprano, Australia (Shen et al., 2002); AS 24: sedimentos anóxicos sulfídicos del sitio FOAM, Long Island Sound (Canfield et al., 1992); AS 27: sedimentos anóxicos sulfídicos de Offatts Bayou Basin, Texas (Cooper y Morse, 1996); AS 33: sedimentos anóxicos sulfídicos microlaminados de la Cuenca Cariaco, Venezuela (Lyons et al., 2003); y AS 38: arcillas del Jurásico Temprano (Raiswell y Berner, 1985). Las líneas discontinuas marcan los límites propuestos por Raiswell et al. (1988) para diferentes clases de ambientes sedimentarios (CL1 a CL3): óxicos ($DOP < 45\%$), anóxicos ($\geq 45DOP \leq 75\%$), y euxínicos ($DOP > 75\%$), respectivamente.

Esto sugiere que las zonas hipersalinas pudieron tener un impacto significativo en los ciclos de los elementos a escala global (Valdivieso-Ojeda et al., 2014), sugiriendo que el estudio de los procesos biogeoquímicos en este tipo de ambientes en la actualidad pudiera servir como modelo para poder interpretar el impacto que pudieron tener estas zonas hipersalinas en la química del océano y de los sedimentos a través del tiempo geológico. Por ejemplo: (1) limitación en la formación de minerales autigénicos de Fe, (2) presencia de tapetes microbianos que acumulan los minerales de Fe reactivo, (3) secuestro de metales tales como Mo, Cd y Co y su probable influencia en la productividad primaria y, por último, (4) las implicaciones paleoclimáticas al funcionar los sedimentos hipersalinos como sumideros de carbono orgánico.

1.5 Conclusiones

Toda la región, incluyendo tanto a los suelos circundantes como a los sedimentos de las fosas de evaporación y de la Laguna Ojo de Liebre, se encuentran deficientes en Fe reactivo y oxihidróxidos de Fe. Esta deficiencia tiene un impacto significativo en la producción de minerales autigénicos de Fe, limitando la cantidad de pirita que puede ser producida en los sedimentos óxicos y anóxicos sulfídicos de la región. Esta limitación en la formación de pirita autigénica se ve reflejada en los bajos valores de DOP y en el elevado grado de asociación (e.g., coprecipitación) de algunos metales traza (e.g., Mo) a este mineral, tanto en los sedimentos de las fosas de evaporación como en los de la Laguna Ojo de Liebre. Los tapetes microbianos de antiguas y extensas zonas hipersalinas durante el pasado geológico de la Tierra pudieron tener un impacto mucho más importante en la química del océano, promoviendo la limitación en la formación de

minerales autigénicos de sulfuros de Fe y secuestrando al Fe reactivo y metales traza asociados (Mo, Cd y Co).

1.6 Referencias

Berner R.A. (1970) Sedimentary pyrite formation. *Am J Sci* 268:1-23.

Berner R.A. and Raiswell R. (1983) Burial of organic carbon and pyrite sulfur in sediments over Phanerozoic time: a new theory. *Geochim. Cosmochim. Acta* 47:855-862.

Berner R.A. and Raiswell R. (1984) C/S method for distinguishing freshwater from marine sedimentary rocks. *Geology* 12:365-368.

Billon G., Ouddane B., Laureyns J., Boughriet A. (2001) Chemistry of metals sulfides in anoxic sediments. *Phys Chem Chem Phys* 3:3586-3592.

Briggs D.E.G., Bottrell S.H., Raiswell R. (1991) Pyritization of soft-bodied fossils: Beecher's Trilobite Bed, Upper Ordovician, New York State. *Geology* 19:1221-1224.

Burdige D.J., Nealson K.H. (1986) Chemical and microbiological studies of sulfide-mediated manganese reduction. *Geomicrobiology Journal* 4: 361-387.

Canavan R.W., Van Cappellen P., Zwolsman J.J.G., van den Berg G.A., Slomp C.P. (2007) Geochemistry of trace metals in a fresh water sediment: field results and diagenetic modeling. *Sci. Tot. Environ.* 381: 263–279.

Canfield D.E. (1989) Sulfate reduction and oxic respiration in marine sediments: implications for organic preservation in euxinic environments. *Deep Sea Research* 36(1): 121-138.

Canfield D.E., Des Marais D.J. (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 the term 'suboxic' would go away. *Geobiology.* 7: 385-392.

Canfield D.E., Raiswell R., Bottrell S. (1992) The reactivity of sedimentary iron minerals toward sulfide. *Am J Sci* 292:659-683.

Canfield D.E., Lyons T.W., Raiswell, R. (1996) A model for iron deposition to euxinic Black Sea sediments. *Am J Sci* 296:818-834.

Carmona R., Danemann G. (2000) Distribución espacio-temporal de aves pelecaniformes en la salinda de Guerrero Negro, B.C.S., México. *Hidrobiológica*. 10(2): 85-90.

Castellanos A., Ortega-Rubio A. (1995) Artificial nesting sites and ospreys at Ojo de Liebre and Guerrero Negro Lagoons, Baja California Sur, Mexico. *J. Field Ornithol.* 66(1): 117-127.

Chao T.T., Theobald Jr. P.K. (1976) The significance of secondary iron and manganese oxides in geochemical exploration. *Econ. Geol.* 71:1560-1569.

Cooper, D.C., Morse, J.W. (1996) The chemistry of Offatts Bayout, Texas: A seasonally highly sulfidic basin. *Estuaries* 19:595-611.

Des Marais D.J. (1995) The Biogeochemistry of hipersaline microbial mats, in: Jones J.G. (Eds.), *Advances in Microbial Ecology*, Volume 14, Plenum Press, New York, pp. 251-274.

Gagnon, C., Mucci, A., Pelletier, É. (1995) Anomalous accumulation of acid-volatile sulphides (AVS) in a coastal marine sediments, Saguenay Fjord, Canada. *Geochim Cosmochim Acta* 59:2663-2675.

Glasby, G.P. (1984) Manganese in the marine environment. *Oceanography and marine biology an annual review* 22: 169-191.

Hartgers, W.A., López, J.F., Damsté, J.S.S., Reiss, C., Maxwell, J.R., Grimalt, J.O. (1997) Sulfur-binding in recent environments: II. Speciation of sulfur and iron and implications for the occurrence of organo-sulfur compounds. *Geochim Cosmochim Acta* 61:4769-4788.

Holser W.T. (1966) Diagenetic polyhalite in recent salt from Baja California. *Am. Mineralogist.* 51: 99-109.

Huerta-Díaz M.A., Morse J.W. (1990) A quantitative method for determination of trace metal concentrations in sedimentary pyrite. *Mar. Chem.* 29, 119-144.

Huerta-Díaz M.A., Morse J.W. (1992) Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 56, 2681-2702.

Huerta-Díaz M.A., Delgadillo-Hinojosa F., Otero X.L., Hernández-Ayón J.M., Segovia-Zavala J.A., 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, México. *Aquat. Geochem.* 17, 603-628.

Huerta-Díaz M.A., Degadillo-Hinojosa F., Siqueiros-Valencia A., Valdivieso-Ojeda J.A., Reimer J.J., Segovia-Zavala A. (2012) Millimeter-scale resolution

of trace metal distributions in microbial mats from a hypersaline environment in Baja California, Mexico. *Geobiology*. 10:531-547.

Jørgensen B.B., Des Marais D.J. (1986) Competition for sulfide among colorless and purple sulfur bacteria in cyanobacterial mats. *FEMS Microbiology Ecology* 38: 179-186

Kinsman D.J. (1966) Gypsum and anhydrite of recent age. Trucial Coast, Persian Gulf in J.L. Rau (editores). *Proc. Second Salt Symposium*. Northern Ohio. *Geol. Soc.* 1: 302-326.

Krishnaswami S., Turekian K.K., Bennett J.T. (1984) The behavior of ^{232}Th and the ^{238}U decay chain nuclides during magma formation and volcanism, *Geochim. Cosmochim. Acta* 48:505-511.

Li Y.H., Schoonmaker J.E. (2003) Chemical composition and mineralogy of marine sediments, in: Holland H.D., Turekian K.K. (Eds.), *Sediments, Diagenesis, and Sedimentary Rocks*. Vol. 7, First edition. *Treatise on Geochemistry*, pp. 1-35.

López-Cortés A. (1998) Ecología y biotecnología de las comunidades microbianas. *Ciencia y desarrollo*. 139, 11-17.

Lord III, C.J. (1982) A selective and precise method for pyrite determination in sedimentary materials. *J. Sed. Petrology* 52: 664-666.

Lyons, T.W., Werne, J.P., Hollander, D.J., Murray, R.W. (2003) Contrasting sulfur geochemistry and Fe/Al and Mo/Al ratios across the last oxic-to-anoxic transition in the Criaco Basin, Venezuela. *Chem Geol* 195:131-157.

Macías-Zamora J.V., Sánchez-Osorio, J.L., Ríos-Mendoza L.M., Ramírez-Álvarez N., Huerta-Díaz M.A., López-Sánchez D. (2008) Trace metals in sediments and *Zostera marina* of San Ignacio and Ojo de Liebre Lagoons in the Central Pacific Coast of Baja California, México. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 55, 218-228.

McKeague J.A., Day J.H. (1996) Dithionite- and ocalate-extractable Fe and Al as aids in diferentiating various classes of soils. *Can. J. Soil Sci.* 46: 13-22.

Myers, C.R., Nelson K.H. (1988) Bacterial manganese reduction and growth with manganese oxide as the sole electron acceptor. *Science* 240:1319-1321.

Nava-López, C. (2002) Biogeoquímica de metales traza en sedimentos frente a la costa noroccidental de Baja California, México. Ph.D. Dissertation, Universidad Autónoma de Baja California, 164 p.

Nava-López C., Huerta-Díaz M.A. (2001) Degree of trace metal pyritization in sediments from the Pacific coast of Baja California, Mexico. *Cienc. Mar.* 27:

289–309.

Otero X.L., Macias F. (2003) Spatial variation in pyritization of trace metals in salt-marsh soils. *Biogeochemistry*. 62: 59–86.

Phleger F.B. (1969) A modern evaporite deposit in Mexico: *Am. Assoc. Petroleum Geologist Bull.* 53: 824- 829.

Phleger F.B. y Ewing G.C. (1958) Sedimentology and oceanography of coastal lagoons in Baja California, Mexico. *Geol. Soc. Amer. Bull.* 73: 145-182.

Pinckney J.L., Paer H.W. (1997) Anoxygenic photosynthesis and nitrogen fixation by a microbial mat community in a Bahamian Hypersaline Lagoon. *Appl. Environ. Microb.* 63, 420-426.

Raiswell R., Berner R.A. (1985) Pyrite formation in euxinic and semi-euxinic sediments. *Am. J. Sci.* 285, 710-724.

Raiswell, R., Buckley, F., Berner, R.A., Anderson, T.F. (1988) Degree of pyritization of iron as a paleoenvironmental indicator of bottom-water oxygenation. *J Sediment Petrol* 58:812-819.

Raiswell, R., Newton, R.J., Wignall, P.B. (2001) An indicator of water-column anoxia: resolution of biofacies variations in the Kimmeridge Clay (Upper Jurassic, U.K.) *J Sediment Res* 71:286-294.

Reimer J. (2011) Especiación de fósforo, carbono orgánico, y limitación de hierro reactivo en los sedimentos hipersalinos de Guerrero Negro, Baja California Sur, México. Universidad Autónoma de Baja California. Facultad de Ciencias Marinas e Instituto de Investigaciones Oceanológicas. Trabajo de tesis de doctorado.

Reimer J., Huerta-Díaz M.A. (2010) Phosphorus speciation and sedimentary fluxes in hypersaline sediments of the Guerrero Negro salt evaporation area, Baja California Sur, Mexico. *Estuaries and Coasts*. DOI 10.1007/s12237-010-9308-z.

Roden E.E. y 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.

Schaanning M., Naes K., Egeberg P.K., Borné F. (1988) Cycling of manganese in the permanently anoixc Drammensfjord. *Mar. Chem.* 23: 365-382.

Schulz H.D., Zabel M. (2006) *Marine Geochemistry*. Segunda edición. Springer 574 p.

Shen, Y., Canfield, D.E., Knoll, A.H. (2002) Middle Proterozoic ocean chemistry: evidence from the McArthur Basin, Northern Australia. *Am J Sci* 302:81-109.

Souza V., Espinosa-Asuar L., Escalante A.E., Eguiarte L.E., Farmer J., Forney L., Lloret L., Rodríguez-Martínez J.M., Soberón X., Dirzo R., Elser J.J. (2006) An endangered oasis of aquatic microbial biodiversity in the Chihuahuan desert. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 103: 6565-6570.

Valdivieso-Ojeda J.A. (2009) Distribución de elementos traza selectos en tapetes microbianos y estromatolitos de diferentes ambientes y edades. Universidad Autónoma de Baja California. Facultad de Ciencias Marinas e Instituto de Investigaciones Oceanológicas. Trabajo de tesis de maestría.

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. *Chemical Geology* 363: 341-354.

Warren J.K. (2010) Evaporites through time: Tectonic, climatic and eustatic controls in marine and nonmarine deposits. *Earth Sci. Rev.* 98: 217-268.

Capítulo 2.0 Enriquecimiento de metales en tapetes microbianos, sedimentos y suelos del sistema hipersalino de Guerrero Negro

2.1 Introducción

Al noroeste de México se encuentra una de las regiones más áridas del país (Figura 2.0), razón por la cual en esta zona se localiza uno de los sistemas hipersalinos más grandes del hemisferio norte. Este sistema se encuentra en la porción media occidental de la península de Baja California y está rodeado por suelos áridos y semiáridos. La zona tiene como característica dominante la escasez de lluvia, por lo que estos suelos raramente se encuentran saturados con agua por periodos prolongados de tiempo. Como resultado de esta escasez de agua, la mayoría de este tipo de suelos acumulan carbonatos, yeso y otras sales solubles. Generalmente son alcalinos y tienen mucho menor cantidad de materia orgánica (<1.5%) que los suelos de áreas más húmedas (Han, 2007). La fuente primaria de elementos traza (e.g., Cd, Cu, Co, Cr, Ni, Pb, Hg, Mn, As, Se, Mo y B) en suelos de regiones áridas y semiáridas en todo el mundo es la "roca madre", la cual está compuesta de rocas sedimentarias derivadas de la erosión de rocas ígneas y metamórficas (como lo es el batolito que da forma a la península de Baja California) y, en menor medida, de rocas sedimentarias producto de la actividad biológica (e.g., carbonatos de antiguos arrecifes de moluscos). Los elementos traza presentes en este tipo de suelos eventualmente pueden ser transportados y dispersados por la acción del viento, incluso a lo largo de grandes distancias (del orden de miles de kilómetros; Duce y Tindale, 1991; Sarthou et al., 2003; de Jong et al., 2007; Castillo et al., 2008; Chen et al., 2008; Wagener et al., 2008). En general, las concentraciones de la mayoría de los elementos traza en suelos de todo el mundo se encuentran entre 1/3 y 3 veces la concentración promedio de la corteza terrestre (Han, 2007; Tabla 2.0).

Una de las características de la región central de la península es su baja precipitación pluvial (15 a 120 mm año⁻¹; Des Marais, 1995), excepto durante la presencia de huracanes ocasionales cuando puede ser incrementada sustancialmente, así como un alto grado de evaporación (1700 mm año⁻¹; datos de la Compañía Exportadora de Sal, 1980). También se presenta una constante incidencia del viento (18 km h⁻¹; Des Marais, 1995) prácticamente durante todo el año. Por estas razones, la Compañía Exportadora de Sal (ESSA) eligió este lugar como el ideal para extraer sal a partir de la evaporación del agua de mar. El proceso de obtención de la sal comienza bombeando agua de la Laguna Ojo de Liebre (LOL), con salinidad (S) de entre 44 y 47 ups, mediante una estación de bombeo (3-A; Figura 2.1) hacia la fosa de evaporación 1. El agua de la fosa de evaporación 1 pasa a la fosa de vaporación 2, de aquí a la 3 y así sucesivamente a través de una serie de compuertas hasta llegar a la fosa de evaporación final, la número 13 (S > 310). Una segunda estación de bombeo (km 17; Figura 2.1) lleva entonces el agua de la fosa de evaporación 13 hacia las fosas de cristalización, lugar en donde finalmente precipita el cloruro de sodio. En la

Tabla 2.0 Promedios (en paréntesis) y/o rangos de las concentraciones de elementos traza en diferentes tipos de rocas de la corteza y en diferentes tipos de suelos de todo el mundo. Tabla tomada de Han (2007).

Matriz	Co	Ni	Cu	Zn	Mo	Cd	Pb
	($\mu\text{mol g}^{-1}$)						
Roca ígnea (corteza)	0.08-3.40	(1.28) 0.03-61.3	0.16-1.57	(0.31-1.10) 0.08-16.4	9.4×10^{-3} - 0.07	(7.3×10^{-4}) 8.9×10^{-6} - 5.3×10^{-3}	(0.07) 9.7×10^{-3} - 0.14
Roca sedimentaria (corteza)	1.7×10^{-3} - 0.51	---	9.4×10^{-3} - 1.05	<0.02-22.93	---	(0.03) 4.4×10^{-4} - 4.45	0.07 - 0.10
Suelos (global)	(0.17 -0.25) 1.70×10^{-3} - 5.1	(0.34) 0.09-8.52	(0.47) 0.03 - 3.93	(1.38) 0.02-13.76	2.1×10^{-3} - 0.05	(3.1×10^{-3}) 8.9×10^{-5} - 0.02	(0.07-0.10) 0.05-0.48
Suelos áridos y semiáridos (global)	---	(0.85) 0.09-5.11	---	1.53×10^{-3} - 13.76	(0.021 -0.052)	---	---
California, USA (suelos)	---	(0.86)	(0.59)	(1.26)	---	(2.4×10^{-3})	(0.051)
Arizona, USA (suelos)	---	(0.36)	(0.60)	(1.08)	---	(2.1×10^{-3})	(0.060)

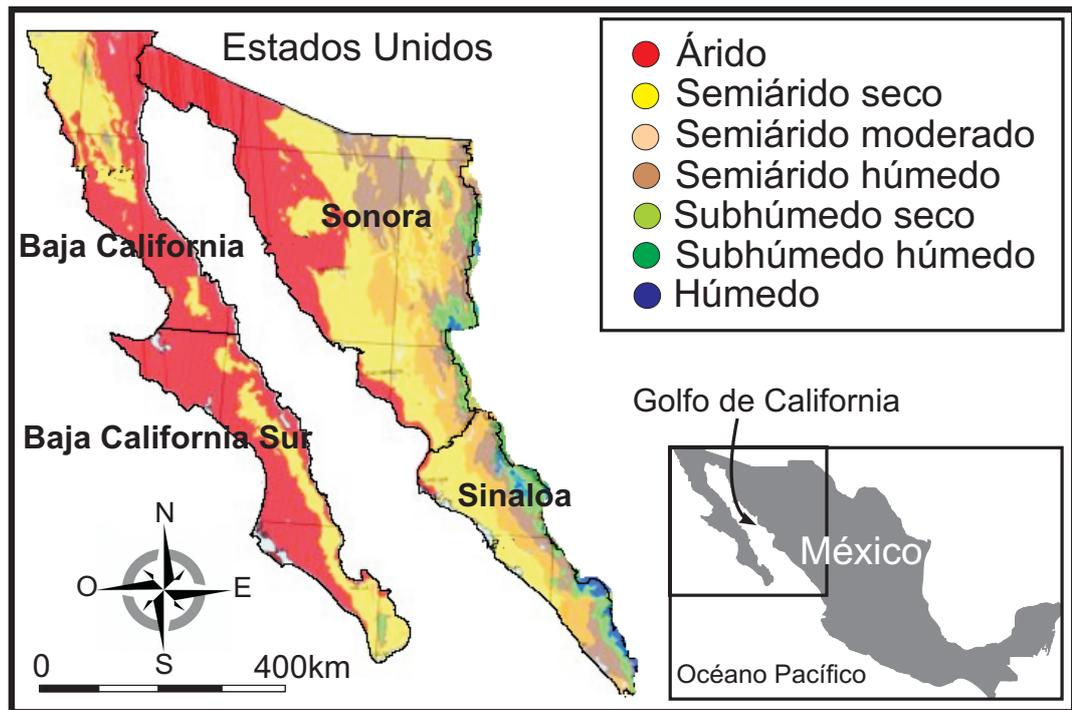


Figura 2.0 Mapa de las zonas áridas y semiáridas del noroeste de México subdivididas en, árido (rojo), semiárido seco (amarillo), semiárido moderado (café claro), semiárido húmedo (café oscuro), subhúmedo seco (verde claro), subhúmedo húmedo (verde oscuro), húmedo (azul oscuro). Tomado de la dirección en internet de la comisión nacional de zonas áridas (CONAZA, <http://www.campomexicano.gob.mx/Zoas/zonas.html>, 2013).

interfase agua-sedimento de algunas de las fosas de evaporación (números 4, 5 y 6; Figura 2.1) se encuentran presentes durante todo el año (López-Cortés, 1998) comunidades microbianas macroscópicas (~5 cm de grosor; Des Marais, 1995) formadas por grupos de microorganismos heterótrofos y autótrofos, los cuales se encuentran en capas laminadas y coherentes dispuestas verticalmente (Pinckney y Paerl 1997) denominadas tapetes microbianos. Estas comunidades prosperan debido a las características de alta salinidad de las fosas y a la ausencia de depredadores. Los tapetes microbianos modernos son considerados como análogos de los que existieron en la Tierra (Walsh y Lowe 1985; Walsh 1992) hace aproximadamente 3,500 millones de años (Walter 1976). En la actualidad los tapetes microbianos representan un modelo que puede ser utilizado para estudiar los ciclos de elementos como el carbono, nitrógeno y azufre (Visscher y Van Gernerden, 1993; Paerl et al., 2001) y las interacciones entre microorganismos y minerales (Visscher et al., 1998; Reid et al. 2000; Krumbein et al., 2003; Dupraz et al., 2004), entre otros.

Una característica única del sistema hipersalino de Guerrero Negro es que se ha reportado que los tapetes microbianos presentes en la fosa de evaporación 5 de la salina se encuentran enriquecidos con Mo en relación al valor promedio de la corteza terrestre (Valdivieso-Ojeda et al., 2014). De acuerdo a estos autores, el factor de enriquecimiento (FE_{Me}) promedio de

este elemento (FE_{Mo}), equivalente a 297 ± 135 , es probablemente debido al secuestro de Mo proveniente del agua de las fosas, el cual es eventualmente incorporado al tapete microbiano. Además del Mo, también se presentan enriquecimientos, aunque de menor magnitud, de otros metales como el Cd ($FE_{Cd} = 57 \pm 39$), Pb ($FE_{Pb} = 9.4 \pm 7.4$) y Co ($FE_{Co} = 5.5 \pm 4.0$) (Huerta-Díaz et al., 2012). En contraste, otros metales como el Fe, Mn, Ni, Cu y Zn no presentan enriquecimientos sustanciales en los tapetes microbianos ($FE_{Fe} = 0.9 \pm 0.1$, $FE_{Mn} = 1.2 \pm 0.1$, $FE_{Zn} = 1.7 \pm 0.3$, $FE_{Ni} = 2.6 \pm 2.1$, $FE_{Cu} = 1.0 \pm 0.6$; Valdivieso-Ojeda, 2006, Huerta-Díaz et al., 2012). Utilizando el criterio (definido arbitrariamente) en donde la zona de "normalidad" de los FE_{Me} se encuentra entre 2 y 0.5 (Huerta-Díaz et al., 2011), la mayoría de los enriquecimientos de Fe, Mn, Ni, Cu y Zn se encontrarían dentro del valor promedio de la corteza terrestre (i.e., ni enriquecidos ni empobrecidos).

Sin embargo, queda por aclarar si los enriquecimientos se presentan sólo en el tapete microbiano o si se extienden a la Laguna Ojo de Liebre, a todas las fosas de evaporación y a toda la columna de sedimento. Tomando en cuenta lo expuesto anteriormente, se esperaría que el sistema hipersalino de Guerrero Negro se encuentre enriquecido en Mo, Cd y Co con respecto a la razón molar Me/Al de la corteza terrestre, tanto en sedimentos como en tapetes microbianos, por lo que la salina estaría actuando como una trampa para estos metales traza. Por otro lado, los metales Fe, Mn, Ni, Cu y Zn no presentarían enriquecimientos sustanciales en todo el sistema hipersalino (sedimentos de fosas, sedimentos de LOL y tapetes microbianos), incluso se esperarían ligeros empobrecimientos de Fe debido a la limitación por Fe reactivo. Además, los suelos circundantes mostrarán valores de FE_{Me} similares (para todos los metales) a los de los sedimentos superficiales de la LOL y los de los sedimentos de las fosas de evaporación, suponiendo que las tasas de sedimentación de todos las fosas de evaporación son equivalentes al promedio de la tasa de acreción (0.45 cm año^{-1} , Des Marais et al., 1992) de los tapetes microbianos de la fosa 5 (Reimer y Huerta-Díaz, 2010) y que la influencia de los metales presentes en los suelos circundantes es similar debido a su cercanía con los sedimentos de la LOL y de las fosas de evaporación. Uno de los principales objetivos de este trabajo fue calcular los factores de enriquecimiento de los metales traza Fe, Mn, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd y Co, tanto en sedimentos superficiales de Laguna Ojo de Liebre, como en la columna sedimentaria de las fosas, en los suelos circundantes y en los tapetes microbianos. Una vez hecho lo anterior, se investigó cuáles son los posibles mecanismos de enriquecimiento de algunos de los metales. Entre las posibles causas se encuentran: (1) influencia de los suelos áridos y semiáridos que rodean a la zona de Guerrero Negro (GN) que potencialmente pueden aportar cantidades considerables de metales traza al sistema hipersalino y/o (2) como producto de una posible abundancia local de metales en los suelos y sedimentos de la zona; (3) como consecuencia de la simple evaporación del agua de mar (evapoconcentración); (4) por procesos de bioacumulación por microorganismos que viven en la interfase agua-sedimento (e.g., tapetes

microbianos) o, incluso, (5) como una combinación de todas las posibilidades anteriores.

2.2 Área de estudio

La Laguna Ojo de Liebre (LOL) es una laguna hipersalina que presenta cristalización de yeso, halita (Phleger y Erwing, 1958; Kinsman, 1966; Phleger, 1969) y polihalita (Holser, 1966). Tiene una antigüedad no mayor a 2000 años (Ortlieb y Pierre, 1981) y forma parte del área de la Reserva de la Biosfera el Vizcaíno (25,000 km², Instituto Nacional de Ecología, <http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones/libros/2/vizc.html>), en donde se encuentra el área concesionada a ESSA. Esta compañía, extrae sal a partir de la evaporación de agua de mar a través de una serie de fosas de evaporación y cristalización que representan un área combinada de aproximadamente 300 km² (Figura 2.1). La evaporación del agua de mar es promovida por la acción del viento (18 km h⁻¹ en promedio anual; Des Marais, 1995) que mantiene mezclada la columna de agua de las fosas. Para el caso de las fosas de evaporación, generalmente no exceden el metro a metro y medio de profundidad y están separadas entre sí por una serie de diques con esclusas a través de las cuales circula el agua de una fosa a la siguiente. Los tapetes microbianos están presentes en el fondo de las fosas 4, 5 y 6 y tienen, en promedio, un grosor de entre 5 y 7 centímetros.

Las fosas de evaporación se encuentran bastante alejadas de la ciudad de Guerrero Negro (~28 Km) por lo que el impacto asociado a actividades antropogénicas, como descargas de desechos domésticos e industriales que pudieran tener influencia sobre la salina es prácticamente despreciable (Figura 2.1). No hay ríos permanentes en la región y la poca vegetación terrestre que existe consiste principalmente de plantas halófilas (Castellanos y Ortega-Rubio, 1995) y matorral xerófilo (Carmona y Danemann, 2000), por lo que los aportes de metales hacia las fosas de evaporación y la LOL por vía fluvial o asociados a la materia orgánica terrestre se pueden considerar como mínimos.

2.3 Materiales y métodos

Todo el material utilizado en la recolección y procesamiento de las muestras fue lavado con jabón libre de fosfatos, enjuagado tres veces con agua destilada, mantenido cinco días en una solución de HCl al 5%, lavado tres veces con agua desionizada (>18.2 MΩ cm⁻¹) y secado a temperatura ambiente en una campana de flujo laminar. Todos los reactivos utilizados fueron grado reactivo o superior.

2.3.1 Recolección de muestras

En septiembre de 2007 se recolectaron seis núcleos de sedimento en las fosas de evaporación 1 a 6 por medio de buceo y utilizando un tubo de acrílico de 7.5 cm de diámetro interior y 30 cm de longitud. Cada núcleo fue

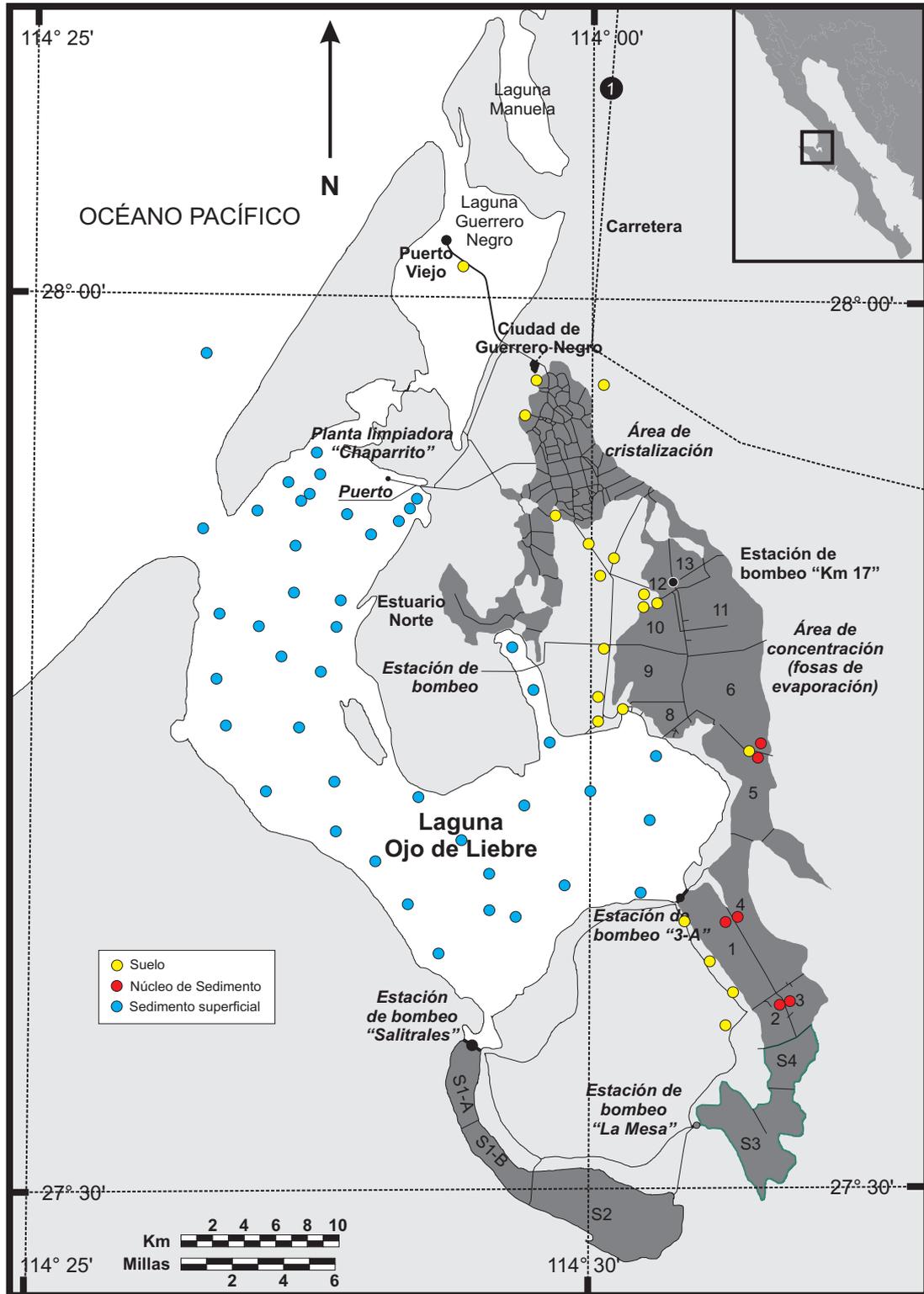


Figura 2.1 Localización de los sitios de muestreo de los núcleos de sedimento (símbolos rojos) en las fosas de evaporación, de sedimentos superficiales en la Laguna Ojo de Liebre (símbolos azules) y de muestras de suelo (símbolos amarillos) en la zona de muestreo.

extraído con un pistón hidráulico y seccionado cada centímetro con ayuda de una espátula de plástico. Una vez obtenidas, las muestras fueron guardadas en tubos de centrifuga de plástico de 50 mL de capacidad y conservadas en una hielera a aproximadamente 4 °C. Menos de 2 h después fueron transferidas y congeladas a -20 °C hasta su análisis posterior en el laboratorio.

Adicionalmente se analizaron 44 muestras superficiales de sedimentos de la LOL (Figura 2.1), las cuales fueron recolectadas en un muestreo previo realizado del 25-27 de marzo de 2000 y cuya descripción completa se puede encontrar en Macías-Zamora et al. (2008). En Marzo de 2009 se recolectaron 20 muestras de suelos distribuidas a lo largo de la zona (Figura 2.1) con ayuda de una cuchara de plástico, las cuales fueron guardadas en bolsas Ziploc™ hasta su análisis posterior en laboratorio. Para fines prácticos, de aquí en adelante todos los metales asociados con los sedimentos, suelos y tapetes microbianos se denominarán metales traza (Me), independientemente de la magnitud de su concentración. Es importante mencionar que al momento en que se realizó el muestreo, la compañía ESSA comenzaba a realizar cambios en la estructura de la salina para poder incrementar su producción. Las modificaciones anteriores produjeron cambios en la salinidad, la cual es esencial para el buen desarrollo de los tapetes microbianos. En la fosa de evaporación 5 estas condiciones posiblemente cambiaron radicalmente, ya que no fue posible encontrar tapetes microbianos bien desarrollados. Al parecer los tapetes microbianos estaban "emigrando" hacia la fosa de evaporación 6, la cual comenzaba a tener las características de salinidad de la antigua fosa 5.

2.3.2 Extracción total de metales traza

La extracción total de Mo, Cd, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn y Al (este último utilizado como elemento normalizador) en las muestras de sedimento de los núcleos de las fosas de evaporación, en los sedimentos superficiales de la LOL y en los suelos circundantes, se llevó a cabo siguiendo el método de Carignan y Tessier (1988). En este método, aproximadamente 0.5 g de peso seco de muestra se digirieron en vasos de Teflón™ utilizando HNO₃, HClO₄ y HF concentrados en proporciones (volumen:peso) de 7.5:1, 2:1 y 5:1, respectivamente (Huerta-Díaz et al., 2011, 2012).

2.3.3 Determinación de las concentraciones de metales traza

Las concentraciones de los metales traza totales en las muestras se midieron con un espectrofotómetro de absorción atómica con flama (AAF) marca Varian modelo SpectraAA 220 Fast Sequential. Debido a sus bajas concentraciones, en el caso del Mo y del Cd se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica con horno de grafito (AAHG) marca Varian modelo SpectraAA 880Z. Los límites de detección (en $\mu\text{mol g}^{-1}$) para los diferentes metales fueron definidos como tres veces la desviación estándar del blanco de procedimiento respectivo: 0.027 (Mo), 0.018 (Cd), 0.052 (Co), 0.12 (Fe),

0.016 (Mn), 0.061 (Ni), 0.013 (Cu), 0.039 (Zn), y 0.60 (Al). Las concentraciones medidas de todos los metales traza siempre estuvieron por arriba de sus respectivos límites de detección. Material Certificado de Referencia (CRM) MESS-3 (Beaufort Chemistry Standard Sediment; National Research Council of Canada) fue utilizado para confirmar la exactitud y precisión de la extracción total en los sedimentos, con porcentajes de recuperación obtenidos para todos los metales entre el $91 \pm 5\%$ (para el Fe) y el $109 \pm 3\%$ (para el Co) ($n = 10$ para cada metal).

2.3.4 Análisis de datos

Los factores de enriquecimiento (FE_{Me} , expresados como razón molar) se calcularon utilizando las concentraciones de metales totales en las muestras normalizadas con Al $[(Me/Al)_{muestra}]$, las cuales se compararon con los valores promedio (normalizados con Al) de rocas sedimentarias arcillosas de la corteza terrestre $[(Me/Al)_{corteza}]$. Estos últimos valores fueron calculados a partir de los datos reportados por Li y Schoonmaker (2003). De esta manera, los FE_{Me} (como razón molar) se calcularon de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$FE_{Me} = \frac{\left(\frac{Me}{Al}\right)_{muestra}}{\left(\frac{Me}{Al}\right)_{corteza}} \quad (2.1)$$

En donde valores por arriba y por debajo de la unidad representan enriquecimientos y empobrecimientos, respectivamente, con respecto al valor promedio normalizado con Al de la corteza terrestre. Cabe mencionar que para el cálculo de los factores de enriquecimiento es preferible utilizar valores de fondo de sedimentos cercanos a la zona de estudio, ya que de esta manera se evita la influencia del factor del transporte de sedimento (Raiswell y Berner, 1985). Por esta razón, además de utilizar los valores promedio para rocas sedimentarias arcillosas de la corteza terrestre, también se utilizaron como base los promedios de las 44 muestras de sedimentos superficiales recolectados en la LOL (Figura 2.1).

2.4 Resultados y discusión

2.4.1 Concentración de metales traza totales y normalización con Al (Me/Al) en sedimentos, suelos y tapetes microbianos

Las distribuciones de las concentraciones totales de los metales Fe, Mn, Ni, Cu y Zn a lo largo del perfil sedimentario de las seis fosas de evaporación fueron muy similares, mostrando pocos cambios con la profundidad (Figuras 2.2 a 2.6). Las únicas excepciones estuvieron representadas por el Fe y el Mn en la fosa 6, en donde estos dos metales presentaron sus mayores concentraciones (50 a 226 y 2.6 a $8.5 \mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente) en la parte superior del núcleo (0 a 2.5 cm). Este

comportamiento podría ser explicado con base en su utilización en la formación reciente de minerales autigénicos, producidos por la actividad biogeoquímica durante la formación de nuevos tapetes microbianos en esta fosa de evaporación (Figuras 2.2 a 2.9). Los perfiles de concentración total de los metales Cd y Co de las fosas 1 a 6, en general, no muestran cambios con la profundidad (Figuras 2.8 y 2.9). Sin embargo, en la fosa 6 el Co presenta su máxima concentración ($0.42 \mu\text{mol g}^{-1}$) a 6.5 cm de profundidad (Figura 2.9), comportamiento posiblemente asociado a la formación del nuevo tapete microbiano. En la fosa 4 la concentración del Cd se incrementa gradualmente con la profundidad de 1.6×10^{-2} a $3.7 \times 10^{-2} \mu\text{mol g}^{-1}$ (Figura 2.8). Por otro lado, y al igual que para el caso de todos los demás metales, el perfil de la concentración total de Mo en la fosa 1 no presenta grandes variaciones con la profundidad (Figura 2.7). Sin embargo, en las fosas 2 a 6 este elemento presenta varios máximos subsuperficiales [$(6.31, 25, 18, 78.3$ y $36.5) \times 10^{-2} \mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente] entre los 2.5 y 5.5 cm de profundidad (Figura 2.7). Particularmente en la fosa 5 se observa un segundo máximo ($18.7 \times 10^{-2} \mu\text{mol g}^{-1}$) subsuperficial de Mo total a 15.5 cm de profundidad (por debajo de la interfase tapete microbiano-sedimento), lo que sugiere una transferencia de Mo de los tapetes microbianos hacia el sedimento subyacente (Figura 2.7). De manera similar al comportamiento de las concentraciones totales, los perfiles de la razón molar Fe/Al, Mn/Al, Ni/Al, Cu/Al y Zn/Al con la profundidad del sedimento son muy similares en las fosas de evaporación 1 a 4 y muestran pocos cambios con la profundidad (Figuras 2.2 a 2.6). Estos resultados sugieren que el Fe, Mn, Ni, Cu y Zn no están influenciados por diferencias en las tasas de aporte. Por otro lado, dado que las razones Me/Al para estos metales son similares a sus correspondientes razones Me/Al promedio de la corteza terrestre (representadas por la línea vertical discontinua en las Figuras 2.2 a 2.6), se puede decir que estos metales poseen poca movilidad. Por otro lado, un máximo anómalo a 4.5 cm de profundidad se presenta en todas las razones Me/Al en la fosa 1, el cual no es posible explicar con los datos disponibles. Sin embargo, utilizando la razón de acreción promedio de 0.45 cm año^{-1} calculada con base en las reportadas por Des Marais et al. (1992), las cuales son muy semejantes entre las diferentes fosas, es posible aproximar la fecha del máximo anómalo:

$$4.5 \text{ cm} / 0.45 \text{ cm año}^{-1} = 10 \text{ años.}$$

Dado que las muestras se recolectaron en septiembre del 2007, entonces el máximo anómalo posiblemente se produjo en 1997. Este año corresponde a cuando el huracán "Nora" impactó las costas de la península de Baja California a la altura de Guerrero Negro el 25 de septiembre de 1997. La presencia del huracán Nora posiblemente podría explicar el máximo anómalo en la fosa 1, debido al incremento en las tasas de sedimentación orgánica, producto de las intensas lluvias, las cuales promovieron el incremento de las tasas de descomposición con respecto a las de fotosíntesis (Des Marais et al., 1992). Estos incrementos produjeron, a su vez, altas tasas de reducción de sulfatos, por lo que se incrementó la

Tabla 2.1 Promedio (± 1 desviación estándar) de las concentraciones totales de los diferentes metales analizados de las muestras de suelos, sedimentos superficiales de la Laguna Ojo de Liebre (LOL) y en la columna sedimentaria de las fosas de evaporación 1 a 6 de la salina de Guerrero Negro.

Muestra	Fe ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Mn ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Ni ($\mu\text{mol g}^{-1}$) $\times 10^{-2}$	Cu ($\mu\text{mol g}^{-1}$) $\times 10^{-2}$	Zn ($\mu\text{mol g}^{-1}$) $\times 10^{-2}$	Mo ($\mu\text{mol g}^{-1}$) $\times 10^{-3}$	Cd ($\mu\text{mol g}^{-1}$) $\times 10^{-3}$	Co ($\mu\text{mol g}^{-1}$) $\times 10^{-2}$	Al (mmol g^{-1})
Suelos	(2.6 ± 1.0) $\times 10^2$	7.8 ± 3.6	36 ± 10	8.2 ± 4.7	46 ± 19	1.1 ± 0.6	25 ± 2.1	40 ± 9	2.6 ± 0.5
LOL	196 ± 41	5.5 ± 1.4	31 ± 3	2.8 ± 0.4	37 ± 6	1.5 ± 0.8	21 ± 2.5	42 ± 4	2.8 ± 0.4
Fosa 1	145 ± 23	4.3 ± 0.7	36 ± 4	9.7 ± 2.2	44 ± 8	24 ± 4	36 ± 2.0	25 ± 2	0.90 ± 0.40
Fosa 2	98 ± 48	2.0 ± 1.2	30 ± 10	11 ± 7	29 ± 6	31 ± 18	30 ± 5.7	20 ± 6	0.55 ± 0.37
Fosa 3	95 ± 29	1.4 ± 0.4	27 ± 4	9.6 ± 3.0	28 ± 7	90 ± 53	24 ± 1.7	17 ± 2	0.42 ± 0.13
Fosa 4	123 ± 52	3.4 ± 1.0	32 ± 5	11 ± 5	31 ± 10	49 ± 52	29 ± 6.3	23 ± 3	0.92 ± 0.19
Fosa 5	43 ± 24	0.82 ± 0.46	21 ± 6	4.7 ± 4.4	16 ± 6	176 ± 241	27 ± 3.9	17 ± 3	0.30 ± 0.21
Fosa 6	113 ± 44	3.8 ± 1.5	27 ± 3	3.7 ± 1.3	26 ± 6	66 ± 112	23 ± 5.6	30 ± 6	1.2 ± 0.8
Promedio general	134 ± 81	3.9 ± 2.7	30 ± 7	7.2 ± 5.1	33 ± 13	49 ± 102	26 ± 5.9	29 ± 11	1.4 ± 1.1

Tabla 2.2 Promedio (± 1 desviación estándar) de los factores de enriquecimiento (FE_{Me}) de los diferentes metales analizados en las muestras de suelos, sedimentos superficiales de la Laguna Ojo de Liebre (LOL) y en la columna sedimentaria de las fosas de evaporación 1 a 6 de la salina de Guerrero Negro.

Muestra	FE_{Fe}	FE_{Mn}	FE_{Ni}	FE_{Cu}	FE_{Zn}	FE_{Mo}	FE_{Cd}	FE_{Co}
Suelos	0.39 ± 0.12	0.65 ± 0.25	0.53 ± 0.12	0.15 ± 0.08	0.41 ± 0.18	$(5.5 \pm 3.1) \times 10^{-2}$	12 ± 3	1.6 ± 0.2
LOL	0.28 ± 0.06	0.43 ± 0.11	0.43 ± 0.07	$(47 \pm 9) \times 10^{-3}$	0.30 ± 0.05	$(6.9 \pm 3.6) \times 10^{-2}$	9 ± 2	1.6 ± 0.2
Fosa 1	0.90 ± 1.10	1.5 ± 1.8	2.2 ± 2.5	0.74 ± 0.87	1.6 ± 1.8	4.7 ± 5.5	70 ± 82	4.1 ± 1.7
Fosa 2	0.79 ± 0.19	0.82 ± 0.13	2.6 ± 0.9	1.0 ± 0.3	1.6 ± 0.6	11 ± 8	86 ± 34	4.7 ± 1.1
Fosa 3	0.88 ± 0.08	0.74 ± 0.09	2.6 ± 0.5	1.1 ± 0.2	1.5 ± 0.2	26 ± 11	75 ± 24	4.5 ± 1.2
Fosa 4	0.50 ± 0.17	0.78 ± 0.13	1.3 ± 0.2	0.55 ± 0.25	0.75 ± 0.19	6.5 ± 7.4	41 ± 15	2.6 ± 5.0
Fosa 5	0.63 ± 0.14	0.68 ± 0.20	3.9 ± 2.2	0.84 ± 0.49	1.6 ± 0.8	64 ± 73	$(1.7 \pm 1.1) \times 10^2$	9 ± 42
Fosa 6	4.0 ± 7.8	7 ± 14	9 ± 18	2.0 ± 4.3	5.2 ± 1.0	$(1.84 \pm 5.5) \times 10^2$	$(2.1 \pm 4.2) \times 10^2$	24 ± 42
Promedio general	1.0 ± 2.8	1.4 ± 5.1	2.6 ± 6.4	0.7 ± 1.6	1.5 ± 3.5	32 ± 185	75 ± 159	5.8 ± 15.3

producción de sulfuros (Des Marais et al., 1992), y como consecuencia el incremento en la concentración total de los metales a 4.5 cm de profundidad. El hecho de que solamente se observe este máximo en la fosa 1, pudiera deberse a que la fosa 1 se encuentra comunicada a través de la estación de bombeo 3-A con la LOL (Figura 2.1), por lo que el intercambio entre agua de la LOL y la fosa 1 ocurre las 24 h del día. Además, las fosas de evaporación se encuentran entre 2 y 3 metros por arriba del nivel del mar, por lo que es posible que no se vieran afectadas por escurrimientos pluviales ocasionados por las lluvias producidas por el huracán Nora.

Para el caso específico del perfil de Zn/Al de la fosa 2 (0 a 10.5 cm; Figura 2.6), se observa que la razón molar (1.04×10^{-3}) es aproximadamente el doble que la razón Zn/Al (4.46×10^{-3}) de la corteza terrestre, lo que sugiere un ligero enriquecimiento en esa zona del sedimento, el cual se discutirá en la sección 2.4.2. Las razones promedio de Fe/Al (0.16 ± 0.04) y Cu/Al [$(1.82 \pm 1.05) \times 10^{-4}$] en la fosa de evaporación 5 no presentan mayores cambios con la profundidad del tapete microbiano (primeros 5 cm), ni con la profundidad del sedimento subyacente (Figuras 2.2 y 2.5). A diferencia del Fe/Al y Cu/Al, las razones Mn/Al (1.3×10^{-3} a 4.9×10^{-3}), Ni/Al (0.34×10^{-3} a 2.3×10^{-3}) y Zn/Al (0.24×10^{-3} a 1.3×10^{-3}) presentan movilidad dentro del sedimento y tapete microbiano de la fosa 5, con una tendencia general a incrementarse hacia el fondo del núcleo (de 1.5 a 13.5 cm de profundidad, respectivamente). Esta distribución con la profundidad sugiere que los metales antes mencionados pueden estar siendo transferidos de los tapetes microbianos al sedimento subyacente (Figuras 2.3, 2.4 y 2.6). Por último, en el caso de la fosa de evaporación 6 prácticamente todas las razones Me/Al fueron mayores en los primeros 7 cm de profundidad, que corresponden posiblemente a la zona de influencia y desarrollo del nuevo tapete microbiano (Figuras 2.2 a 2.6). De manera similar a los perfiles de las razones Me/Al del Fe, Mn, Ni, Cu y Zn, los perfiles de Mo/Al, Cd/Al y Co/Al no presentan cambios sustanciales y su distribución es constante con la profundidad del sedimento de la fosa 1, excepto por el máximo a 4.5 cm que se presenta en todas las razones Me/Al, el cual puede ser producto de las intensas lluvias producidas por el huracán Nora (Figuras 2.7 a 2.9). Estos resultados sugieren que ninguno de los metales medidos presentan mucha movilidad en los sedimentos de la primera fosa de evaporación. Por otro lado, los perfiles de las razones Cd/Al y Co/Al generalmente se incrementan con la profundidad del sedimento de la fosa de evaporación 5, lo cual sugiere que están siendo transferidos hacia el fondo y que son acumulados en las partes más profundas del sedimento (Figuras 2.8 y 2.9). Por último, el perfil de Mo/Al presenta dos máximos subsuperficiales en la fosa 5 (Figura 2.7): el primero (13.6×10^{-4}) coincide con las partes intermedia a profunda del tapete microbiano (presente en los primeros 5 cm del núcleo de la fosa de evaporación 5) y el segundo (20.6×10^{-4}) con las partes más profundas (15.5 cm) del sedimento. Estos resultados sugieren que el Mo está siendo acumulado por el tapete microbiano, posiblemente asociado a sulfuros de Fe y óxidos de Mn; lo que pudiera deberse a la característica única de los tapetes microbianos de la coexistencia de procesos de reducción de sulfato

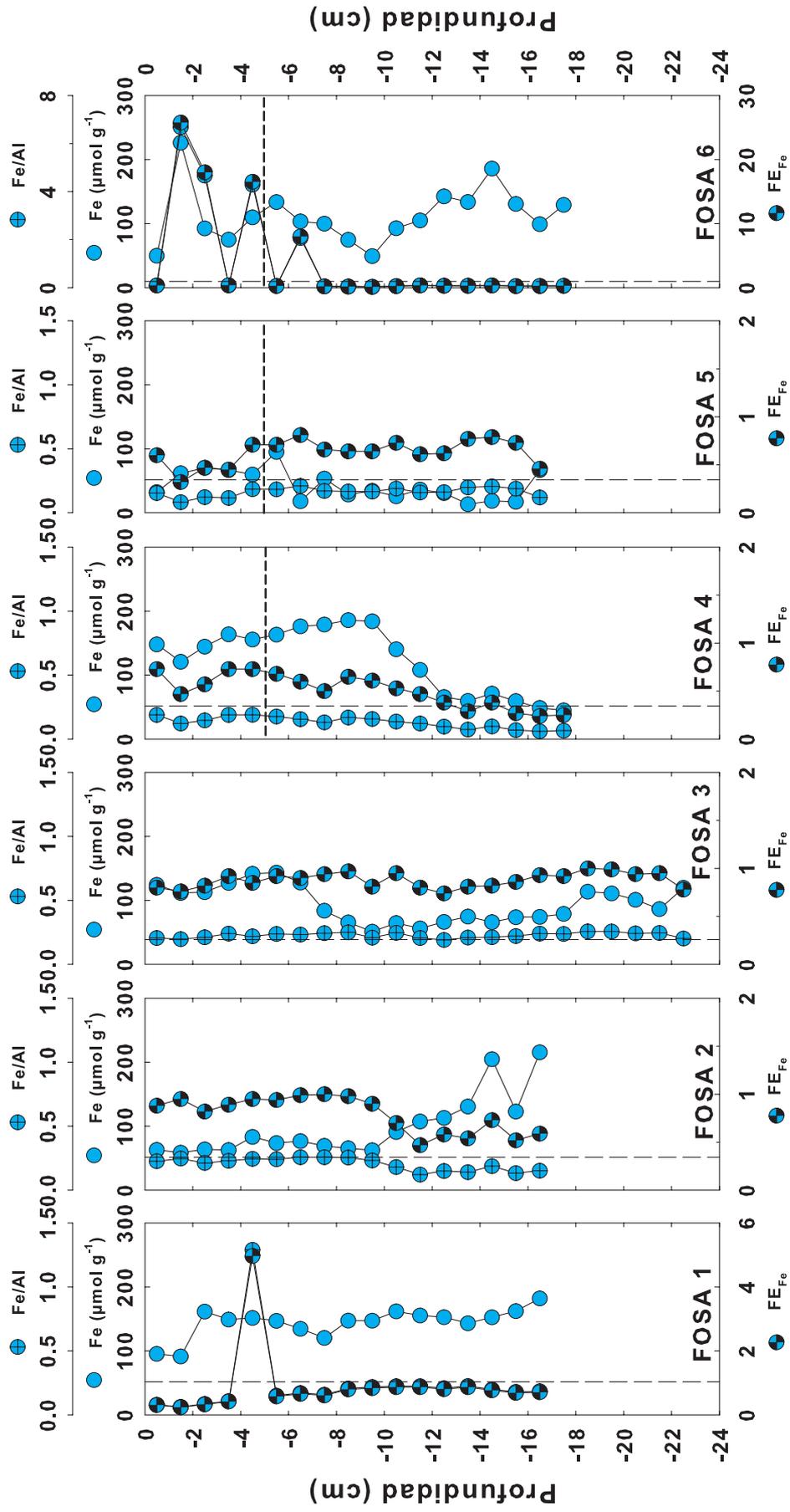


Figura 2.2 Perfiles de la razón molar Fe/Al en núcleos de las fosas de evaporación 1 a 6 de la salina de Guerrero Negro. Las líneas verticales discontinuas representan la razón Fe/Al de la corteza terrestre calculada en base a los datos reportados por Li y Schoonmaker (2003). Las líneas discontinuas horizontales en las fosas 4, 5 y 6 representan la interfase tapete-sedimento. Los perfiles de Fe y de Fe/Al, en las fosas 1 y 6 se encuentran sobrepuestos.

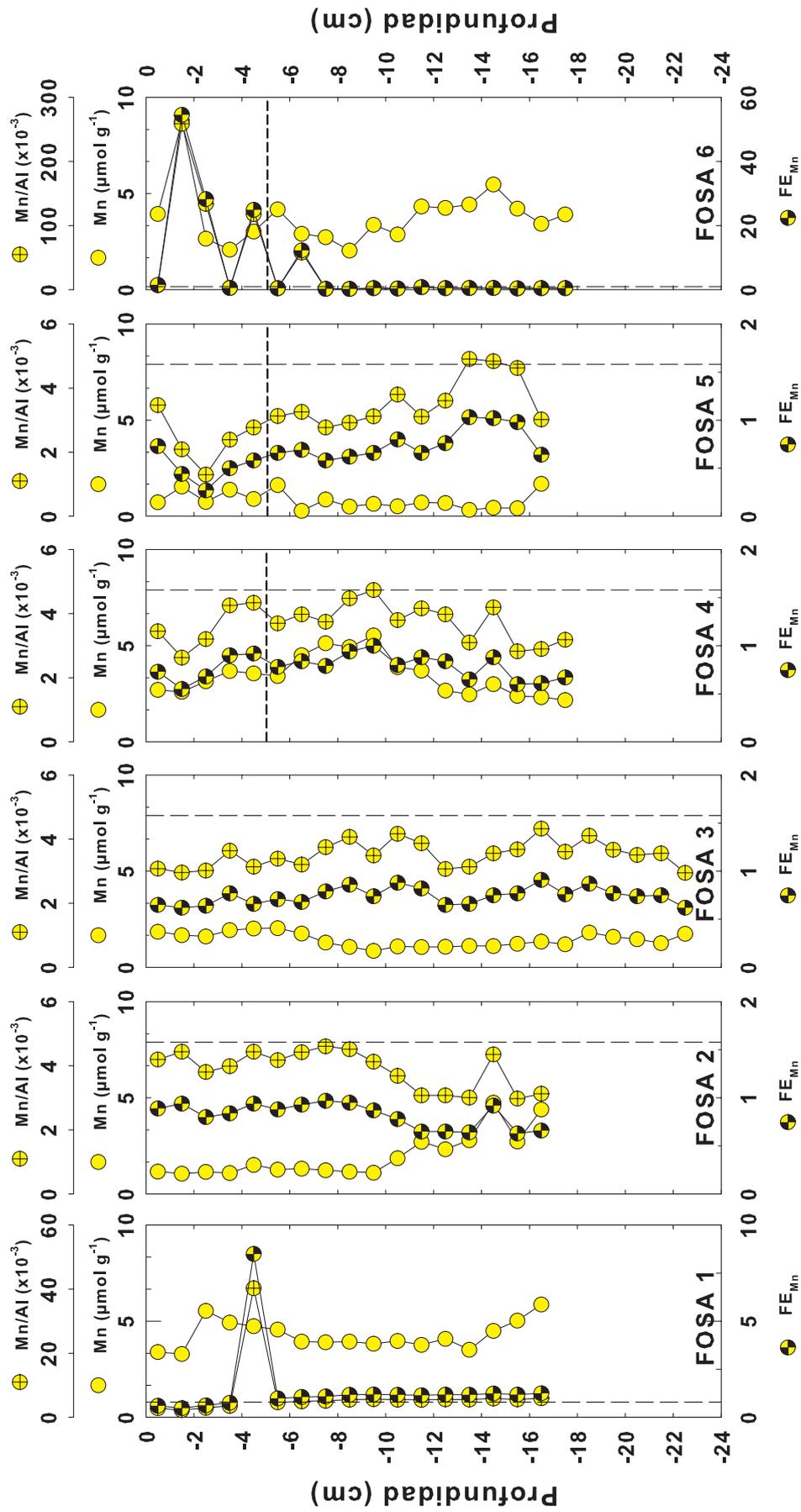


Figura 2.3 Perfiles de la razón molar Mn/AI en núcleos de las fosas de evaporación 1 a 6 de la salina de Guerrero Negro. Las líneas verticales discontinuas representan la razón Mn/AI de la corteza terrestre calculada en base a los datos reportados por Li y Schoonmaker (2003). Las líneas discontinuas horizontales en las fosas 4, 5 y 6 representan la interfase tapete-sedimento. Los perfiles de Mn y de Mn/AI, en las fosas 1 y 6 se encuentran sobrepuestos.

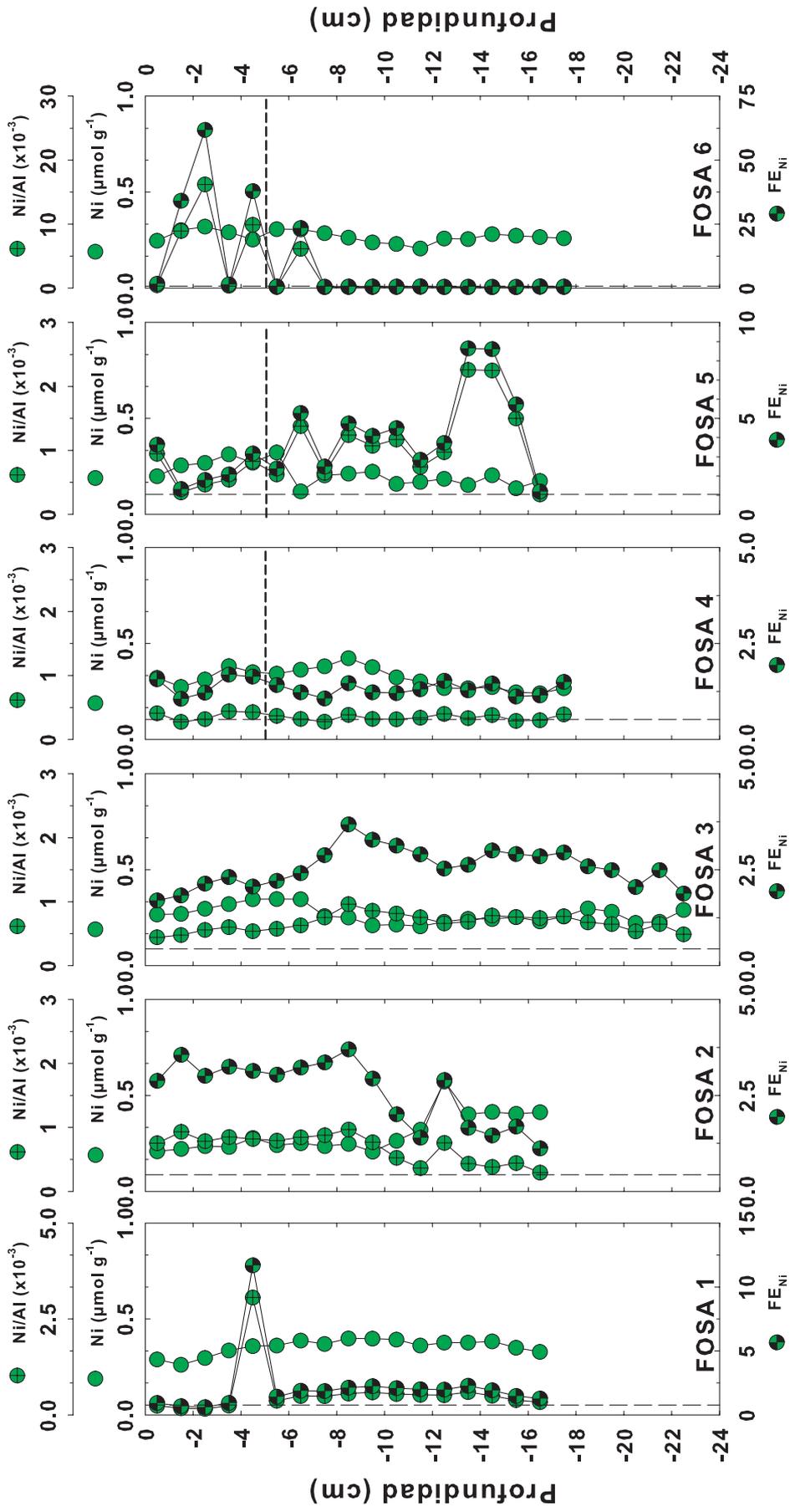


Figura 2.4 Perfiles de la razón molar Ni/Al en núcleos de las fosas de evaporación 1 a 6 de la salina de Guerrero Negro. Las líneas verticales discontinuas representan la razón Ni/Al de la corteza terrestre calculada en base a los datos reportados por Li y Schoonmaker (2003). Las líneas discontinuas horizontales en las fosas 4, 5 y 6 representan la interfase tapete-sedimento.

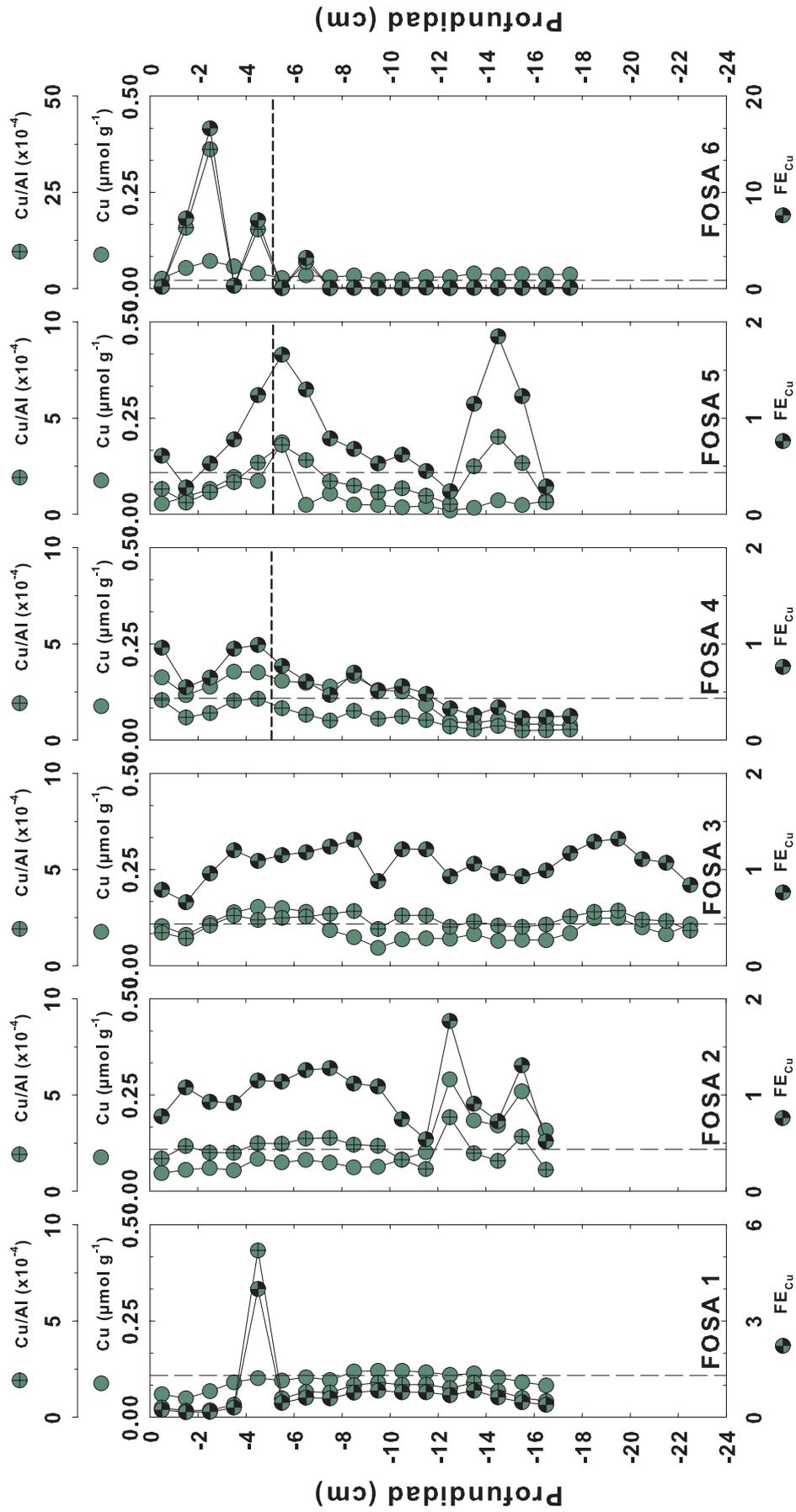


Figura 2.5 Perfiles de la razón molar Cu/Al en núcleos de las fosas de evaporación 1 a 6 de la salina de Guerrero Negro. Las líneas verticales discontinuas representan la razón Cu/Al de la corteza terrestre calculada en base a los datos reportados por Li y Schoonmaker (2003). Las líneas discontinuas horizontales en las fosas 4, 5 y 6 representan la interfase tapete-sedimento.

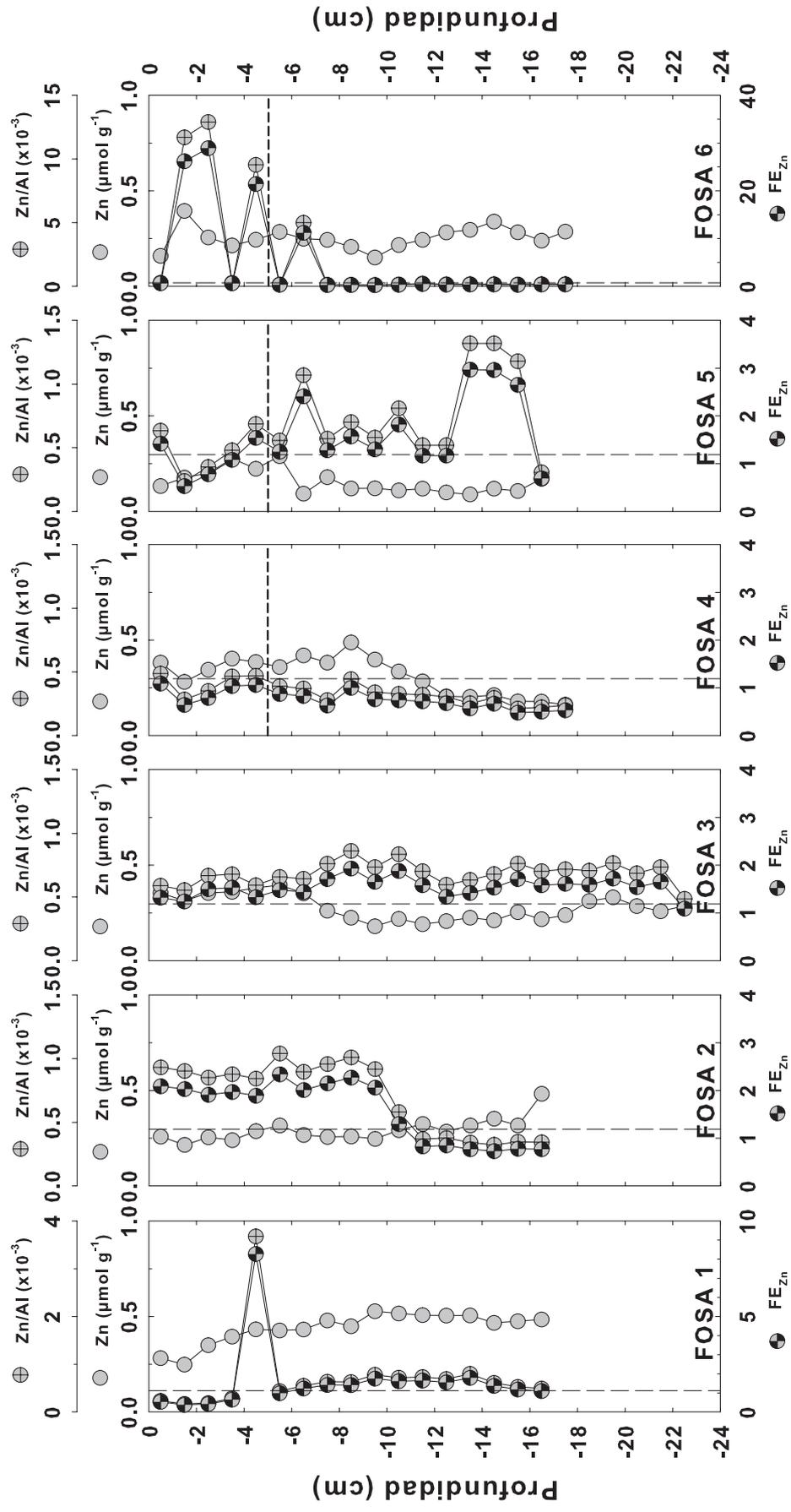


Figura 2.6 Perfiles de la razón molar Zn/Al en núcleos de las fosas de evaporación 1 a 6 de la salina de Guerrero Negro. Las líneas verticales discontinuas representan la razón Zn/Al de la corteza terrestre calculada en base a los datos reportados por Li y Schoonmaker (2003). Las líneas discontinuas horizontales en las fosas 4, 5 y 6 representan la interfase tapete-sedimento. Los perfiles de Zn y de Zn/Al, en las fosas 1 y 6 se encuentran sobrepuestos.

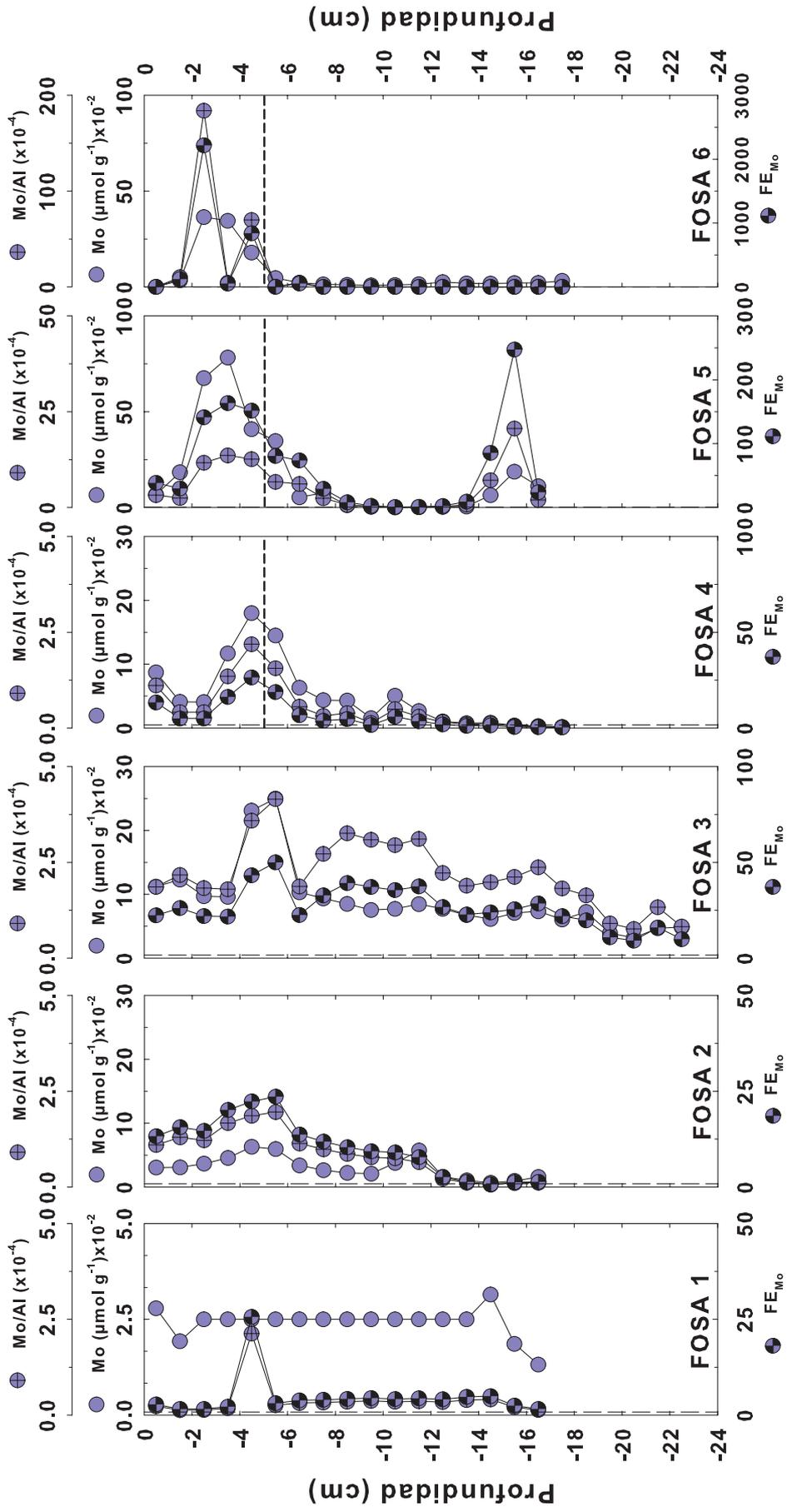


Figura 2.7 Perfiles de la razón molar Mo/Al en núcleos de las fosas de evaporación 1 a 6 de la salina de Guerrero Negro. Las líneas verticales discontinuas representan la razón Mo/Al de la corteza terrestre calculada en base a los datos reportados por Li y Schoonmaker (2003). Las líneas discontinuas horizontales en las fosas 4, 5 y 6 representan la interfase tapete-sedimento.

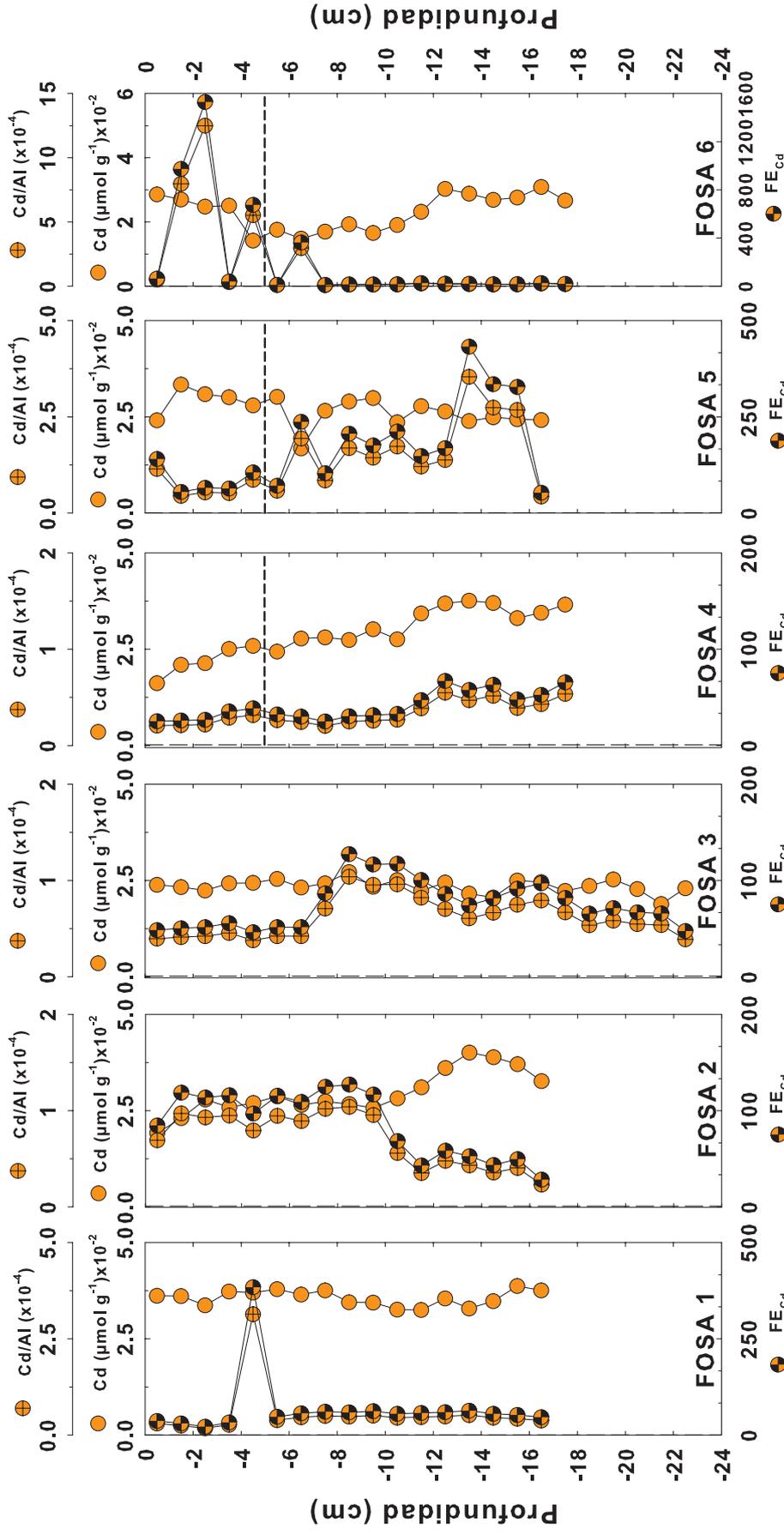


Figura 2.8 Perfiles de la razón molar Cd/AI en núcleos de las fosas de evaporación 1 a 6 de la salina de Guerrero Negro. Las líneas verticales discontinuas representan la razón Cd/AI de la corteza terrestre calculada en base a los datos reportados por Li y Schoonmaker (2003). Las líneas discontinuas horizontales en las fosas 4, 5 y 6 representan la interfase tapete-sedimento.

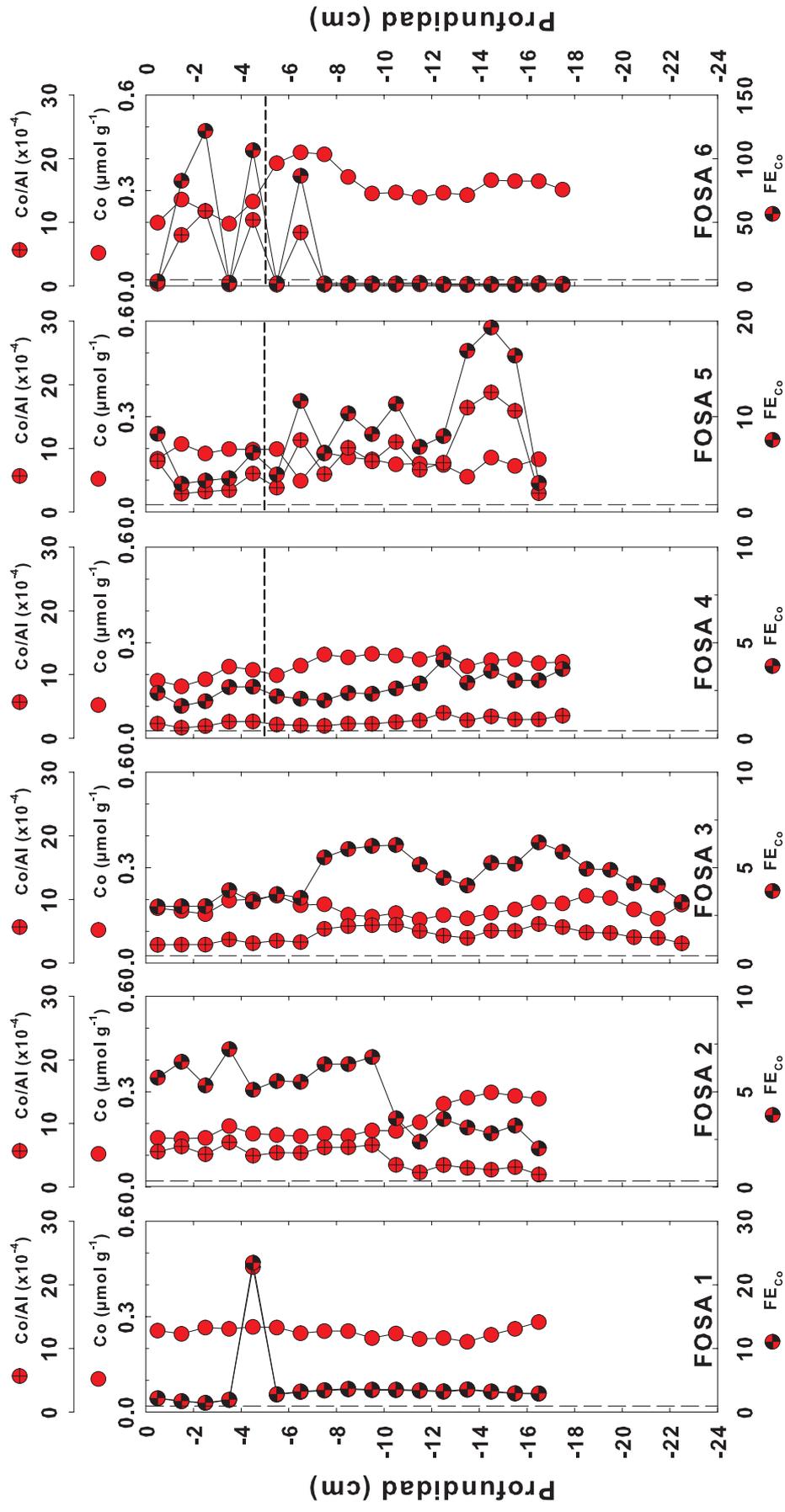
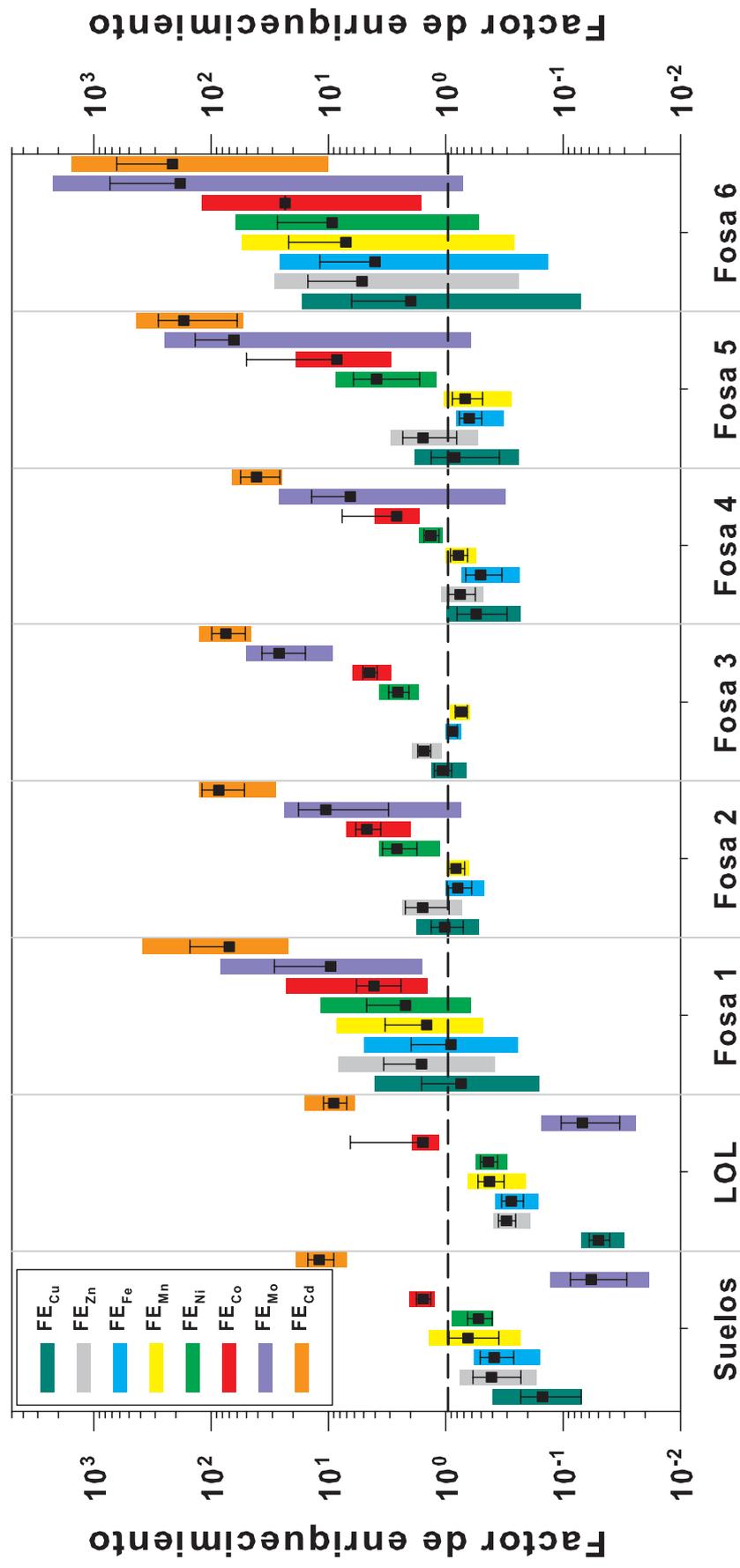


Figura 2.9 Perfiles de la razón molar Co/Al en núcleos de las fosas de evaporación 1 a 6 de la salina de Guerrero Negro. Las líneas verticales discontinuas representan la razón Co/Al de la corteza terrestre calculada en base a los datos reportados por Li y Schoonmaker (2003). Las líneas discontinuas horizontales en las fosas 4, 5 y 6 representan la interfase tapete-sedimento.

y fotosíntesis, dos reacciones que son mutuamente excluyentes desde el punto de vista termodinámico. Eventualmente el Mo es transferido hacia las partes más profundas del sedimento. Todos los valores de Mo/Al, Cd/Al y Co/Al se encuentran por arriba de la razón Me/Al de la corteza terrestre, no sólo en los tapetes microbianos de la fosa 5, sino también en los sedimentos de todas las fosas de evaporación (Figuras 2.7 a 2.9). Las distribuciones con la profundidad del sedimento de la concentración total de Mo y de la razón Mo/Al para las fosas 2 a 6 son muy similares, lo que sugiere que los cambios a lo largo del perfil son fundamentalmente debido a procesos biogeoquímicos producidos por cambios diagenéticos que ocurren dentro de los sedimentos y/o tapetes microbianos. Estos resultados también indican que el Mo se moviliza con mayor intensidad que los otros elementos descritos anteriormente (e.g., Fe, Mn, Ni, Cu, Co, Cd).

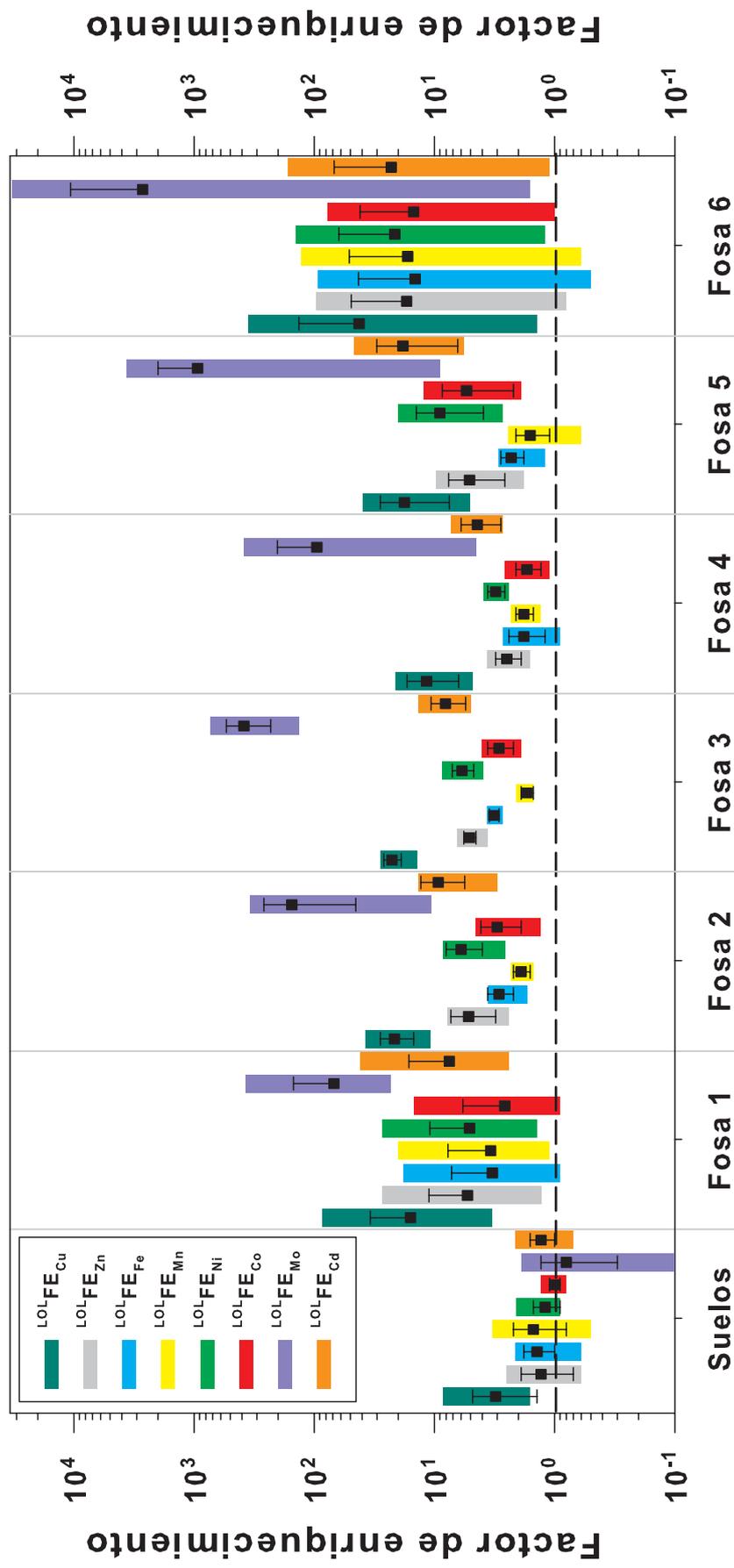
2.4.2 Enriquecimientos de los metales traza

Los resultados de este trabajo indican que los metales Mo, Cd y Co no sólo se encuentran enriquecidos en el tapete microbiano de las fosas 4, 5 y 6, sino que también lo están a lo largo de la columna sedimentaria de todas las fosas de evaporación (Figuras 2.7 a 2.9). Una posible explicación para los valores elevados de FE_{Me} para estos metales sería que los enriquecimientos fueron ocasionados por la abundancia natural de estos elementos en los sedimentos o suelos que rodean la zona. Es importante destacar que los enriquecimientos de Mo y Co en los sedimentos superficiales de la LOL ($FE_{Mo} = 0.07 \pm 0.04$, $FE_{Co} = 1.6 \pm 4.9$; Figura 2.10, Tabla 2.1) no son estadísticamente diferentes ($FE_{Co} t_{\alpha/2}$, $t_{cal} = 0.089$, $FE_{Mo} t_{\alpha/2}$, $t_{cal} = -1.432$, $t_{crit} = 2.005$) a los de los suelos circundantes de la salina ($FE_{Mo} = 0.03 \pm 0.03$, $FE_{Co} = 1.6 \pm 0.2$; Figura 2.10, Tabla 2.1). Estos resultados nos indican que: (1) la región de la salina de Guerrero Negro (incluyendo suelos circundantes y sedimentos superficiales de la LOL) se encuentra empobrecida en Mo ($FE_{Mo} \ll 0.5$, de acuerdo al criterio definido con anterioridad de acuerdo a Huerta-Díaz et al., 2011), por lo que es evidente que los enriquecimientos de Mo que se observan en las fosas de evaporación y tapetes microbianos no son debido a una abundancia local de este elemento, sino que más bien son debido a procesos biogeoquímicos o de evapoconcentración; (2) el enriquecimiento de Co en los suelos y sedimentos superficiales de la LOL (rango de 1.2 a 2.0, Figura 2.10) indica que la abundancia de este metal es similar al promedio de la corteza terrestre por lo que, al igual que el Mo, los enriquecimientos de Co en las fosas de evaporación no son debido a una abundancia local; y (3) el Cd es el único metal que se encuentra enriquecido, tanto en los sedimentos de LOL como en los suelos circundantes (rango de 6 a 19, Figura 2.10), por lo que los enriquecimientos de Cd en las fosas de evaporación pueden deberse en gran medida a una abundancia local de Cd. Sin embargo, los enriquecimientos de Cd en los suelos ($FE_{Cd} = 12 \pm 3$, Figura 2.10, Tabla 2.1) circundantes y los sedimentos de la LOL ($FE_{Cd} = 9 \pm 2$, Figura 2.10, Tabla 2.1), son estadísticamente diferentes ($t_{\alpha/2}$, $t_{cal} = -3.961$, $t_{crit} = 2.005$). Para evaluar la magnitud del enriquecimiento de todos los metales debido a su



Ambiente sedimentario

Figura 2.10 Factores de enriquecimiento (FE_{Me}) promedio ± 1 desviación estándar (símbolos cuadrados sus barras de error, respectivamente) calculados en base a las concentraciones promedio de metales traza en rocas sedimentarias arcillosas de la corteza terrestre para muestras de suelos (Suelos), sedimentos de Laguna Ojo de Liebre (LOL) y de las fosas de evaporación 1 a 6. Las cajas corresponden a máximos y mínimos para cada metal analizado. La línea negra horizontal discontinua representa a $FE_{Me} = 1$. Los enriquecimientos de las fosas 4, 5 y 6, incluyen tapetes microbianos y sedimentos.



Ambiente sedimentario

Figura 2.11 Factores de enriquecimiento ($LOI-Fe_{Me}$) promedio \pm 1 desviación estándar (símbolos cuadrados y sus barras de error, respectivamente) calculados en base a la razón Me/Al de los sedimentos de Laguna Ojo de Liebre (LOL) para muestras de suelos (Suelos) y de sedimentos de las fosas de evaporación 1 a 6. Las cajas corresponden a máximos y mínimos para cada metal analizado. La línea negra horizontal discontinua representa a $FE_{Me} = 1$. Los enriquecimientos de las fosas 4, 5 y 6, incluyen tapetes microbianos y sedimentos.

abundancia local (suelos y sedimentos de la LOL), se calculó un nuevo factor de enriquecimiento ($^{LOL}FE_{Me}$; Figura 2.11) utilizando los promedios de las concentraciones totales de todos los metales y Al (Tabla 2.1) medidos en los sedimentos superficiales de la LOL [$(Me/Al)_{LOL}$], en lugar de la razón $(Me/Al)_{corteza}$ utilizada en la ecuación (2.1). Los resultados muestran un menor FE_{Cd} (basado en la razón Cd/Al de sedimentos de LOL) en todos los sedimentos de las fosas de evaporación (Figura 2.11). Al calcular la diferencia en porcentaje entre el FE_{Cd} y el $^{LOL}FE_{Cd}$, es evidente que el 89% del enriquecimiento aparente del FE_{Cd} es debido al abundante valor de fondo natural de este metal en los sedimentos de la región.

Es posible que este elevado valor de fondo se encuentre asociado a la fosforita (roca madre), la cual es abundante en la Península de Baja California (Daesslé y Fischer, 2001). El restante 11% del enriquecimiento de Cd en los sedimentos de las fosas de evaporación probablemente sea producto de procesos biogeoquímicos y/o de evapoconcentración. Para los otros metales traza (Fe, Mn, Ni, Cu, Zn) los enriquecimientos calculados utilizando la razón $(Me/Al)_{LOL}$ son similares a los calculados con la razón $(Me/Al)_{corteza}$ (Figuras 2.10 y 2.11). Adicionalmente, los $^{LOL}FE_{Me}$ de los sedimentos de la LOL son similares a los de los suelos circundantes (Figura 2.11). Esto sugiere que la zona de Guerrero Negro es relativamente homogénea en cuanto a la distribución de todos los metales traza en suelos y sedimentos de la LOL. Sin embargo, la magnitud de los enriquecimientos de los metales Fe, Mn, Ni, Cu y Zn con respecto a la razón Me/Al de la corteza no presentan, en promedio, enriquecimientos sustanciales en ninguno de los ambientes sedimentarios estudiados (suelos, sedimentos de la LOL y fosas de evaporación; Tabla 2.1, Figura 2.10).

En resumen, la región de Guerrero Negro presenta una distribución homogénea (FE_{Me} similares) de los metales traza Fe, Mn, Ni, Cu y Zn, en los suelos de la zona circundante y sedimentos de la LOL. Los metales Fe (de 0.28 a 4.0), Mn (de 0.43 a 7.0), Ni (de 0.43 a 9.3), Cu (de 0.047 a 2.0) y Zn (de 0.30 a 5.2) no presentan, en promedio, enriquecimientos sustanciales en ninguno de los ambientes estudiados (Tabla 2.1, Figura 2.10). Sin embargo, los metales Mo (de 0.055 a 184), Cd (de 9.3 a 214) y Co (de 1.6 a 24) presentan enriquecimientos sustanciales (Tabla 2.1, Figura 2.10) en las fosas de evaporación, las cuales evidentemente actúan como una "trampa" para estos metales traza. Cadmio es el único elemento que se encuentra enriquecido de manera natural en la región, aportando el 89% del enriquecimiento de Cd en las fosas de evaporación. Este enriquecimiento posiblemente se encuentra asociado a depósitos de fosforita, mientras que el restante 11% pudiera estar asociado a otros procesos. Hasta este punto, los resultados demuestran que el elevado enriquecimiento de Mo y Co (y el 11% del enriquecimiento de Cd) no es producto de una abundancia natural de estos metales; sin embargo, queda por esclarecer a qué procesos se deben estos enriquecimientos, ya sea por simple evapoconcentración o debido a procesos biogeoquímicos (e.g., asociación a minerales autigénicos y/o por procesos bioquímicos de tapetes microbianos).

2.4.3 Reservorios del enriquecimiento de Mo, Cd y Co en las fosas de evaporación

Existen cuatro posibles mecanismos por los cuales los metales traza pudieran enriquecerse en tapete microbianos y sedimentos de las fosas de evaporación. En esta sección se analizarán únicamente los metales Mo, Cd y Co debido a que fueron los que se encontraron sustancialmente enriquecidos en los sedimentos y tapetes de las fosas (Tabla 2.1, Figuras 2.10 y 2.11). La primera y más simple explicación de los enriquecimientos es que sucede debido a procesos de evapoconcentración del agua de mar. Para probar esta hipótesis es necesario acotar algunas variables de la siguiente manera: (1) las concentraciones de Mo, Cd y Co disueltos (105 nM, 600 pM y 20 pM, respectivamente, a S = 35; Bruland y Lohan, 2003) presentarán un comportamiento conservativo con la salinidad; (2) la tasa de evaporación ($12.5 \times 10^7 \text{ m}^3 \text{ año}^{-1}$; Valdivieso-Ojeda et al., 2014), se va a considerar proporcional y uniforme a través del tiempo y de las 13 fosas de evaporación de Guerrero Negro; (3) los metales disueltos se incorporan en sus totalidad al sedimento y/o tapete microbiano y, finalmente, (4) la densidad de los sedimentos es de $0.54 \pm 0.05 \text{ g/cm}^3$ (Valdivieso-Ojeda et al., 2014) y el área de las fosas 1 a 6 es de 19.2, 7.9, 9.7, 21.5, 24.0 y 26.2 km^2 , respectivamente. Con la información anterior se puede calcular que durante 54 años se han evapoconcentrado $(0.83 \text{ a } 2.28) \times 10^{-3} \text{ t}$ de Co, $(4.7 \text{ a } 13.1) \times 10^{-2} \text{ t}$ de Cd y 7.0 a 19.5 t de Mo en las fosas 1 a 6 (Tabla 2.3).

Tabla 2.3 Magnitud de la contribución de los metales disueltos en agua de mar al enriquecimiento de los metales en sedimentos de las fosas de evaporación 1 a 6 de Guerrero Negro, si presentaran comportamiento conservativo.

	Masa en agua (t)			Masa en Sedimento (t)			Agua/sedimento (%)		
	Co ($\times 10^{-3}$)	Mo	Cd ($\times 10^{-2}$)	Co	Mo	Cd	Co ($\times 10^{-3}$)	Mo	Cd
Fosa 1	0.83	7.0	4.7	27.5	4.3	0.8	3.0	163	5.9
Fosa 2	1.38	11.8	7.9	9.2	2.3	0.3	15.0	513	26.3
Fosa 3	1.38	11.8	7.9	12.7	10.8	0.4	10.9	109	19.8
Fosa 4	1.30	11.1	7.5	28.4	10.0	0.8	4.6	111	9.4
Fosa 5	1.97	16.8	11.3	21.6	37.0	0.7	9.1	45	16.1
Fosa 6	2.28	19.5	13.1	45.6	16.0	0.7	5.0	122	18.7

Las cantidades antes calculadas contrastan con las cantidades actuales de Co (9.2 a 45.6 t), Cd (0.3 a 0.8 t) y Mo (2.3 a 37.0 t) asociadas a los sedimentos (Tabla 2.3), calculadas a partir de la concentración total promedio para cada fosa, para saber la contribución máxima hacia los enriquecimientos. En el caso del Co, el porcentaje del enriquecimiento en los sedimentos con respecto al agua es $\leq 0.015\%$, lo que nos indica que este metal no se enriquece vía evapoconcentración. En el caso del Cd, es

necesario recordar que únicamente el 11% del enriquecimiento podría ser debido a la contribución por evapoconcentración y/o a procesos biogeoquímicos. Sin embargo, solamente del 0.7 a 2.9% (del restante 11%) es debido a la evapoconcentración (<1% del enriquecimiento total). Por lo tanto y de manera similar al Co, el 11% restante del enriquecimiento del Cd es muy probablemente debido a procesos biogeoquímicos. Sin embargo, el porcentaje de Mo explicado por el aporte del agua a los sedimentos y/o tapetes microbianos, que se puede explicar por este proceso de evapoconcentración, es de entre 45 a 513% (Tabla 2.3). Estos cálculos muestran que los procesos de evapoconcentración pudieran ser en una vía importante para la incorporación de Mo a los sedimentos de algunas de las fosas de evaporación.

La segunda posible explicación para los elevados valores de FE_{Co} , FE_{Cd} y FE_{Mo} consiste en medir el grado de abundancia natural de metales en los suelos áridos y semiáridos circundantes, lo cual ya a sido discutido en la sección 2.4.2, en donde se encontró que únicamente el Cd se encontraba enriquecido en un 89% (con respecto al valor promedio de la corteza) en suelos y sedimentos de la región. Los demás metales no se encuentran enriquecidos en suelos circundantes y sedimentos de la LOL, por lo que sus enriquecimientos muy posiblemente no son debidos a una abundancia local.

El tercer mecanismo implicaría la captura, y posterior incorporación de metales a los sedimentos y/o tapetes microbianos a través de procesos bioquímicos (e.g., asimilación por organismos). Esta vía puede representar una de las mayores contribuciones a los enriquecimientos de los metales en sedimentos de las fosas de Guerrero Negro, principalmente para los metales Cd y Co, que presentan un comportamiento tipo nutriente en el océano (asimilados biológicamente en la superficie y liberados en el fondo), covariando con el fosfato y nitrato disuelto (Bruland et al., 1978; Bruland, 1992; Saito et al., 2004; Yang et al., 2012; Twining y Baines, 2013). De esta manera, el Cd y Co pueden ser incorporados biológicamente en la columna de agua de las fosas y eventualmente ser transportados a la interfase con el sedimento (o tapete microbiano). Para evaluar el máximo potencial de contribución de Cd hacia los sedimentos y tapetes microbianos, es posible hacer el siguiente cálculo: utilizando las concentraciones de PO_4^{3-} (0.20, 4.80, 4.80, 1.05, 1.30 y 0.80 μM) para el agua de las fosas 1 a 6, respectivamente, reportadas por Reimer y Huerta-Díaz (2010), es posible calcular la concentración de Cd en el agua de las fosas bajo las siguientes suposiciones: (1) la razón Cd/P para el Pacífico Noreste (0.36; de Baar et al., 1994) se conserva (en tiempo y magnitud) en el agua de las fosas, (2) la relación entre el Cd y el PO_4^{3-} presente en el océano (Bruland et al., 1978; Boyle, 1986; Cullen, 2006), la cual es controlada por el consumo de Cd y PO_4^{3-} por organismos en la columna de agua, también se encuentra presente en la columna de agua de las fosas de evaporación y (3) el Cd y el PO_4^{3-} son liberados eventualmente debido a la remineralización de las partículas de materia orgánica que llegan a la interfase agua/sedimento o agua/tapete microbiano. De acuerdo a estas suposiciones podemos

entonces suponer que la relación $\text{Cd}/\text{PO}_4^{3-}$ del Océano Pacífico se mantiene en el agua de las fosas de evaporación. Esta aproximación sugiere que la cantidad de Cd en el agua de las fosas es de 0.072, 1.7, 1.7, 0.38, 0.47 y 0.29 nM, para las fosas 1 a 6 respectivamente. Se va a suponer que todo el Cd que está asociado al fósforo por consumo de los organismos en el agua de las fosas eventualmente va a ser transportado hacia el fondo, depositándose en la interfase con los sedimentos de las fosas. Suponiendo que la razón $\text{Cd}/\text{PO}_4^{3-}$ en los organismos también es de 0.36 (de Baar et al., 1994), entonces se puede utilizar el flujo total de P hacia los sedimentos de las fosas de $(45 \pm 13) \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-2} \text{ año}^{-1}$ reportado por Reimer y Huerta-Díaz (2010) para estimar el flujo de Cd disuelto del agua hacia los sedimentos de las fosas de evaporación. El resultado de este cálculo fue $16 \text{ nmol m}^{-2} \text{ año}^{-1}$, lo que indica que la acumulación de Cd durante 54 años (período de actividad de la Compañía Exportadora de Sal) nos da un valor total de 877 nmol de Cd m^{-2} , que equivalen a 1.9, 0.78, 0.96, 2.1, 2.4 y 2.6 t de Cd para las fosas 1 a 6, respectivamente. Esta acumulación de Cd equivale a entre el 236 y 368% de la masa de Cd calculada utilizando las concentraciones totales de los sedimentos de las fosas (Tabla 2.3). De esta manera, el transporte de Cd en asociación con la materia orgánica hacia los sedimentos podría ser una vía muy importante para el enriquecimiento del Cd en los sedimentos. Desafortunadamente no disponemos de mediciones de Cd disuelto en las aguas hipersalinas para tratar de comprobar esta hipótesis.

Utilizando un razonamiento similar al de la razón $\text{Cd}/\text{PO}_4^{3-}$, pero utilizando al Co y al PO_4^{3-} , para los cuales se han reportado que presentan una razón $\text{Co}/\text{PO}_4^{3-}$ (mmol mol^{-1}) de 0.038 ± 0.002 (Sclater et al., 1976; Bruland, 1980; Martin et al., 1989; Sunda, 1997; Lane et al., 2009; Twining y Baines, 2013) para el Océano Pacífico. Ambas especies se asocian fuertemente a la materia orgánica y utilizando la razón antes mencionada sería entonces posible evaluar la máxima contribución de Co hacia los sedimentos y tapetes de las fosas de Guerrero Negro. Esta estimación sugiere que la posible contribución del Co asociado al PO_4^{3-} es $< 0.015\%$, por lo que aparentemente este mecanismo no contribuye de manera importante al enriquecimiento de Co en los sedimentos y tapetes de las fosas de Guerrero Negro. De manera similar al Cd, sería importante medir la cantidad de Co disuelto en el agua de las fosas para poder evaluar adecuadamente este posible mecanismo de transferencia de Co hacia el fondo de las fosas.

El aporte al enriquecimiento de Mo a través de su incorporación por partículas ya fue calculado por Valdivieso-Ojeda et al. (2014) para el tapete microbiano de la fosa 5, el cual involucra procesos bioquímicos y geoquímicos que pueden representar la mayor contribución del enriquecimiento de Mo en los tapetes. Dado que el Mo es utilizado para la fijación de nitrógeno por medio de enzimas molibdeno-dependientes (nitrato reductasa y Mo-nitrogenasa; Zahalak et al., 2004) utilizadas por las cianobacterias que viven en la parte superficial del tapete, es posible que una vía para acumular Mo sea a través del proceso de fijación de nitrógeno.

Valdivieso-Ojeda et al. (2014) utilizaron la razón Mo:C reportada para las cianobacterias *Trichodesmium* y *Crocospaera* ($2.56 \pm 2.02 \mu\text{mol mol}^{-1}$ y $0.08 \pm 0.04 \mu\text{mol mol}^{-1}$, respectivamente; Tuit et al., 2004) y la concentración de C orgánico ($7.9 \pm 2.2 \text{ mmol g}^{-1}$) reportada por Huerta-Diaz et al. (2011). La conclusión a la que llegaron Valdivieso-Ojeda et al. (2014) fue que, en el mejor de los casos, un 40% del Mo asociado a la fracción reactiva pudiera provenir de este mecanismo. Los cálculos realizados con Mo para el tapete microbiano pudieran ser extrapolados a los demás sedimentos de las fosas, tomando en cuenta los datos de Reimer et al. (2014) de carbon orgánico de las fosas de evaporación 1 a 6 (0.4, 1.5, 3.0, 6.7, 0.3 y 1.5 mmol g⁻¹, respectivamente). Los valores son entre 0.8 y 583 veces más altos que los valores de Mo medidos en la fracción reactiva (Tabla 1.2, del capítulo 1). Este cálculo burdo sugiere que, en el mejor de los casos, más del 80% del Mo en la fracción reactiva de los sedimentos de las fosas podría ser atribuido a este mecanismo de Mo asociado a enzimas. Los resultados obtenidos explican en cierta medida la manera en cómo el Mo es tomado de su fase disuelta en el agua e introducido a los sedimentos y/o tapetes microbianos.

La cuarta y última vía que puede influir en el enriquecimiento de Mo, Cd y Co es a través de procesos geoquímicos. Esta contribución puede ser evaluada analizando los resultados obtenidos para las fracciones HCl (Me_{HCl} : oxihidróxidos de Fe y Mn, carbonatos y metales traza asociados) y HNO₃ (Me_{HNO_3} : materia orgánica, piritita y metales traza asociados) en los sedimentos y tapetes microbianos de las diferentes fosas de evaporación, las cuales fueron discutidas en el Capítulo 1. Como una primera aproximación se puede suponer que el enriquecimiento de los metales es el resultado de la suma de las contribuciones parciales de las fracciones HNO₃ ($^{\text{HNO}_3}\text{FE}_{\text{Me}}$), HCl ($^{\text{HCl}}\text{FE}_{\text{Me}}$) y residual ($^{\text{Res}}\text{FE}_{\text{Me}}$). La concentración asociada a la fracción residual será definida como la cantidad de metal que no fue extraída con HCl y HNO₃. Generalmente, incluye los metales en la fracción de silicatos que fueron extraídos con HF y los metales asociados a la muestra sólida que permanece después de la digestión con HNO₃ (probablemente asociada a compuestos orgánicos detríticos ácido-resistentes; Valdivieso-Ojeda et al., 2014). El enriquecimiento asociado a la fracción residual entonces puede calcularse simplemente como la diferencia entre el enriquecimiento del metal y la contribución al enriquecimiento del metal proveniente de la fracción reactiva [$\text{FE}_{\text{Me}} - (^{\text{HNO}_3}\text{FE}_{\text{Me}} + ^{\text{HCl}}\text{FE}_{\text{Me}})$]. De esta manera, las contribuciones al enriquecimiento de los metales Mo, Cd y Co pueden estimarse de la siguiente manera:

$$\text{FE}_{\text{Me}} = ^{\text{HNO}_3}\text{FE}_{\text{Me}} + ^{\text{HCl}}\text{FE}_{\text{Me}} + ^{\text{Res}}\text{FE}_{\text{Me}} \quad (2.2)$$

En donde:

$$^{\text{HNO}_3}\text{FE}_{\text{Me}} = (\text{Me}_{\text{HNO}_3}/\text{Al}_{\text{Tot}})_{\text{muestra}}/(\text{Me}/\text{Al})_{\text{fondo}} \quad (2.3)$$

$$^{\text{HCl}}\text{FE}_{\text{Me}} = (\text{Me}_{\text{HCl}}/\text{Al}_{\text{Tot}})_{\text{muestra}}/(\text{Me}/\text{Al})_{\text{fondo}} \quad (2.4)$$

$${}^{\text{Res}}\text{FE}_{\text{Me}} = \text{FE}_{\text{Me}} - ({}^{\text{HNO}_3}\text{FE}_{\text{Me}} + {}^{\text{HCl}}\text{FE}_{\text{Me}}) \quad (2.5)$$

Los porcentajes de las contribuciones relativas para cada una de las tres fracciones antes mencionadas pueden ser calculados de la siguiente manera:

$$\% {}^{\text{HNO}_3}\text{FE}_{\text{Me}} = ({}^{\text{HNO}_3}\text{FE}_{\text{Me}}/\text{FE}_{\text{Me}}) \times 100 \quad (2.6)$$

$$\% {}^{\text{HCl}}\text{FE}_{\text{Me}} = ({}^{\text{HCl}}\text{FE}_{\text{Me}}/\text{FE}_{\text{Me}}) \times 100 \quad (2.7)$$

$$\% {}^{\text{Res}}\text{FE}_{\text{Me}} = ({}^{\text{Res}}\text{FE}_{\text{Me}}/\text{FE}_{\text{Me}}) \times 100 \quad (2.8)$$

De acuerdo a estos cálculos, <15% del enriquecimiento del reservorio de los metales Fe, Mn, Ni, Cu y Zn en las fosas 1 y 2, se encuentran asociados a las fracciones HCl y HNO₃ respectivamente (Figura 2.12). Estos resultados indican que alrededor del 85% del enriquecimiento del reservorio de estos metales en las dos primeras fosas se encuentra en la fracción menos reactiva (residual) del sedimento (rango de 59 a 100%; Figura 2.12), lo que sugiere que los procesos diagenéticos en estas dos primeras fosas aparentemente no son lo suficientemente intensos como para "movilizar" a estos metales traza. En el caso particular de los metales Fe, Ni y Zn aparentemente no se encuentran asociados a minerales lábiles (e.g., óxidos, carbonatos, sulfuros) en ninguna de las fosas de evaporación (excepto Ni en la fosa 5: 31 ± 10%), por lo que estos metales aparentemente no se movilizan entre fracciones mineralógicas y, por lo tanto, permanecen poco reactivos (Figura 2.12). Estos resultados coinciden con la limitación por Fe reactivo en la formación de pirita autigénica en sedimentos de las fosas de evaporación de Guerrero Negro reportada por Huerta-Díaz et al. (2011, 2012).

En las fosas 3 a 6, los metales Mn y Cu están siendo transferidos a los reservorios más lábiles del sedimento. Aproximadamente la mitad (50 ± 27%) del enriquecimiento del reservorio de Mn se puede asociar a la fracción HCl de la fosa 3 (Figura 2.12), muy probablemente debido a la formación de óxidos de Mn. La mitad restante del enriquecimiento del reservorio de Mn se encuentra asociado a la fracción residual (49 ± 28%), con una mínima parte del enriquecimiento asociado a la fracción HNO₃ (1.3 ± 1.6%). Sin embargo, en las fosas 4, 5 y 6 la fracción residual contiene la mayor parte del enriquecimiento de Mn (87 ± 3, 75 ± 8 y 92 ± 4%, respectivamente), mientras que menos de una cuarta parte corresponde a la fracción HCl (13 ± 3, 23 ± 8 y 7 ± 4%, respectivamente). En otras palabras, el Mn es, en general, muy poco reactivo en la mayoría de los sedimentos de las fosas de evaporación, excepto en las fosas 3 y 5, en donde probablemente están asociados a la presencia de tapetes microbianos, al menos para el caso de esta última fosa. Por otro lado, en las fosas 3 a 6 los metales Cu y, en menor medida el Ni, presentan una mayor tendencia a asociarse a minerales más reactivos. En el caso específico del Cu, tiende a

transferirse de la fracción residual ($52 \pm 21\%$) a la fracción HNO_3 ($30 \pm 26\%$; Fosa 3, Figura 2.12). Sin embargo, en las fosas 4 a 6 (16 ± 16 , 38 ± 22 , $38 \pm 16\%$, respectivamente, Figura 2.12), la afinidad del Cu cambia abruptamente hacia los minerales extraídos con HCl (e.g., oxihidróxidos amorfos y cristalinos de Fe y Mn, minerales de carbonato). Este cambio pronunciado en la afinidad del Cu, puede ser interpretado como una respuesta a la baja disponibilidad de Fe reactivo (Huerta-Díaz et al., 2011, 2012) y, por consiguiente, a una disminución en la formación de minerales autigénicos de Fe que provocan la transferencia del Cu hacia la fracción mineral con mayor disponibilidad de espacios para sorberse y/o coprecipitar.

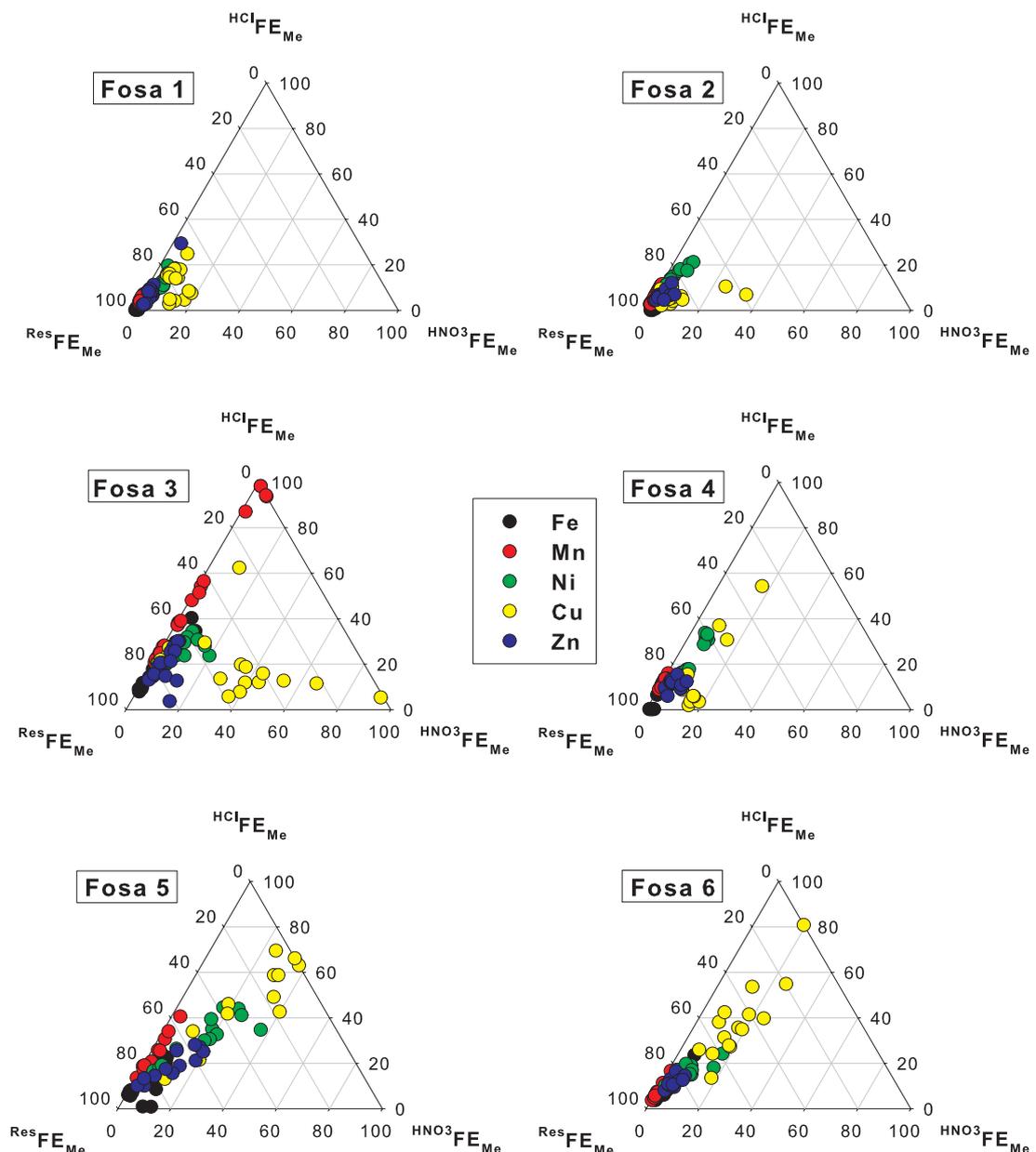


Figura 2.12 Diagramas ternarios de porcentajes de contribución al enriquecimientos de metales traza Fe, Mn, Ni Cu y Zn para cada una de las fosas de evaporación estudiadas. Los porcentajes representan los aportes relativos de las diferentes fracciones geoquímicas a los factores de enriquecimiento: HNO_3 ($\text{HNO}_3\text{FE}_{\text{Me}}$), HCl (HClFE_{Me}) y residual (ResFE_{Me}).

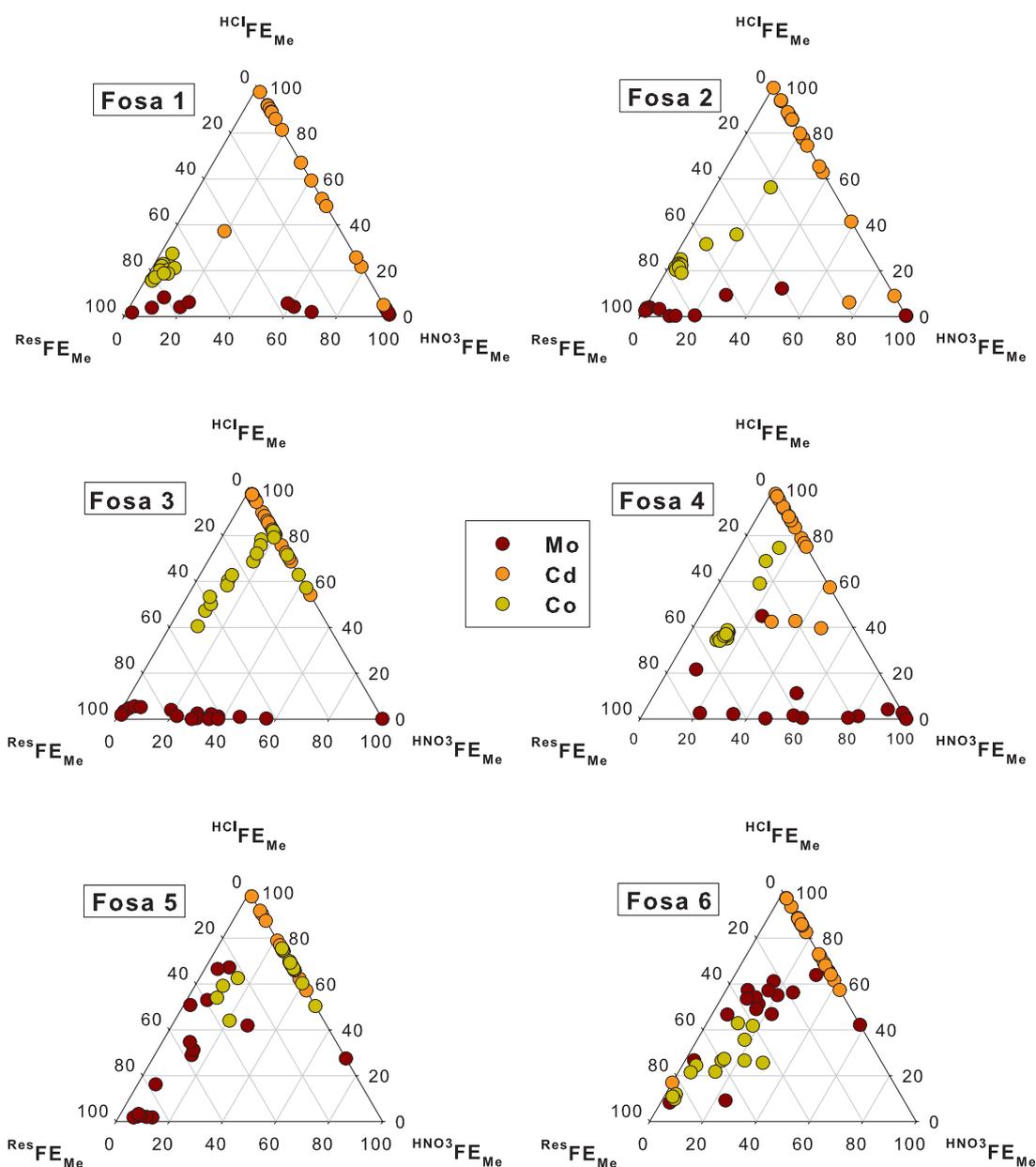


Figura 2.13 Diagramas ternarios de porcentajes de contribución al enriquecimientos de metales traza Mo, Cd y Co, para cada una de las fosas de evaporación estudiadas. Los porcentajes representan los aportes relativos de las diferentes fracciones geoquímicas a los factores de enriquecimiento: HNO_3 ($\text{HNO}_3\text{FE}_{\text{Me}}$), HCl (HClFE_{Me}) y residual (ResFE_{Me}).

Los metales Mo, Cd y Co, que se encontraron enriquecidos en los sedimentos de las fosas de evaporación y tapetes microbianos, presentan un mayor porcentaje de contribución al enriquecimiento de la fracción reactiva que los metales Fe, Mn, Ni, Co y Zn (Figura 2.13). El Cd presenta una alta contribución de la fracción reactiva y es el único que prácticamente no contribuye al enriquecimiento de la fracción residual (Figura 2.13). En promedio, el Cd en todas las fosas contribuye entre el 66 y el 86% al enriquecimiento de la fracción HCl, entre el 19 y 31% a la fracción HNO_3 , y <4% al de la fracción residual (Figura 2.13). Estos resultados contrastan con

datos publicados por Huerta-Díaz y Morse (1992), en donde elementos como el Cd, Cr, Pb y Zn presentan una muy baja asociación con el mineral pirita (< 10% DTMP) en ambientes sedimentarios anóxicos con abundante Fe reactivo, debido a que no se complejan con sulfuros solubles (Huerta-Díaz y Morse, 1992). Es probable que el elevado porcentaje de contribución al enriquecimiento del Cd por la fracción reactiva se deba a la limitación en la formación de pirita por falta de Fe reactivo en las fosas de Guerrero Negro. Además, las elevadas concentraciones de $\Sigma\text{H}_2\text{S}$ (hasta 250 μM en tapetes microbianos de la fosa 5; Jørgensen y Des Marais, 1986a) pueden promover la complejación del Cd con sulfuros solubles, disminuyendo la capacidad del Cd para formar sulfuros metálicos sólidos (Huerta-Díaz y Morse, 1992), promoviendo de esta manera una mayor contribución al enriquecimiento de Cd por la fracción reactiva.

La fracción reactiva es la principal contribuidora al enriquecimiento del metal Co (80 ± 20 , 59 ± 18 , 85 ± 26 y $40 \pm 18\%$; fosas 3 a 6 respectivamente) en la mayoría de las fosas (excepto en la fosa 1 y 2: 23 ± 5 y $34 \pm 18\%$, respectivamente; Figura 2.13). Estos resultados son congruentes con los reportados por Huerta-Díaz y Morse (1992), quienes mencionan que el Co presenta una mediana asociación con el mineral pirita. Sin embargo, en este estudio el porcentaje de contribución de la fracción HCl al enriquecimiento del Co es de aproximadamente 75%, por lo que posiblemente este elemento se encuentra asociado a carbonatos (Figura 2.13) debido a su preferencia por este mineral (Hansen et al., 1992).

Finalmente, aproximadamente la mitad (entre el 34 ± 25 y $72 \pm 23\%$) del enriquecimiento de Mo se encuentra ligado a la fracción residual (Figura 2.13) en todas las fosas. La otra mitad en las fosas 1 a 4 se encuentra asociada a la fracción HNO_3 (52 ± 37 , 29 ± 32 , 26 ± 24 y $55 \pm 33\%$, respectivamente; Figura 2.13), resultado que coincide con la fuerte asociación reportada para este elemento con la pirita (Huerta-Díaz et al., 1992). Sin embargo, en las fosas 5 y 6 (en donde se presentan los tapetes microbianos) la mitad del enriquecimiento del Mo es contribuida por las fracciones HCl (28 ± 23 y $45 \pm 19\%$, respectivamente; Figura 2.13) y HNO_3 (13 ± 16 y $18 \pm 14\%$, respectivamente, Figura 2.13). Esta proporción en los aportes al enriquecimiento de Mo es consistente con la reportada por Valdivieso-Ojeda et al. (2014) para tapetes microbianos de la fosa 5, en donde el $35 \pm 18\%$ corresponde a la contribución de la fracción HCl, el $9 \pm 4\%$ a la fracción HNO_3 y el $56 \pm 18\%$ a la fracción residual.

En resumen, prácticamente la totalidad de los enriquecimientos de los metales Fe, Mn (excepto en la fosa 3), Ni y Zn en las fosas de evaporación de Guerrero Negro tienen como principal contribuyente a la fracción residual, la cual es muy poco lábil y evita que estos metales se encuentren disponibles para su movilización en los sedimentos. Para el caso específico del Fe, este resultado pudiera representar una explicación razonable a la limitación en la formación de minerales autigénicos de Fe en los sedimentos de las fosas de Guerrero Negro. La fracción HNO_3 es la que más contribuye

al enriquecimiento del Cu en la fosa 3, mientras que la fracción HCl lo es en las fosas 4 a 6. De manera similar al Cu, la fracción HCl contribuye de manera importante al enriquecimiento del Cd en todas las fosas, muy probablemente debido a su asociación con el AVS (Huerta-Díaz y Morse, 1992). Es tan fuerte esta tendencia que la contribución de la fracción residual al enriquecimiento del Cd es prácticamente nula. El enriquecimiento del Co posiblemente se encuentra asociado principalmente a los carbonatos (fracción HCl), debido a su marcada afinidad por este mineral (Hansen et al., 1992). El Mo, por último, se comporta de manera similar a los sedimentos anóxicos marinos de las fosas 1 a 4, con enriquecimientos fuertemente asociados a la fracción HNO_3 . Sin embargo, la presencia de tapetes microbianos en las fosas 5 y 6 aparentemente afecta a los enriquecimientos de este metal, ya que en estas fosas el principal contribuidor es la fracción HCl.

2.4.4 Relevancia paleoceanográfica del enriquecimiento de Mo, Cd y Co en la región hipersalina de Guerrero Negro

Los resultados de este capítulo, apoyan la idea planteada por Valdivieso-Ojeda et al. (2014) de utilizar los FE_{Me} del Mo, en combinación con otros metales como Fe, Mn, Zn, y ahora también Cd y Co, como un indicador geoquímico de la presencia de tapetes microbianos hipersalinos en el registro geológico. Debido a que existe la posibilidad de que en ciertos casos, la presencia de tapetes microbianos bentónicos fueran los responsables de incrementos en el FE_{Mo} (no así de los otros metales), en algunos ambientes sedimentarios antiguos, en vez de cambios en la paleoproduktividad fitoplanctónica. Por otro lado, la característica que hace única a la región de la salina de Guerrero Negro es la presencia de diferentes "anomalías" geoquímicas. La baja disponibilidad de Fe reactivo ($19 \pm 10 \mu\text{mol g}^{-1}$; Huerta-Díaz et al., 2011) en una zona costera hipersalina con abundante carbono orgánico (0.44 a 100 mmol g^{-1} ; Huerta-Díaz et al., 2011), rodeada de un desierto, con presencia de tapetes microbianos bien formados y estructuralmente coherentes con tasas de reducción de sulfato sumamente elevadas ($34 \mu\text{M min}^{-1}$; Canfield y Des Marais, 1993), altas concentraciones de H_2S ($250 \mu\text{M}$; Jørgensen y Des Marais, 1986a) y sustanciales enriquecimientos de metales como Mo (297 ± 135 ; Valdivieso-Ojeda et al., 2014), Cd (57 ± 39 ; Huerta-Díaz et al., 2012) y, en menor medida, Co (5.5 ± 4.0 ; Huerta-Díaz et al., 2012), hacen de éste un lugar único para el estudio de la biogeoquímica de los metales traza en ambientes hipersalinos. En la actualidad, este tipo de ambientes no son muy abundantes y por lo tanto no tienen un impacto significativo en los ciclos de los elementos a escala global debido a su limitada área de cobertura (15%; Warren, 2010). Sin embargo, es muy probable que en el pasado geológico de la Tierra tuvieran una mayor influencia ya que el área de cobertura de las evaporitas era más extensa (40% en el Terciario, 55% en el Cretácico, 65% en el Jurásico, 70% en el Triásico y 75% en el Pérmico; Warren, 2010). Los procesos geoquímicos que ocurren en la salina de Guerrero Negro pueden servir como modelo para interpretar mejor el impacto que los tapetes

microbianos pudieron haber tenido en los ciclos de los elementos en el océano (especialmente en cuanto al secuestro de metales como el Mo, Cd y Co) y como sumideros de carbono orgánico (y su impacto en el clima) durante el pasado geológico de la Tierra.

2.5 Conclusiones

La distribución de las concentraciones totales de metales traza en la región de Guerrero Negro es muy homogénea en suelos y sedimentos de la LOL, dando como consecuencia valores de FE_{Me} similares para todos los metales en los suelos circundantes y en los sedimentos de Laguna Ojo de Libre. Los metales Fe, Mn, Ni, Cu y Zn no se encuentran sustancialmente enriquecidos con respecto al promedio de la corteza terrestre y tampoco con respecto a la razón Me/Al de la LOL en ninguno de los ambientes sedimentarios de Guerrero Negro. Los metales Mo, Cd y Co presentan enriquecimientos sustanciales con respecto al promedio de la corteza terrestre en los sedimentos de las fosas de evaporación. Sin embargo, al utilizar la razón Me/Al de la LOL, los enriquecimientos de Cd disminuyen considerablemente, los enriquecimientos de Co permanecen muy similares a los calculados con los valores promedio de la corteza terrestre y, en el caso del Mo, los enriquecimientos se incrementan considerablemente. El 89% del enriquecimiento de Cd en las fosas puede ser atribuido a la abundancia local de este metal, mientras que el restante 11% del enriquecimiento de Cd y los enriquecimientos de Mo y Co en sedimentos de las fosas aparentemente no corresponden ni a procesos de evapoconcentración ni a procesos bioquímicos (asimilación de metales por organismos). Con base en cálculos y aproximaciones se propone que es a través de procesos biogeoquímicos (formación de minerales autigénicos) como se producen los enriquecimientos de Cd (con el restante 11% posiblemente asociado al AVS), Co (asociado principalmente a carbonatos) y Mo. Para este último elemento, el 50% del enriquecimiento se encontró asociado a la fracción residual y el otro 50% asociado a la contribución de la materia orgánica y pirita en los sedimentos, mientras que en los tapetes microbianos el 25% del enriquecimiento se encontró asociado a los óxidos de Mn y otro 25% a la materia orgánica y pirita. En resumen, se puede decir que la región hipersalina de Guerrero Negro actúa como una trampa natural efectiva para el secuestro de los metales traza Mo, Cd y Co.

2.6 Referencias

Adriano D.C. (2001) Trace elements in terrestrial environments. Biogeochemistry, bioavailability and risks of metals. New York. Springer.

Aubert H. y Pinta M. (1977) Trace elements in soils. Amsterdam. Elsevier.
Boyle E.A. (1986) Paired carbon isotope and cadmium data from benthic foraminifera: Implications for changes in oceanic phosphorus, oceanic circulation, and atmospheric carbon dioxide. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 50: 265-276.

Bruland K.W. (1980) Oceanographic distributions of cadmium, zinc, nickel, and copper in the North Pacific. *Earth Planet. Sci. Lett.* 47: 176-198.

Bruland K.W. (1992) Complexation of cadmium by natural organic ligands in the central North Pacific. *Limnol. Oceanogr.* 37(5): 1008-1017.

Bruland K.W., Lohan M.C. (2003) Controls of trace metals in seawater. En: Holland H.D., Turekian K.K. (eds) *The oceans and marine geochemistry*. Vol 6. *Treatise in Geochemistry*, 1st edn. Academic Press, Oxford.

Bruland K.W., Knauer G.A., Martin J.H. (1978) Cadmium in northeast pacific waters. *Limnol. Oceanogr.* 23(4): 618-625.

Canfield D.E., Des Marais D.J. (1993) Biogeochemical cycles of carbon, sulfur and free oxygen in a microbial mat. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 57: 3971-3984.

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.

Carmona R., Danemann G. (2000) Distribución espacio-temporal de aves pelecaniformes en la salinda de Guerrero Negro, B.C.S., México. *Hidrobiológica.* 10(2): 85-90.

Castellanos A., Ortega-Rubio A. (1995) Artificial nesting sites and ospreys at Ojo de Liebre and Guerrero Negro Lagoons, Baja California Sur, Mexico. *J. Field Ornithol.* 66(1): 117-127.

Castillo S., Moreno T., Querol X., Alastuey A. Cuevas E., Hermann L., Mounkaila M., Gibbons W. (2008) Trace element variation in size-fractionated African desert dusts. *J. Arid Environ.* 72: 1034-1045.

Chen Y., Paytan A., Chase Z., Measures C., Beck A.J. Sañudo-Wilhelmy S.A., Post A.F. (2008) Sources and fluxes of atmospheric trace elements to the Gulf of Aqaba, Red Sea. *J. Geophys. Res.*, D. doi: 10.1029/2007JD009110.

Cullen J.T. (2006) On the nonlinear relationship between dissolved cadmium and phosphate in the modern global ocean: Could chronic iron limitation of phytoplankton growth cause the kink? *Limnol. Oceanogr.* 51(3): 1369-1380.

Daesslé L.W., Fischer D.W. (2001) Marine minerals in the Mexican Pacific: Toward efficient resource management. *Mar. Georesour. Geotechnol.* 19:197-206.

De Baar, H.J.W., Saager P.M., Nolting R.F. y van der Meer J. (1994) Cadmium versus phosphate in the world ocean. *Mar. Chem.* 46: 261-281.

De Jong J.T.M., Boyé M., Gelado-Caballero M.D., Timmermans K.R., Veldhuis M.J.W., Nolting R.F., van den Berg C.M.G., de Baar H.J.W. (2007) Inputs of iron, manganese and aluminium to surface waters of the Northeast Atlantic Ocean and the Eutopean continental shelf. *Mar. Chem.* 107: 120-142.

Des Marais D.J., 1995. The Biogeochemistry of hipersaline microbial mats, in: Jones J.G. (Eds.), *Advances in Microbial Ecology*, Volume 14, Plenum Press, New York, pp. 251-274.

Des Marais D.J., D'Amilio E., Farmer J.D., Jørgensen B.B., Palmisano A.C. y Pierson B.K. (1992) Case study of a modern microbial mat-building community: the submerged cyanobacterial mats of Guerrero Negro, Baja California Sur, Mexico. En: W.J. Schopf and C. Klein, Eds. *The Proterozoic Biosphere: a multidisciplinary study*. Cambridge Universiry Press, New York. 325-334.

Duce R.A., Tindale N.W. (1991) Chemistry and biology of iron and other trace metals. *Limnol. Oceanogr.* 36(8): 1715-1726.

Dupraz C., Visscher P.T., Baumgartner L.K., Reid R.P. (2004) Microbe-mineral interactions: early carbonate precipitation in a hypersaline lake (Eleuthera Island, Bahamas). *Sedimentology.* 51, 745-765.

Han F.X. (1997) *Biogeochemistry of trace elements in arid environments*. The Netherlands, Spinger.

Hansen A.M., Leckie J.O., Mee L.D. (1992) Cobalt(II) interactions with near-coastal marine sediments. *Environ. Geol. Water Sci.* 19(2): 97-111.

Holmgren G.G.S., Meyer M.W., Chaney R.L., Daniels R.B. (1993) Cadmium, lead, zinc, copper and nickel in agricultural soils of United States of America. *J. Environ. Qual.* 22: 335-348.

Holser W.T. (1966) Diagenetic polyhalite in recent salt from Baja California. *Am. Mineralogist.* 51: 99-109.

Huerta-Díaz M.A., Morse J.W. (1992) Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 56, 2681-2702.

Huerta-Díaz M.A., Delgadillo-Hinojosa F., Otero X.L., Hernández-Ayón J.M., Segovia-Zavala J.A., 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, México. *Aquat. Geochem.* 17, 603-628.

Huerta-Díaz M.A., Degadillo-Hinojosa F., Siqueiros-Valencia A., Valdivieso-Ojeda J.A., Reimer J.J., Segovia-Zavala A. (2012) Millimeter-scale resolution

of trace metal distributions in microbial mats from a hypersaline environment in Baja California, Mexico. *Geobiology*. 10:531-547.

Jørgensen B.B., Des Marais D.J. (1986a) Competition for sulfide among colorless and purple sulfur bacteria in cyanobacterial mats. *FEMS Microbiology Ecology* 38: 179-186

Kinsman D.J. (1966) Gypsum and anhydrite of recent age. Trucial Coast, Persian Gulf in J.L. Rau (editores). *Proc. Second Salt Symposium*. Northern Ohio. *Geol. Soc.* 1: 302-326.

Krumbein W.E., Brehm U., Gerdes G. Gorbushina A.A., Levit G., Palinska K.A. (2003) Biofilm, biodictyon, and biomat-biolaminites, oolites, stromatolites-geo-physiology, global mechanisms and parahistology, en: Krumbein, W.E., Paterson, D.W. Zavarzin G.A., Kluwer (Eds.), *Fossil and Recent Biofilms - A Natural History of Life and Earth*. The Netherlands.

Lane E.S., Semeniuk D.M., Strzepek R.F., Cullen J.T., Maldonado M.T. (2009) Effects of iron limitation on intracellular cadmium of cultured phytoplankton: implications for surface dissolved cadmium to phosphate ratios. *Mar. Chem.* 115: 62-155.

Li Y.H., Schoonmaker J.E. (2003) Chemical composition and mineralogy of marine sediments, in: Holland H.D., Turekian K.K. (Eds.), *Sediments, Diagenesis, and Sedimentary Rocks*. Vol. 7, First edition. *Treatise on Geochemistry*, pp. 1-35.

López-Cortés A. (1998) Ecología y biotecnología de las comunidades microbianas. *Ciencia y desarrollo*. 139, 11-17.

Macías-Zamora J.V., Sánchez-Osorio, J.L., Ríos-Mendoza L.M., Ramírez-Álvarez N., Huerta-Díaz M.A., López-Sánchez D. (2008) Trace metals in sediments and *Zostera marina* of San Ignacio and Ojo de Liebre Lagoons in the Central Pacific Coast of Baja California, México. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 55, 218-228.

Martin J.H., Gordon R.M., Fitzwater S.E., Broenkow W.W. (1989) Vertex: phytoplankton/iron studies in the Gulf of Alaska. *Deep-Sea Res.* 36: 80-649.

Ortlieb L. y Pierre C. (1981) Génesis evaporítica en tres áreas supralitorales de Baja California: contextos sedimentarios y procesos actuales. *Univ. Nal. Autón. México. Inst. Geología. Revista.* 5(1): 94-116.

Paerl H.W., Fulton R.S., Moisander P.H., Dyble J. (2001) Harmful freshwater algal blooms, with an emphasis on cyanobacteria. *The Scientific World*. 1, 76-113.

Phleger F.B. (1969) A modern evaporite deposit in Mexico: *Am. Assoc.*

Petroleum Geologist Bull. 53: 824- 829.

Phleger F.B. y Ewing G.C. (1958) Sedimentology and oceanography of coastal lagoons in Baja California, Mexico. Geol. Soc. Amer. Bull. 73: 145-182.

Pinckney J.L., Paer H.W. (1997) Anoxygenic photosynthesis and nitrogen fixation by a microbial mat community in a Bahamian Hypersaline Lagoon. Appl. Environ. Microb. 63, 420-426.

Raiswell R., Berner R.A. (1985) Pyrite formation in euxinic and semi-euxinic sediments. Am. J. Sci. 285, 710-724.

Reid R.P., Visscher P.T., Decho A.W., Stolz J., Bebout B.M., Macintyre I.G., Paerl H.W., Pinckney J.L., Prufert-Bebout L., Steppe T.F., Des Marais D.J. (2000) The role of microbes in the accretion, lamination and early lithification of modern marine stromatolites, Nature. 406, 989-992.

Reimer J., Huerta-Díaz M.A. (2010) Phosphorus speciation and sedimentary fluxes in hypersaline sediments of the Guerrero Negro salt evaporation area, Baja California Sur, Mexico. Estuaries and Coasts. DOI 10.1007/s12237-010-9308-z.

Reimer J., Huerta-Díaz M.A., Gonzalez-Yajimovich O. (2014) Reactive iron limitation and increased organic burial in a hypersaline environment. Biogeochemistry (enviado).

Saito M.A., Moffett J.W. (2004) Cobalt and nickel in the Peru upwelling region: A major flux of labile cobalt utilized as a micronutrient. Global Biogeochem. Cycles. GB4030, doi:10.1029/2003GB002216.

Sarthou G., Baker A.R., Blain S., Achterberg E.P., Boye M., Bowie A.R., Croot P., Laan P., de Baar H.J.W., Jickells T.D., Worsfold P.J. (2003) Atmospheric iron deposition and sea-surface dissolved iron concentrations in the eastern Atlantic Ocean. Deep-Sea Res. I. 50: 1339-1352.

Sclater F.R., Boyle E., Edmond J.M. (1976) On the marine geochemistry of nickel. Earth Planet. Sci. Lett. 31: 28-119.

Sunda W.G. (1997) Control of dissolved iron concentrations in the world ocean: a comment. Mar. Chem. 57: 72-169.

Tuit, C., Waterbury, J., Ravizza, G. (2004) Diel variation of molybdenum and iron in marine diazotropic cyanobacteria. Limnol. Oceanogr. 49 (4), 978–990.

Twining B.S., Baines S.B. (2013) The trace metal composition of marine phytoplankton. Annu. Rev. Mar. Sci. 5: 191-215.

Valdivieso-Ojeda J.A. (2006) Medición de metales traza selectos (Fe, Mn, Mo y Zn) en tapetes microbianos de la salinda de Guerrero Negro, B.C.S., México: búsqueda de un marcador de la presencia de tapetes microbianos en estructuras sedimentarias antiguas. Universidad Autónoma de Baja California. Facultad de Ciencias Marinas e Instituto de Investigaciones Oceanológicas. Trabajo de tesis.

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. *Chemical Geology* 363: 341-354.

Visscher P.T., Van Gemerden H. (1993) Sulfur cycling in laminated marine ecosystems, in: Oremland R.S. (ed.), *Biogeochemistry of Global Change: radiatively active trace gases*. Chapman and Hall, New York. pp. 672-693.

Visscher P.T., Reid R.P., Bebout B.M., Hoefft S.E., Macintyre I.G., Thompson Jr. J.A. (1998) Formation of lithified micritic laminae in modern marine stromatolites (Bahamas): The role of sulfur cycling. *Am. Mineral.* 83, 1482-1493.

Wagener T., Guieu C., Losno R., Bonnet S. (2008) Revisiting atmospheric dust export to the Southern Hemisphere ocean: Biogeochemical implications. *Global Biogeochem. Cycles.* 22: GB2006, doi:10.1029/2007GB002984.

Walsh M.M. (1992) Microfossils and possible microfossils from the Early Archean Onverwacht Group, Barberton Mountain Land, South Africa. *Precam. Res.* 54, 271-293.

Walsh M.M., Lowe D.R. (1985) Filamentous microfossils from the 3,500-Myr-old Onverwacht Group, Barberton Mountain Land, South Africa. *Nature.* 314, 530-532.

Walter R.R. (1976) *Stromatolites*. Elsevier Scientific, Amsterdam, The Netherlands.

Warren J.K. (2010) Evaporites through time: Tectonic, climatic and eustatic controls in marine and nonmarine deposits. *Earth Sci. Rev.* 98: 217-268.

Yang S.C., Lee D.C., Ho T.Y. (2012) The isotopic composition of cadmium in the water column of the south China Sea. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 98: 66-77.

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

Capítulo 3.0 Enriquecimientos de Mo, ¿Nuevo proxy de paleosalinidad?

3.1 Introducción

Para reconstruir la historia de las variables químicas del océano es necesario desarrollar y utilizar una gran variedad de métodos que nos puedan servir como herramientas para calcular estas variables. En el caso particular de la salinidad (paleosalinidad), un parámetro muy importante para modelar la circulación del océano, es muy difícil de reconstruir. De hecho, hasta ahora no se ha desarrollado un método directo para su determinación paleoceanográfica e incluso se ha considerado que no existe ningún parámetro geológico que pueda relacionarse directamente con la paleosalinidad en el océano (Wolff et al., 1999). No obstante, Berner y Raiswell (1984) propusieron un método utilizando la razón carbono-orgánico/azufre-pirítico (C/S) en sedimentos, basado en las diferencias de concentración del sulfato disuelto entre el agua de mar y el agua dulce. Sin embargo, este método sólo permite diferenciar los sedimentos que estuvieron bajo la influencia de agua de mar de aquellos que estuvieron bajo la influencia de agua dulce, pero no permite calcular la salinidad del agua sobreyacente. Es por esto que la mayoría de los proxies de salinidad están basados en una estimación de la temperatura, a través de la medición de la composición isotópica (e.g., oxígeno) en las conchas de calcita de foraminíferos planctónicos, los cuales a su vez, dependen de la temperatura y la composición isotópica del ambiente en el que viven (masa de agua). De esta manera, la composición isotópica del agua está relacionada empíricamente con la salinidad. Sin embargo, este método presenta considerable incertidumbre entre la relación isótopos-salinidad, además de la incertidumbre en la estimación de la temperatura. Queda pendiente la tarea de desarrollar un proxy geoquímico que permita calcular de manera directa y relativamente sencilla la salinidad del agua de mar.

El molibdeno es uno de los metales de transición más abundantes en el océano (105 a 107 nM; Collier, 1985; Van der Weijden et al., 1990; Emerson y Husted, 1991; Morford y Emerson, 1999), con un tiempo de residencia de ~800 000 años (Broecker y Peng, 1982) y comportamiento conservativo con respecto a la salinidad (Tourtelot, 1964, Berrang y Gril, 1974; Morris, 1975; Contreras et al., 1978; Collier, 1985; Prange y Kremling, 1985; Shiller y Boyle, 1991; Bruland y Lohan, 2003; Archer y Vance, 2008). En otras palabras, la concentración de Mo disuelto se incrementa proporcionalmente conforme aumenta la salinidad. Estas características del Mo pudieran aprovecharse para desarrollar una nueva herramienta empírica que permita estimar la salinidad del agua sobreyacente utilizando al Mo sedimentario como marcador. El lugar ideal para observar el comportamiento del Mo (y otros metales) con respecto a la salinidad es en la salina de la Compañía Exportadora de Sal (ESSA), localizada aproximadamente a 28 km del poblado de Guerrero Negro, en la península de Baja California, México (Figura 3.0). En este sitio, la compañía ESSA construyó una serie de fosas (de aproximadamente un metro a metro y

medio de profundidad y separadas entre sí por una serie de diques), para producir sal (NaCl) a partir de la evaporación del agua de mar. El proceso de obtención de la sal comienza bombeando agua de Laguna Ojo de Liebre (LOL) a través de una estación de bombeo (3-A) hacia la fosa de evaporación 1 (Figura 3.0). El agua de la fosa de evaporación 1 se transfiere a la fosa de vaporación 2 a través de una serie de compuertas, y así sucesivamente hasta llegar a la fosa de evaporación 13 ($S > 310$). Al final del área de las fosas de evaporación, una segunda estación de bombeo (km 17) transfiere el agua de la fosa de evaporación 13 hacia las fosas de cristalización, lugar en donde precipita el NaCl (Figura 3.0). Cada una de las fosas de evaporación presenta características químicas particulares, como la salinidad, la cual se mantiene relativamente constante con el tiempo en cada fosa, generándose un gradiente de salinidad a lo largo de las 13 fosas. En otras palabras, conforme se incrementa el número de fosa, se incrementa la salinidad. Por último, las fosas de evaporación se encuentran relativamente aisladas de cualquier actividad antropogénica que pudiera aportar metales traza, ya que no hay ríos permanentes en la región, las lluvias son escasas y existe poca vegetación terrestre, la cual está constituida principalmente por halófilas (Castellanos y Ortega-Rubio, 1995) y matorral xerófilo (Carmona y Danemann, 2000). De esta manera, los aportes a las fosas de evaporación y a la Laguna Ojo de Libre de metales traza de origen antropogénico, fluvial, pluvial y asociados a materia orgánica terrestre pueden ser minimizados. Estas características implican que los procesos de evaporación serán los que principalmente controlarán la concentración de metales conservativos como el Mo, y que este comportamiento se verá reflejado en los sedimentos superficiales de la LOL y de las fosas de evaporación de la salina. Tomando en cuenta lo anterior, en este trabajo se propone medir las concentraciones totales de Mo en los sedimentos y calcular su enriquecimiento en sedimentos superficiales de la LOL y de las fosas de evaporación de Guerrero Negro (GN). Los resultados obtenidos serán aplicados al desarrollo de un posible marcador de la salinidad del agua sobreyacente. Adicionalmente, se medirán los enriquecimientos de otros metales traza que no presentan comportamiento conservativo con respecto a la salinidad, como es el caso del Fe, Mn, Ni, Co, Cu, Zn y Cd. Se espera que los enriquecimientos de Mo (en conjunto con los de los otros metales) puedan servir como un proxy de la salinidad en sedimentos modernos y antiguos.

3.2 Área de estudio

En la porción media occidental de la península de Baja California, al noroeste de México, se localiza una de los sistemas hipersalinos más grandes del hemisferio norte (Figura 3.0). Esta aislada región se encuentra rodeada por suelos áridos y semiáridos y por la laguna costera hipersalina Laguna Ojo de Liebre (Figura 3.0). En esta región se ha reportado la precipitación de yeso, halita (Phleger y Erwing, 1958; Kinsman, 1966; Phleger, 1969) y polihalita (Holser, 1966). La región presenta baja precipitación pluvial (15 a 120 mm año⁻¹; Des Marais, 1995), alto grado de evaporación (1700 mm año⁻¹; Datos Compañía Exportadora de Sal, 1980) y

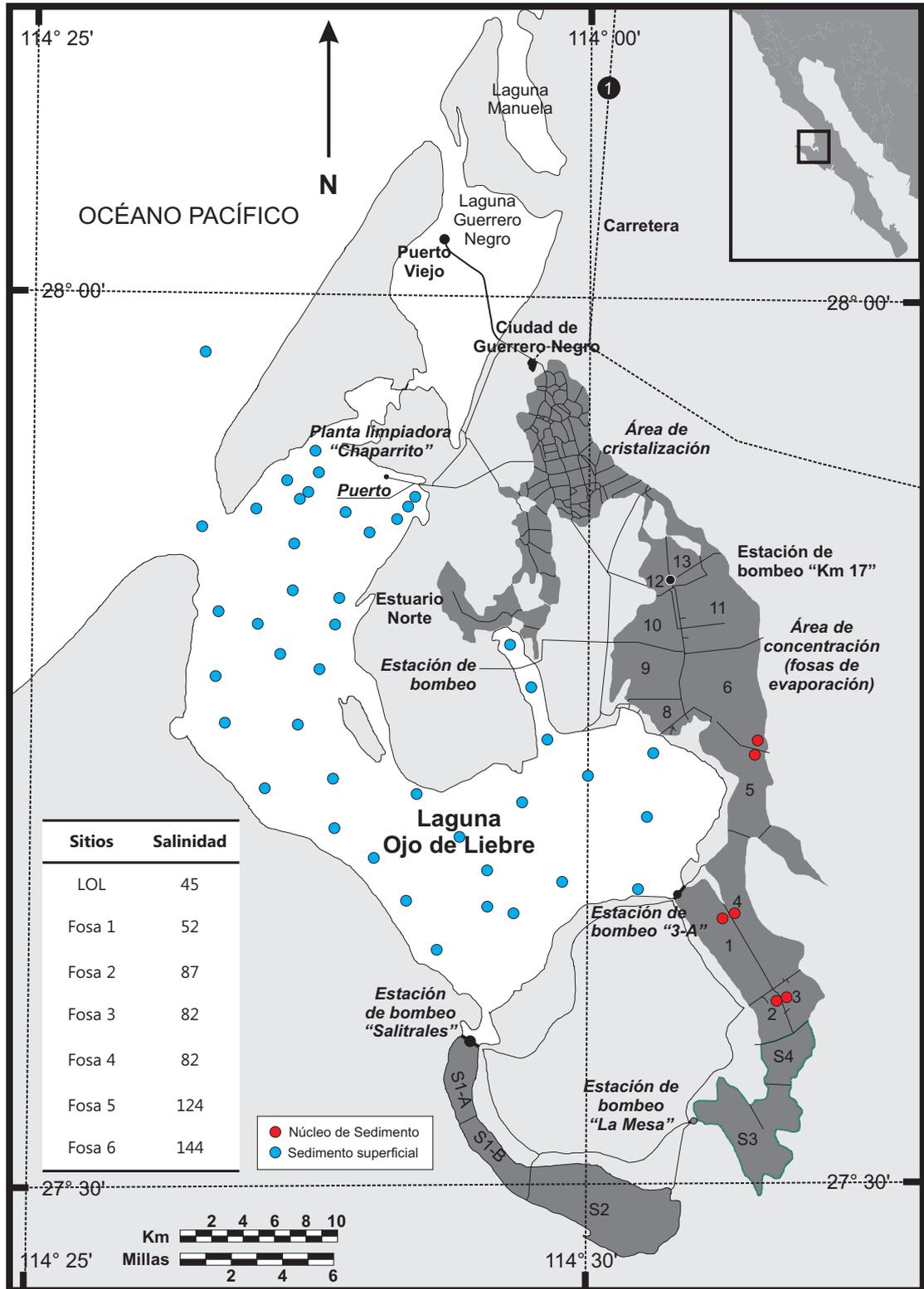


Figura 3.0 Sitios de muestreo de sedimento superficial de las fosas de evaporación de la salina (en rojo) y de sedimentos superficial de Laguna Ojo de Liebre (puntos azules). La tabla indica la salinidad (ups) en los diferentes sitios. LOL es acrónimo de Laguna Ojo de Liebre. Los números 1 a 13 indican el número de fosa que corresponde a la salinidad en la tabla (e.g., Fosa 1 = 1).

presencia constante de viento (18 km h^{-1} ; Des Marais, 1995) durante todo el año. Debido a estas características, la Compañía Exportadora de Sal (ESSA) construyó una serie de estructuras con el propósito de extraer sal a partir de la evaporación del agua de mar. Debido a sus características de salinidad elevada y ausencia de depredadores, se establecieron comunidades macroscópicas bentónicas (entre 5 y 7 cm de grosor), laminadas y coherentes (Pinckney y Paerl, 1997) de microorganismos denominadas tapetes microbianos. Estas comunidades se encuentran localizadas en la interfase agua-sedimento de algunas de las fosas de evaporación (4, 5 y 6; Figura 3.0) y están presentes todo el año (López-Cortez, 1998).

3.3 Materiales y métodos

Todo el material utilizado en la recolección y procesamiento de las muestras fue lavado con jabón libre de fosfatos, enjuagado tres veces con agua destilada, mantenido cinco días en una solución de HCl al 5%, lavado tres veces con agua desionizada ($>18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) y secado a temperatura ambiente en una campana de flujo laminar. Todos los reactivos utilizados fueron grado reactivo o superior.

3.3.1 Recolección de muestras

En septiembre del 2007 se recolectaron seis núcleos de sedimento de las fosas de evaporación 1 a 6 por medio de buceo, utilizando un tubo de acrílico de 7.5 cm de diámetro interior y 30 cm de longitud. Cada núcleo fue extraído con un pistón hidráulico y seccionado cada centímetro con ayuda de una espátula de plástico. Una vez obtenidas las muestras, fueron guardadas en tubos de centrifuga de plástico de 50 mL de capacidad y conservadas en una hielera a aproximadamente $4 \text{ }^\circ\text{C}$. Menos de 2 h después fueron transferidas y congeladas a $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta su análisis posterior en el laboratorio. Adicionalmente, se analizaron 44 muestras superficiales de sedimentos de la Laguna Ojo de Liebre (Figura 3.0), las cuales fueron recolectadas en un muestreo previo realizado del 25-27 de marzo de 2000 y cuya descripción completa se puede encontrar en Macías-Zamora et al. (2008). Para fines prácticos, de aquí en adelante todos los metales asociados con los sedimentos, suelos y tapetes microbianos se denominarán metales traza (Me), independientemente de la magnitud de su concentración.

3.3.2 Extracción total de metales traza

Las extracciones totales de Mo, Cd, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn y Al (este último utilizado como elemento normalizador) en las muestras de sedimentos superficiales de las fosas de evaporación y de la LOL, se llevaron a cabo siguiendo el método de Carignan y Tessier (1988). En este método, aproximadamente 0.5 g de peso seco de muestra (tapete, suelo o sedimento) se digirieron en vasos de Teflón™ utilizando HNO_3 , HClO_4 y HF

concentrados en proporciones (volumen:peso) de 7.5:1, 2:1 y 5:1, respectivamente (Huerta-Díaz et al., 2011, 2012).

3.3.3 Determinación de las concentraciones de metales traza

Las concentraciones de Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn y Al en las muestras se determinaron con un espectrofotómetro de absorción atómica con flama (AAF) marca Varian modelo SpectraAA 220 Fast Sequential. En el caso del Mo y el Cd, se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica con horno de grafito (AAHG) marca Varian modelo SpectraAA 880Z. Los límites de detección (en $\mu\text{mol g}^{-1}$) para los diferentes metales fueron definidos como tres veces la desviación estándar del blanco de procedimiento respectivo: 0.027 (Mo), 0.018 (Cd), 0.052 (Co), 0.12 (Fe), 0.016 (Mn), 0.061 (Ni), 0.013 (Cu), 0.039 (Zn), y 0.60 (Al). Las concentraciones medidas de todos los metales traza siempre estuvieron por arriba de sus respectivos límites de detección. Material Certificado de Referencia (CRM MESS-3; National Research Council of Canada) fue utilizado para confirmar la exactitud y precisión (<3%) de la extracción total en los sedimentos. Los porcentajes de recuperación para todos los metales estuvieron entre el 95 y el 103% (promedio de $98 \pm 2\%$, $n = 10$).

3.3.4 Análisis de datos

Los factores de enriquecimiento (FE_{Me}) se calcularon utilizando las concentraciones de metales totales en las muestras normalizadas con Al $[(Me/Al)_{muestra}]$, las cuales se compararon con los valores promedio (normalizados con Al) de rocas sedimentarias arcillosas de la corteza terrestre $[(Me/Al)_{fondo}]$. Estos últimos valores fueron calculados a partir de los datos reportados por Li y Schoonmaker (2003). De esta manera, los FE_{Me} (como razón molar) se calcularon de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$FE_{Me} = \frac{(Me/Al)_{muestra}}{(Me/Al)_{fondo}} \quad (3.1)$$

En donde valores por arriba y por debajo de 1 representan enriquecimientos y empobrecimientos, respectivamente, con respecto al valor promedio de la corteza terrestre. Cabe mencionar que para el cálculo de los factores de enriquecimiento es preferible utilizar valores de fondo de sedimentos cercanos a la zona de estudio, ya que de esta manera se evita la influencia del factor del transporte de sedimento (Raiswell y Berner, 1985). Por esta razón, además de utilizar los valores promedio para rocas sedimentarias arcillosas de la corteza terrestre $[(Me/Al)_{corteza}]$, también se utilizaron como valores de fondo los promedios de las cuarenta y cuatro muestras de sedimentos superficiales recolectados en la LOL $[(Me/Al)_{LOL}]$ (Figura 3.0).

3.3.5 Determinación de la salinidad

La salinidad fue determinada utilizando un refractómetro de mano modelo S/mill-E 0-100‰, marca Atago. Las muestras de agua con salinidades fuera del rango del refractómetro fueron diluidas con agua desionizada, hasta alcanzar un valor de salinidad dentro del rango del refractómetro.

3.4 Resultados y discusión

3.4.1 Enriquecimientos

La distribución espacial de los enriquecimientos de los metales traza Fe, Mn, Cu, Ni, Zn y Co, en las muestras discretas de sedimentos de LOL y de las fosas de evaporación, en general, se encuentran cercanas al valor promedio de la corteza terrestre ($FE_{Me} < 10$; Figura 3.1). Adicionalmente, se puede observar que los enriquecimientos de estos metales no tienen una relación con la salinidad, lo cual coincide con su naturaleza no conservativa.

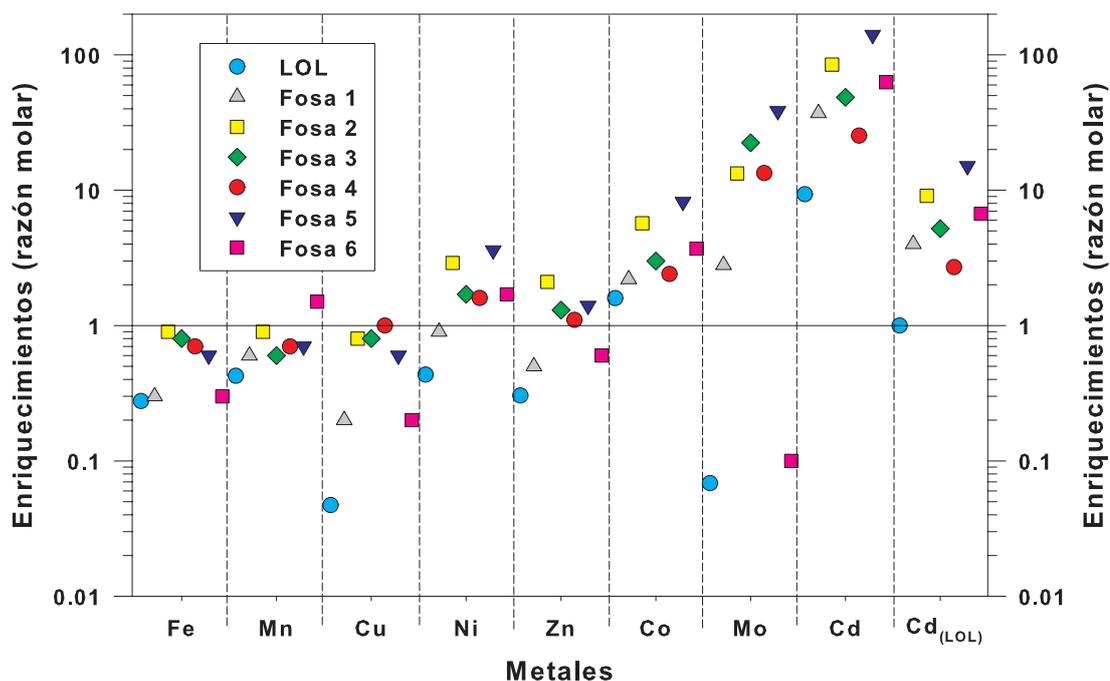


Figura 3.1 Enriquecimientos de metales traza (FE_{Me}) calculados con base en la razón Me/Al de la corteza terrestre reportada por Li y Schoonmaker (2003) de los metales en este estudio. Los FE_{Me} fueron calculados en muestras de sedimento superficiales de Laguna Ojo de Liebre (LOL) y de las fosas de evaporación (primer centímetro) 1 a 6 de la salina de Guerrero Negro. Para el caso específico del Cd, también se calculó el enriquecimiento con base en la razón Me/Al de los sedimentos de la Laguna Ojo de Liebre (Cd_{LOL}). Nótese la escala logarítmica en el eje de las ordenadas. La línea horizontal continua representa el enriquecimiento promedio de la corteza terrestre = 1.

En contra de su naturaleza no conservativa, el metal Cd presenta un aparente enriquecimiento con respecto a los sitios de muestreo (Figura 3.1). Este aparente enriquecimiento ya fue discutido en el Capítulo 2 de esta tesis, en donde se concluyó que el Cd es el único elemento que sistemáticamente

se encuentra enriquecido de manera local (suelos y sedimentos) en la región de Guerrero Negro. También se calculó que aproximadamente el 89% de los enriquecimientos de Cd en las fosas de evaporación podía ser adscrito a la abundancia local de este metal ($FE_{Cd} = 9.3$ en sedimentos de la LOL; Figura 3.1). Por las razones anteriores se decidió que este fuera el único metal normalizado con sedimentos cercanos a la zona de estudio (como los de LOL). Como se puede observar en la Figura 3.1, es evidente la disminución en el enriquecimiento del Cd debido a su abundancia local. Lo que muestra la Figura 3.1 es que el Mo es el único metal que presenta un incremento gradual de su enriquecimiento en los sedimentos superficiales conforme aumenta el número de fosa y, por consecuencia, la salinidad, indicando su naturaleza conservativa (Figura 3.1). Este elemento además tiene la característica de no presentar un incremento en su abundancia natural en suelos y sedimentos circundantes, como fue el caso del Cd. De hecho, el Mo se encuentra empobrecido en sedimentos de la LOL ($FE_{Mo} = 0.07$; Figura 3.1) y en los suelos circundantes ($FE_{Mo} = 0.06$; Capítulo 2 de esta tesis).

3.4.2 Relación entre los enriquecimientos y la salinidad

Como se mencionó anteriormente, el Mo es un metal que en su forma disuelta presenta un comportamiento conservativo con la salinidad, lo cual ha sido reportado para diferentes estuarios alrededor del mundo (Head y Burton, 1970; Jones, 1974; Shiller y Boyle, 1991; Dalai et al., 2005; Audry et al., 2007; Strady et al., 2009; Beck et al., 2012; Goswami et al., 2012). La conclusión a la que llegaron Valdivieso-Ojeda et al. (2014; Capítulo 2) en el estudio de los enriquecimientos de metales en la columna sedimentaria y tapetes microbianos de las fosas de evaporación de GN, es que son los procesos geoquímicos en los sedimentos los que distribuyen al Mo en las diferentes fracciones mineralógicas. Sin embargo, sería razonable esperar que el repositorio origen del Mo es el agua de las fosas. De ser este el caso, es entonces factible la existencia de una relación producida por la naturaleza conservativa del Mo, entre la salinidad y el enriquecimiento de Mo en los sedimentos que se encuentran en contacto físico con la columna de agua. Para probar esta hipótesis, se llevaron a cabo análisis de regresión lineal entre la salinidad y el FE_{Me} para todos los metales medidos (Figura 3.2):

$$S = f(FE_{Me}) \quad (3.2)$$

donde la salinidad (S) es función del FE_{Me} .

Los enriquecimientos de los metales Fe y Mn presentan una relación altamente significativa ($r^2 = 0.638$, $p \leq 0.001$) y significativa ($r^2 = 0.376$, $p \leq 0.01$), respectivamente, con la salinidad (Figura 3.2). Aunque el Cu, Co, Ni y Zn presentan una correlación significativamente mayor ($p \leq 0.001$; $r^2 = 0.713$, 0.857, 0.944 y 0.767, respectivamente; Figura 2.3) que las mostradas por el Fe y el Mn, es posible que las dispersiones en las razones S/FE_{Me} sean una consecuencia de la naturaleza no conservativa exhibida por estos dos metales (Figura 3.2). Adicionalmente, es interesante observar que las

pendientes (m) de los metales Fe, Mn, Cu, Co, Ni y Zn son muy pronunciadas (Figura 3.2), lo que indica que ligeros cambios en los enriquecimientos de estos metales se traducen en grandes cambios en la salinidad calculada. También es interesante observar cómo los interceptos en el eje de las ordenadas (b ; Figura 3.2) de Fe, Mn, Cu, Co, Ni y Zn se encuentran por debajo de la salinidad más baja (45) medida en el agua de la LOL, lo que ocasionaría una subestimación de la salinidad conforme el FE_{Me} se acerca a cero. Por otro lado, la relación entre la S y el FE_{Mo} es altamente significativa ($r^2 = 0.961$, $n = 40$, $p \leq 0.001$), la pendiente no es muy pronunciada ($m = 2.098 \pm 0.069$) y el intercepto en el eje de las abscisas es de 45.18 ± 0.53 , lo cual coincide con la salinidad más baja medida en el agua de la LOL ($S = 45$; Figura 3.2). Esto nos sugiere que esta ecuación pudiera servir para calcular la salinidad ($45 \geq S \geq 124$) del agua sobreyacente sin subestimarla. Adicionalmente, no se observa una elevada dispersión entre las razones S/FE_{Mo} , una consecuencia muy posiblemente de la naturaleza conservativa del Mo con la S . Sin embargo, la relación entre el FE_{Mo} y la salinidad termina al llegar a la fosa 6, en donde el FE_{Mo} disminuye hasta 0.1, valor muy similar al calculado en sedimentos de la LOL (Figura 3.1). La ecuación obtenida de la regresión lineal entre la S y el FE_{Mo} es:

$$S = (2.098 \pm 0.069)FE_{Mo} + (45.18 \pm 0.53) \quad (3.3)$$

En donde S es la salinidad, FE_{Mo} es el factor de enriquecimiento del molibdeno (razón molar), 2.098 ± 0.069 es la pendiente (m) con su error estándar, y 45.18 ± 0.53 representa el intercepto (\pm el error estándar) en el eje de las ordenadas (b).

Para tratar de probar la funcionalidad de este sencillo modelo es necesario utilizar el FE_{Me} en sedimentos con agua hipersalina ($45 \geq S \geq 124$). Existe una limitación en la cantidad de datos publicados que contengan la concentración total de Mo y Al de los sedimentos, además de la salinidad del agua sobreyacente. Por esta razón se utilizaron datos de enriquecimientos de Mo en sedimentos de la LOL, de las fosas de evaporación de la salina de GN, tapetes microbianos y estromatolitos (Figura 3.2, Tabla 3.0), los cuales fueron utilizados únicamente para validar la ecuación. Los resultados al aplicar la ecuación (3.3) para el cálculo de la salinidad del agua sobreyacente, con base en el FE_{Mo} de los sedimentos, se pueden observar gráficamente en la Figura 3.3.

De acuerdo a esta figura es claro que utilizar la ecuación (3.3) para calcular la salinidad utilizando al FE_{Mo} de la parte más superficial (primer centímetro) de los tapetes microbianos y estromatolitos no arroja datos de salinidad muy exactos. La diferencia proporcional (en %) entre la salinidad calculada (S_{cal}) con la ecuación (3.3) y la salinidad observada (S_{obs}), fue calculada utilizando la siguiente ecuación:

$$\text{Diferencia (\%)} = [(S_{obs} - S_{cal})/S_{obs}] \times 100 \quad (3.4)$$

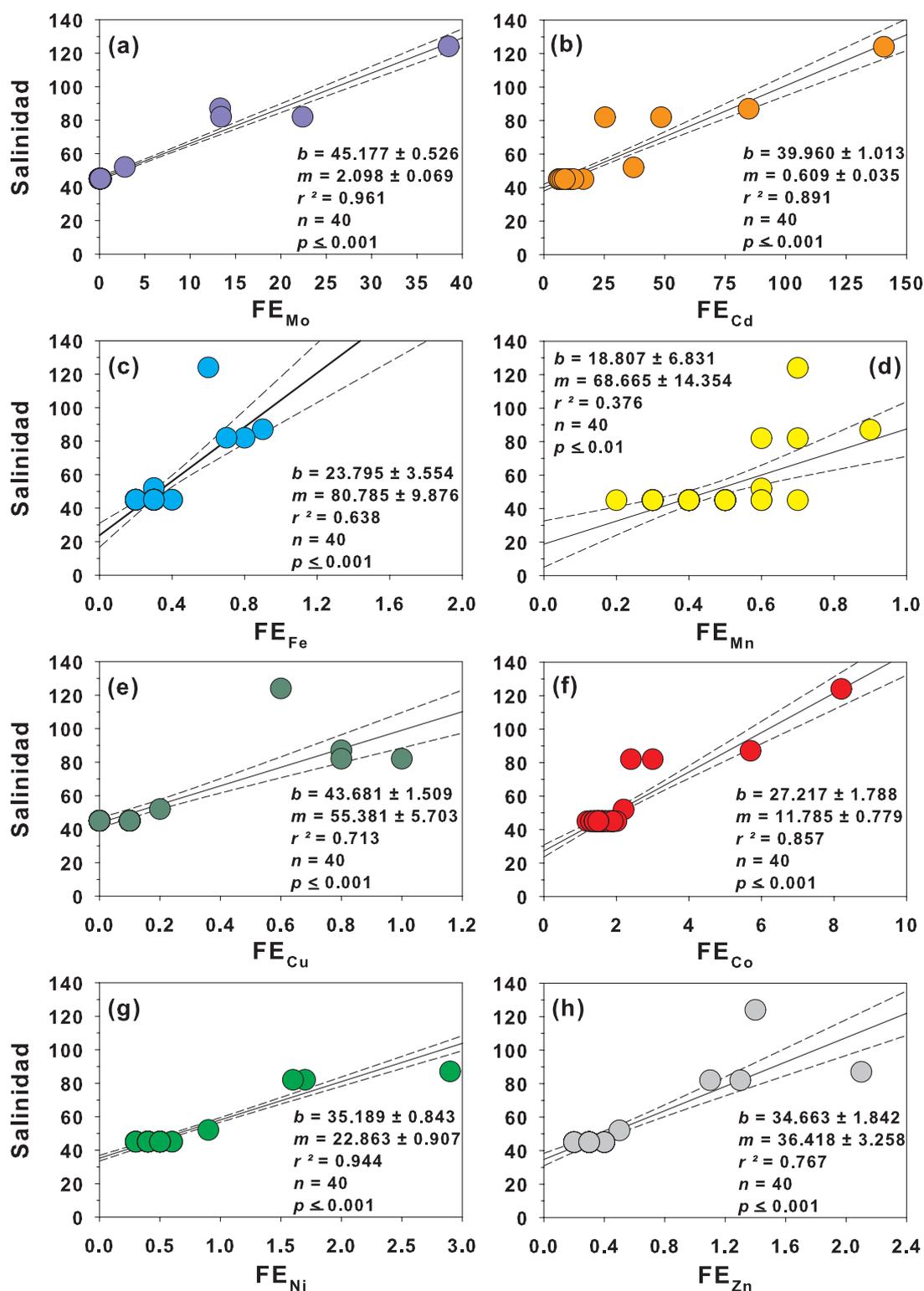


Figura 3.2 Análisis de regresión lineal (línea continua) entre la salinidad del agua sobreyacente y los enriquecimientos de metales Mo (a), Cd(b), Fe(c), Mn(d), Cu(e), Co(f), Ni(g) y Zn(h), en sedimentos superficiales de la LOL y las fosas de evaporación (primer centímetro de las fosas 1 a 5 de la salina de Guerrero Negro) calculados con base en la razón Me/Al de la corteza terrestre con los datos reportados por Li y Schoonmaker (2003). Las líneas discontinuas representan el 95% de nivel de confianza de la regresión.

Tabla 3.0 Comparación entre la salinidad calculada (S_{cal}) y la salinidad observada (S_{obs}) en diferentes ambientes sedimentarios, con y sin tapetes microbianos y estromatolitos. La diferencia en salinidades fue calculada de acuerdo a la ecuación (3.3) mostrada en el texto. A menos que se especifique la fuente, los valores de S fueron medidos directamente en las aguas sobreyacentes de la muestra referida.

Muestra	FE _{Mo}	S _{cal}	S _{obs}	Diferencia (%)	Observaciones
F1	0.59	46.42	50.0	7.17	Sedimento normal hipersalino
F1	0.26	45.72	50.0	8.56	Sedimento normal hipersalino
F1	0.50	46.23	50.0	7.55	Sedimento normal hipersalino
F2	17.37	81.61	75.0	-8.82	Sedimento normal hipersalino
F3	16.66	80.12	86.0	6.84	Sedimento normal hipersalino
F3	19.71	86.53	86.0	-0.62	Sedimento normal hipersalino
LOL	1.38	48.07	47.0	-2.28	Sedimento normal hipersalino
LOL	0.82	46.89	47.0	0.23	Sedimento normal hipersalino
LOL	0.14	45.46	47.0	3.27	Sedimento normal hipersalino
LOL	0.37	45.95	47.0	2.23	Sedimento normal hipersalino
LOL	0.72	46.69	47.0	0.66	Sedimento normal hipersalino
LOL	0.94	47.15	47.0	-0.32	Sedimento normal hipersalino
LOL	0.06	45.30	47.0	3.61	Sedimento normal hipersalino
LOL	0.07	45.33	47.0	3.56	Sedimento normal hipersalino
LOL	0.38	45.97	47.0	2.20	Sedimento normal hipersalino
PR*	44.71	138.99	113.0	-22.10	Estromatolito de Puerto Rico
F4	36.32	121.38	90.0	-34.86	Sedimento normal hipersalino
F4	33.90	116.31	90.0	-29.23	Sedimento normal hipersalino
F5	36.00	120.71	105.0	-14.96	Sedimento normal hipersalino
F5	32.00	112.31	105.0	-6.97	Sedimento normal hipersalino
LYN**	2.55	50.53	47.0	-7.50	Tapete microbiano
LYN**	4.97	55.60	47.0	-18.30	Tapete microbiano
LYN**	7.56	61.03	47.0	-29.85	Tapete microbiano
LF***	18.91	84.86	91.0	6.75	Tapete microbiano
LF***	15.89	78.52	91.0	13.71	Tapete microbiano

*Amplio rango de salinidad reportado por Casillas-Martinez et al. (2005), **Tapete microbiano hipersalino de la Laguna Ojo de Liebre dominado por *Lyngbya sp.*, ***Tapete microbiano hipersalino de la Laguna Figueroa, B.C. EL valor de salinidad corresponde al promedio reportado por Siqueiros-Beltrones (1988).

Diferencias de hasta 35% entre el valor de S_{obs} y el de S_{cal} se observaron en tapetes microbianos (Figura 3.3; Tabla 3.0). Esta tendencia es razonable, debido a que una de las características de los tapetes microbianos es precisamente secuestrar grandes cantidades de Mo ($FE_{Mo} = 297 \pm 135$; Valdivieso-Ojeda et al., 2014). Para el caso particular de los tapetes de cianobacterias *Lyngbya* y de los de la Laguna Figueroa, las muestras que caen dentro del intervalo de predicción corresponden a muestras recolectadas cuando se encontraban sumergidos (marea baja). Las otras muestras de tapete de *Lyngbya* y Laguna Figueroa fueron tomadas cuando se encontraban emergidos (marea alta; Figura 3.3). Sin embargo, las muestras de tapetes de las fosas 4 y 5 siempre estuvieron sumergidas y presentan diferencias de entre el 15 y 35% entre la S_{obs} y la S_{cal} . Por otro lado, se observa un mejor ajuste, y con valores que caen dentro del intervalo de predicción, al utilizar sedimentos superficiales de las

fosas de evaporación (primer centímetro), con diferencias <9% entre el valor S_{obs} y el S_{cal} (Figura 3.3).

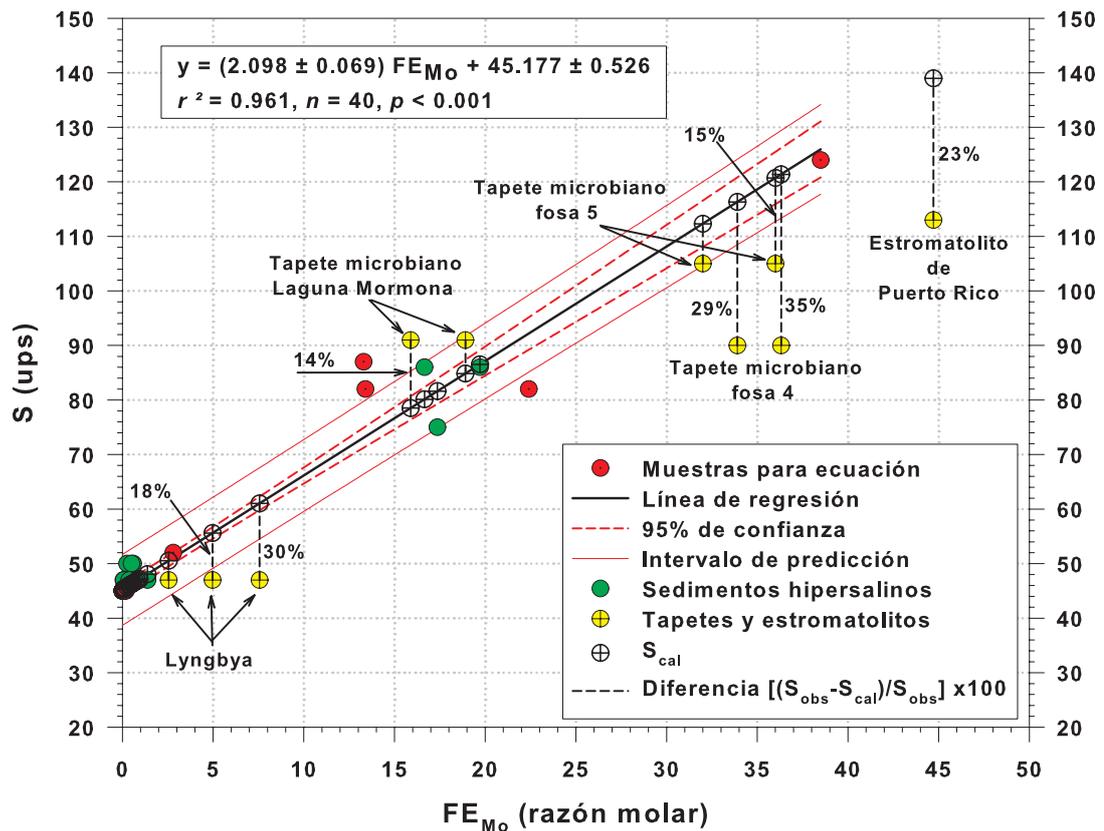


Figura 3.3 Regresión lineal utilizada para calcular la salinidad (S) del agua utilizando el FE_{Mo} de los sedimentos hipersalinos (círculos verdes), los cuales se utilizaron para validar el modelo, tapete microbiano y estromatolitos de Puerto Rico (círculos amarillos cruzados). La línea continua negra es el resultado de la regresión construida con las muestras (círculos rojos) de sedimentos superficiales de Laguna Ojo de Liebre y las fosas de evaporación de la salina. Las líneas rojas discontinuas representan el 95% de nivel de confianza de la regresión. Las líneas rojas continuas representan el intervalo de predicción dentro del cual es probable que se encuentren incluidas futuras observaciones. La salinidad calculada (S_{cal}) con la ecuación utilizando el FE_{Mo} , está representada por los círculos blancos cruzados. Las líneas negras discontinuas verticales representan la diferencia proporcional (en %), entre la salinidad observada (S_{obs}) y la salinidad calculada (S_{cal}).

Si bien esta simple ecuación presupone valores de incertidumbre modestamente elevados (± 5 ups y ± 2.5 FE_{Mo}), pocas veces se ha propuesto un proxy geoquímico para salinidades tan altas como 125 ups, lo cual representa la principal contribución del presente trabajo.

3.4.3 Relevancia paleoceanográfica de la correlación empírica entre el enriquecimiento de Mo en sedimentos superficiales y la salinidad del agua sobreyacente

Una variable química muy importante en el océano es la salinidad, con la cual es posible modelar la circulación del océano. Debido a que la salinidad se encuentra asociada de manera indirecta a la temperatura, en la

mayoría de los estudios paleoceanográficos se ha utilizado la razón $\delta^{18}\text{O}$ en carbonatos de conchas fósiles para calcular paleotemperaturas y, en algunos casos, también para calcular la paleosalinidad. Sin embargo, se ha obtenido una incertidumbre en la temperatura de $\pm 1^\circ\text{C}$ en el mejor de los casos, lo que conlleva un error asociado en la salinidad de ± 0.5 a ± 1.2 ups (Wolff et al., 1999). La relación reportada por Levitus et al. (1994), entre la salinidad estimada y la observada es de $r^2 = 0.59 \pm 1.22$, por lo que la salinidad fácilmente puede ser subestimada o sobrestimada, además de que se limita a un rango muy pequeño de salinidad de entre 0 y 38 ups (Levitus et al., 1994). Una gran ventaja del modelo desarrollado en este trabajo en el cual se utiliza el FE_{Mo} , es que la salinidad calculada no depende de la temperatura del agua, sino más bien del simple proceso de evaporación, lo que promueve una relación estrecha entre la salinidad y el FE_{Mo} . Es posible que otros elementos de carácter conservativo puedan ser utilizados de manera similar al Mo (e.g., B, U), ya que Frederickson y Reynolds (1960) habían propuesto con anterioridad que la relación lineal existente entre la salinidad (de 1 y 100 ups) y el B disuelto (de 0.2 a 10 ppm) podría ser utilizada para calcular de manera relativa la salinidad del agua al momento de la depositación. Es posible que esta relación podría también estar reflejada en la concentración total de B en arcillas de rocas sedimentarias.

La salinidad del océano ya ha sido calculada para el Paleozoico Temprano, para el Proterozoico y para el Arqueano, con valores de 55, 60 y 70 ups, respectivamente (Knauth, 2005; Hay et al., 2006). Estos autores utilizaron la razón $\delta^{18}\text{O}$, pero hasta el momento no se tienen antecedentes de estimación de la salinidad de ambientes con salinidades entre 45 y 125 ups. Si bien en la actualidad los ambientes hipersalinos ($S > 45$ ups), tales como las evaporitas de mares epicontinentales someros, representan aproximadamente sólo el 15% de área de cobertura global (a 33° de latitud; Ziegler et al., 2003; Warren, 2010), estos ambientes eran mucho más extensos en el pasado geológico, llegando a cubrir hasta el 75% del área (de nuevo, a 33° de latitud; Ziegler et al., 2003; Warren, 2010). Consecuentemente, el desarrollo de proxies como el del presente trabajo podrían contribuir a entender mejor el papel que jugaron las evaporitas en la solubilidad de los gases atmosféricos (e.g., oxígeno) del agua hipersalina de los mares epicontinentales, o en el secuestro de carbono orgánico desde el Pérmico hasta la actualidad (Ziegler et al., 2003), así como sus implicaciones paleoclimáticas.

3.5 Conclusiones

Se encontró una relación estadísticamente significativa ($r^2 = 0.961$, $n = 40$, $p \leq 0.001$) entre la salinidad del agua sobreyacente ($45 \geq S \geq 124$) y el FE_{Mo} de los sedimentos óxicos superficiales de la Laguna Ojo de Liebre y de las fosas de evaporación (primer centímetro) de la salina de Guerrero Negro. Con esta sencilla ecuación de regresión lineal [$S = (2.098 \pm 0.064)\text{FE}_{\text{Mo}} + (45.18 \pm 0.53)$] fue posible calcular la salinidad del agua sobreyacente de diferentes muestras discretas de sedimentos óxicos hipersalinos. Esta nueva

herramienta geoquímica podría ayudar a interpretar de manera más precisa la dinámica de la solubilidad de los gases (e.g., O₂, CO₂) en aguas de mares epicontinentales someros, especialmente durante el pasado geológico de la Tierra, cuando este tipo de ambientes hipersalinos eran más extensos.

3.6 Referencias

Archer C., Vance D. (2008) The isotopic signature of the global riverine molybdenum flux and anoxia in the ancient oceans. *Nature Geosci* 1: 597-600.

Audry S., Blanc G., Schäfer J., Robert S. (2007) Effect of estuarine sediment resuspension on early diagenesis, sulfide oxidation and dissolved molybdenum and uranium distribution in the Gironde estuary, France. *Chem Geol* 238: 149-167.

Beck M., Dellwing O., Fischer S., Schnetger B., Brumsack H.J. (2012) Trace metal geochemistry of organic carbon-rich watercourses fringing the NW German coast. *Est Coast Shelf Sci* 104-105: 66-79.

Berner R.A., Raiswell R. (1984) C/S method for distinguishing freshwater from marine sedimentary rocks. *Geology* 12: 365-368.

Berrang P.G., Grill E.V. (1974) The effect of manganese oxide scavenging on molybdenum in Saanich Inlet, British Columbia. *Mar Chem* 2: 125-148.

Broecker W.S., Peng T.H. (1982) Tracers in the sea. Lamont-Doherty Geological Observatory, Columbia University, New York 690p.

Bruland K.W., Lohan M.C. (2003) Controls of trace metals in seawater, En: Holland H.D., Turekian K.K. (Eds.), *The oceans and marine geochemistry*. Vol. 6, First edition. *Treatise on Geochemistry*, pp. 1-21.

Carignan R., Tessier A. (1988) The co-diagenesis of sulfur and iron in acid lake sediments of southwestern Québec. *Geochim Cosmochim Acta* 52: 1179-1188.

Carmona R., Danemann G. (2000) Distribución espacio-temporal de aves pelecaniformes en la salinda de Guerrero Negro, B.C.S., México. *Hidrobiológica*. 10(2): 85-90.

Casillas-Martinez L., Gonzalez M.L., Fuentes-Figueroa Z., Castro C.M., Nieves-Mendez D., Hernandez C., Ramirez W., Sytsma R.E., Perez-Jimenez J., Visscher P.T. (2005) Community structure, geochemical characteristics and mineralogy of a hypersaline microbial mat, Cabo Rojo, P.R. *Geomicro. J.* 22: 269-281.

Castellanos A., Ortega-Rubio A. (1995) Artificial nesting sites and ospreys at Ojo de Liebre and Guerrero Negro Lagoons, Baja California Sur, Mexico. *J. Field Ornithol.* 66(1): 117-127.

Collier R.W. (1985) Molybdenum in the Northeast Pacific Ocean. *Limnol Oceanogr* 30(6): 1351-1354.

Contreras R., Fogg T.R., Chasteen N.D. (1978) Molybdenum in pore waters of anoxic marine sediments by electron paramagnetic resonance spectroscopy. *Mar Chem* 6: 365-373.

Dalai T.K., Nishimura K., Nozaki Y. (2005) Geochemistry of molybdenum in the Chao Phraya River estuary, Thailand: Role of suboxic diagenesis and porewater transport. *Chem Geol* 218: 189-202.

Des Marais D.J. (1995) The Biogeochemistry of hypersaline microbial mats, in: Jones J.G. (Eds.), *Advances in Microbial Ecology*, Volume 14, Plenum Press, New York, pp. 251-274.

Emerson S.R., Husted S.S. (1991) Ocean anoxia and the concentrations of molybdenum and vanadium in seawater. *Mar Chem* 34: 177-196.

Frederickson A.F., Reynolds Jr. R.C. (1960) Geochemical method for determining paleosalinity. *Eighth National Conference on Clays and Minerals.* 203-213.

Goswami V., Singh S.K., Bhushan R. (2012) Dissolved redox sensitive elements, Re, U and Mo in intense denitrification zone of the Arabian Sea. *Chem Geol.* 291: 256-268.

Hay W.W, Migdisov A., Balukhovskiy A.N., Wold C.N., Flögel S., Söding E. (2006) Evaporite and the salinity of the ocean during the Phanerozoic: Implications for climate, ocean circulation and life. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Paleoeocol.* 240: 3-46.

Head P.C., Burton J.D. (1970) Molybdenum in some ocean and estuarine waters. *J Mar Biol Ass U.K.* 50: 439-448.

Holser W.T. (1966) Diagenetic polyhalite in recent salt from Baja California. *Am. Mineralogist.* 51: 99-109.

Huerta-Díaz M.A., Delgadillo-Hinojosa F., Otero X.L., Hernández-Ayón J.M., Segovia-Zavala J.A., 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, México. *Aquat. Geochem.* 17, 603-628.

Huerta-Díaz M.A., Degadillo-Hinojosa F., Siqueiros-Valencia A., Valdivieso-Ojeda J.A., Reimer J.J., Segovia-Zavala A. (2012) Millimeter-scale resolution of trace metal distributions in microbial mats from a hypersaline environment in Baja California, Mexico. *Geobiology*. 10:531-547.

Jones G.B. (1974) Molybdenum in a nearshore and estuarine environment, North Wales. *Est Coast Mar Sci*. 2:185-189.

Kinsman D.J. (1966) Gypsum and anhydrite of recent age. Trucial Coast, Persian Gulf in J.L. Rau (editores). *Proc. Second Salt Symposium*. Northern Ohio. *Geol. Soc.* 1: 302-326.

Knauth L.P. (2005) Temperature and salinity history of the Precambrian ocean: implications for the course of microbial evolution. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Paleoecol*. 219: 53-69.

Levitus S., Burgett R., Boyer T.P. (1994) *World Ocean Atlas 1994, Volumen 3: Salinity 1-99p*.

Li Y.H., Schoonmaker J.E. (2003) Chemical composition and mineralogy of marine sediments, En: Holland H.D., Turekian K.K. (Eds.), *Sediments, Diagenesis, and Sedimentary Rocks*. Vol. 7, First edition. *Treatise on Geochemistry*, pp. 1-35.

López-Cortés A. (1998) Ecología y biotecnología de las comunidades microbianas. *Ciencia y desarrollo*. 139, 11-17.

Macías-Zamora J.V., Sánchez-Osorio, J.L., Ríos-Mendoza L.M., Ramírez-Álvarez N., Huerta-Díaz M.A., López-Sánchez D. (2008) Trace metals in sediments and *Zostera marina* of San Ignacio and Ojo de Liebre Lagoons in the Central Pacific Coast of Baja California, México. *Arch. Environ. Contam. Toxicol*. 55, 218-228.

Morford J.L., Emerson S. (1999) The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments. *Geochim Cosmochim Acta*. 63(11/12): 1735-1750.

Morris A.W. (1975) Dissolved molybdenum and vanadium in the northeast Atlantic Ocean. *Deep-Sea Res*. 22: 49-54.

Phleger F.B. (1969) A modern evaporite deposit in Mexico: *Am. Assoc. Petroleum Geologist Bull*. 53: 824- 829.

Phleger F.B. y Ewing G.C. (1958) Sedimentology and oceanography of coastal lagoons in Baja California, Mexico. *Geol. Soc. Amer. Bull*. 73: 145-182.

Pinckney J.L., Paer H.W. (1997) Anoxygenic photosynthesis and nitrogen fixation by a microbial mat community in a Bahamian Hypersaline Lagoon. *Appl. Environ. Microb.* 63, 420-426.

Prange A., Kremling K. (1985) Distribution of dissolved molybdenum, uranium and vanadium in Baltic sea waters. *Mar Chem.* 16: 259-274.

Raiswell R., Berner R.A. (1985) Pyrite formation in euxinic and semi-euxinic sediments. *Am. J. Sci.* 285, 710-724.

Shiller A.M., Boyle E.A. (1991) Trace elements in the Mississippi river delta outflow region: Behavior at high discharge. *Geochim Cosmochim Acta.* 55: 3241-3251.

Siqueiros-Beltrones D.A. (1988) Benthic diatoms from Laguna Figueroa, Baja California. *C. Mar.* 14(2): 85-112.

Strady E., Blanc G., Schäfer J., Coynel A., Dabrin A. (2009) Dissolved uranium, vanadium and molybdenum behaviours during contrasting freshwater discharges in the Gironde Estuary (SW France). *Est Coast Shelf Sci.* 83: 550-560.

Tourtlot H.A. (1964) Minor-element composition and organic carbon content of marine and nonmarine shales of Late Cretaceous age in the western interior of the United States. *Geochim Cosmochim Acta.* 28: 1579-1604.

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. *Chemical Geology* 363: 341-354.

Van der Weijden C.H., Middelburg J.J., De Lange G.J., Van der Sloot H.A., Hoede D., Woittiez J.R.W. (1990) Profiles of the redox-sensitive trace elements As, Sb, V, Mo and U in the Tyro and Bannock Basins (eastern Mediterranean) *Mar Chem.* 31: 171-186.

Warren J.K. (2010) Evaporites through time: Tectonic, climatic and eustatic controls in marine and nonmarine deposits. *Earth Sci. Rev.* 98: 217-268.

Wolff T., Grieger B., Hale, W. Dürkoop A., Mulitza S., Pätzold J., Wefer G. (1999) On the reconstruction of paleosalinities En: Fisher G., Wefer G. (ed.) *Use of proxies in Paleoceanography: Examples from the South atlantic.* Springer-Verlang Berlin Heidelberg 207-228 p.

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

Capítulo 4.0 Nuevo método para cuantificar molibdeno disuelto total en aguas hipersalinas ($45 \geq S\% \leq 124$)

4.1 Introducción

El molibdeno es uno de los metales de transición más abundantes en el océano actual (105 a 107 nM; Collier, 1985; Van der Weijden et al., 1990; Emerson y Husted, 1991; Morford y Emerson, 1999) y su concentración prácticamente no cambia con la profundidad del océano (Tourtelot, 1964, Berrang y Gril, 1974; Morris, 1975; Contreras et al., 1978; Collier, 1985; Prange y Kremling, 1985; Shiller y Boyle, 1991; Bruland y Lohan, 2003; Archer y Vance, 2008). Ya que no se ve afectado por la actividad biológica (Collier, 1985; Morris, 1975), su tiempo de residencia es elevado, del orden de ~800 000 años (Broecker y Peng, 1982). Sin embargo, bajo condiciones anóxicas sulfídicas este elemento presenta una fuerte disminución en sus concentraciones disueltas debido a la reducción del Mo, como se observa en aguas profundas del Mar Negro y la cuenca Cariaco en Venezuela (Emerson y Husted, 1991). Diversos estudios sobre la distribución de la concentración de Mo disuelto en estuarios alrededor del mundo han demostrado que, en general, este elemento presenta un comportamiento conservativo con la salinidad (Head y Burton, 1970; Jones, 1974; Shiller y Boyle, 1991; Dalai et al., 2005; Audry et al., 2007; Strady et al., 2009; Beck et al., 2012; Goswami et al., 2012). Sin embargo, también se ha reportado que, en ciertos casos, el Mo disuelto puede presentar un comportamiento no conservativo (Dellwig et al., 2007; Kowalski et al., 2013) debido a que puede haber un consumo y/o producción de Mo en un gradiente de salinidad. Procesos abióticos como la adsorción de Mo disuelto (MoO_4^{2-}) por óxidos de manganeso (MnO_x) pueden secuestrar molibdeno hasta disminuir su concentración a 73 nM (Adelson et al., 2001). También se ha observado la disminución en la concentración de Mo disuelto debido a su aparente utilización por el fitoplancton (Head y Burton, 1970) o a su complejación con partículas de materia orgánica (Head y Burton, 1970; Yamazaki y Gohda, 1990), tanto en estuarios como en pequeños mares interiores rodeados de costa y/o continente.

Es importante entonces estudiar la dinámica del secuestro y/o liberación del Mo disuelto en estuarios y, particularmente, en pequeños mares interiores, especialmente porque se conoce poco sobre el impacto que pudieran tener estos ambientes acuáticos en la biogeoquímica del Mo a escala global. En la actualidad se conoce muy poco sobre las concentraciones de Mo disuelto en aguas con salinidad >35 ups, sobre todo debido a la complejidad de la matriz que representan las elevadas concentraciones de sales disueltas. Hasta el momento no se ha desarrollado un método que permita medir las concentraciones de Mo disuelto en aguas hipersalinas, las cuales se definirán, para los propósitos de este trabajo, como las que tienen una salinidad (S) >45 ups. El propósito fundamental de este capítulo es desarrollar un método que permita medir el Mo disuelto en aguas hipersalinas. El lugar ideal para observar el comportamiento del Mo disuelto (y posiblemente de otros metales) en función de la salinidad, es en

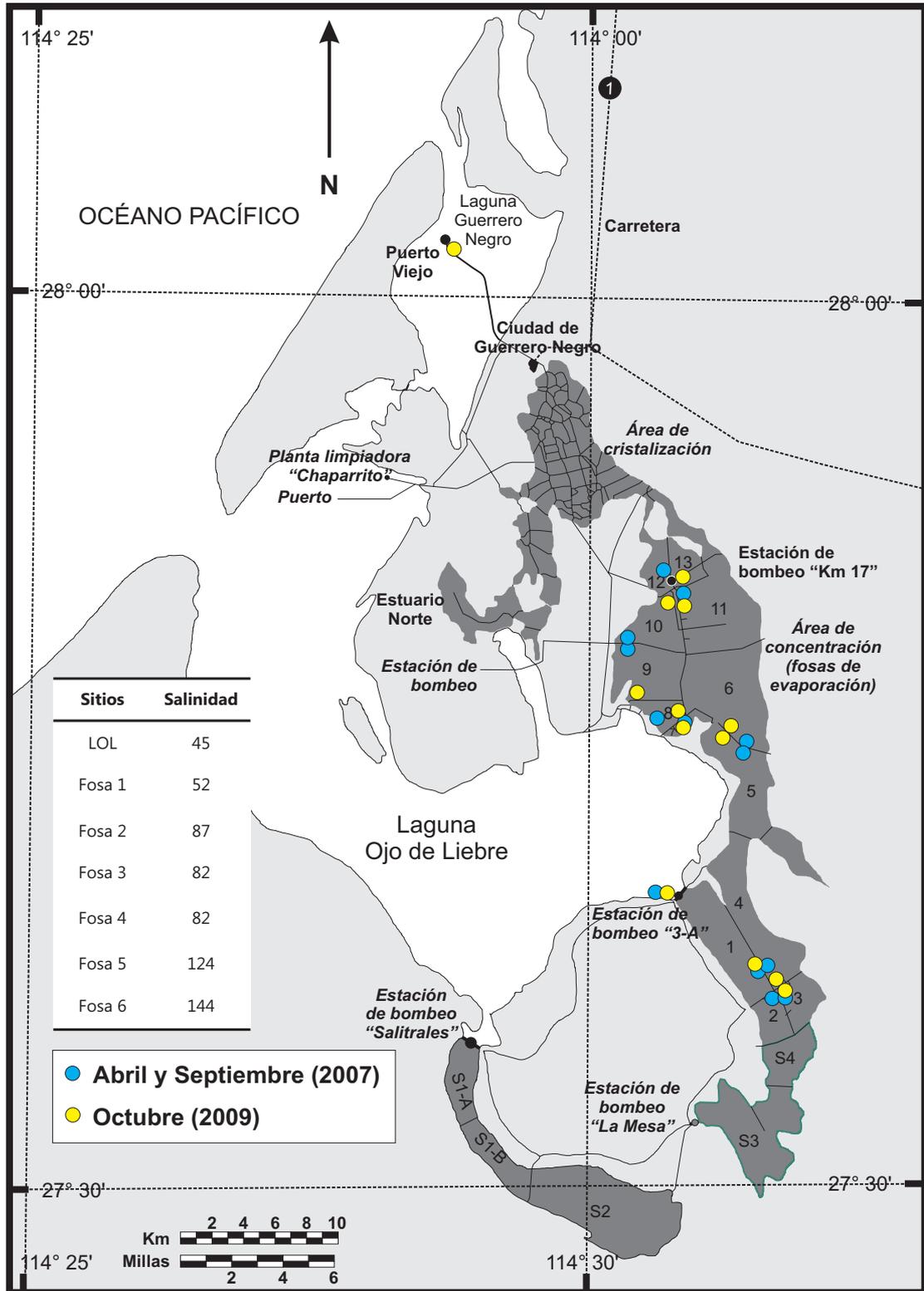


Figura 4.0 Sitios de muestreo de agua de las fosas de evaporación de la salina y de Laguna Ojo de Liebre (puntos azules y amarillos). Los números 1 a 13 indican el número de fosa que corresponde a la salinidad en la tabla (e.g., Fosa 1 = 1).

la salina de la Compañía Exportadora de Sal (ESSA), la cual se encuentra localizada adyacente al poblado de Guerrero Negro (~28 km), en la

península de Baja California, México (Figura 4.0). En este sitio, la compañía ESSA construyó una serie de fosas de ~ 1 a 1.5 m de profundidad y separadas entre sí por una serie de diques, para producir sal (NaCl) a partir de la evaporación del agua de mar.

Cada una de las fosas de evaporación presenta características químicas particulares, como la salinidad, la cual se mantiene relativamente constante en cada fosa, generándose un gradiente de salinidad conforme aumenta el número de fosa (Figura 4.0). Debido a sus características de salinidad y ausencia de depredadores, en la interfase agua-sedimento de algunas de las fosas de evaporación (4, 5 y 6; Figura 4.0) se establecieron comunidades macroscópicas bentónicas (entre 5 y 7 cm de grosor), laminadas y estructuralmente coherentes (Pinckney y Paerl, 1997) de microorganismos denominadas tapetes microbianos fotosintéticos, los cuales están presentes todo el año (López-Cortez, 1998). Los sedimentos de la Laguna Ojo de Liebre y de las fosas de evaporación, así como los tapetes microbianos, se vuelven anóxicos a pocos mm de profundidad, como lo demuestra el intenso olor a H₂S muy cerca de la interfase agua-sedimento o agua-tapete microbiano. Por último, las fosas de evaporación se encuentran relativamente aisladas de cualquier actividad antropogénica que pudiera aportar metales traza, no hay ríos permanentes en la región, las lluvias son escasas y la poca vegetación terrestre que existe consiste de halófilas (Castellanos y Ortega-Rubio, 1995) y matorral xerófilo (Carmona y Danemann, 2000). De esta manera, los aportes de metales traza de origen antropogénico, fluvial, pluvial y asociados a materia orgánica terrestre a las fosas y a la LOL, se pueden considerar como mínimos. Se puede decir entonces que esencialmente los procesos evaporíticos controlarán la concentración de metales conservativos, como sería el caso del Mo. Se puede entonces plantear la hipótesis de que la concentración del Mo disuelto debería incrementarse proporcionalmente al aumento en la salinidad, debido principalmente a su comportamiento conservativo. Sin embargo, en el caso específico de las fosas de evaporación de la salina de Guerrero Negro (GN), se esperaría que la concentración del Mo disuelto presente un comportamiento no-conservativo (reactivo) en relación a la salinidad, ya que la influencia de los sedimentos anóxicos y tapetes microbianos en la química del Mo podría ser importante y substancial. Tomando en cuenta lo anterior, en este trabajo se propone medir la concentración de Mo disuelto en el agua hipersalina de las fosas de evaporación de la salina. Para alcanzar este objetivo fue necesario desarrollar un nuevo método para medir Mo disuelto en muestras de agua hipersalina de las fosas de evaporación de la salina de GN y de LOL, ya que la compleja matriz del agua hipersalina no permitía su medición directa y el único método de aislamiento publicado (Wang et al., 2009) era inadecuado para este tipo de aguas.

4.2 Área de estudio

En la porción media occidental de la península de Baja California, al noroeste de México, se localiza uno de los sistemas hipersalinos más

grandes del hemisferio norte (Figura 4.0). Esta aislada región se encuentra rodeada por suelos áridos y semiáridos y por la laguna costera hipersalina Laguna Ojo de Liebre (Figura 4.0), para la cual se ha reportado precipitación de yeso, halita (Phleger y Erwing, 1958; Kinsman, 1966; Phleger, 1969) y polihalita (Holser, 1966). La región tiene baja precipitación pluvial (15 a 120 mm año⁻¹; Des Marais, 1995), alto grado de evaporación (1700 mm año⁻¹; datos Compañía Exportadora de Sal, 1980) y una constante incidencia de viento (18 km h⁻¹; Des Marais, 1995) durante todo el año. Debido a estas características, la Compañía Exportadora de Sal (ESSA) construyó una serie de estructuras con el propósito de extraer sal a partir de la evaporación de agua de mar de la región. El proceso de obtención de la sal comienza bombeando agua de la Laguna Ojo de Liebre (LOL) hacia la fosa de evaporación 1 mediante la estación de bombeo 3-A (Figura 4.0). El agua de la fosa de evaporación 1 se transfiere a la fosa de vaporación 2 a través de una serie de compuertas ubicadas en los diques y así sucesivamente hasta llegar a la fosa de evaporación 13 (S > 310 ups). Al final del área comprendida por las fosas de evaporación, una segunda estación de bombeo (km 17; Figura 4.0) transfiere el agua de la fosa de evaporación 13 hacia las fosas de cristalización, en las cuales se produce la precipitación del cloruro de sodio (Figura 4.0).

4.3 Materiales y métodos

Todo el material de plástico utilizado en la recolección y procesamiento de las muestras fue lavado con jabón libre de fosfatos Citranox® al 2% v/v, enjuagado cinco veces con agua destilada, mantenido cinco días en una solución de HCl grado metal traza al 10% v/v, lavado tres veces con agua desionizada (>18 MΩ cm⁻¹), mantenido 5 días en una solución de HNO₃ al 0.5% v/v Omnitrace®, enjuagado 3 veces con agua desionizada y secado a temperatura ambiente bajo una campana de flujo laminar dentro de un cuarto limpio durante 24 h.

4.3.1 Recolección y tratamiento de muestras

En abril y septiembre de 2007 y octubre de 2009, se recolectaron muestras de agua de la Laguna Ojo de Liebre (cerca de la estación de bombeo "3-A"; Figura 4.0) y de las fosas de evaporación 1 a 12 (Figura 4.0), utilizando una pértiga de 5 m de longitud, guantes de plástico y botellas de polipropileno de 1 L de capacidad. Todas las muestras fueron recolectadas utilizando los procedimientos de ultralimpieza recomendados por Bruland et al. (1979) y Kremling (1983). Una vez obtenidas las muestras, fueron guardadas en una bolsa de plástico, las cuales se depositaron en un bote hermético de plástico que fue conservado en una hielera a aproximadamente 10 °C. Posteriormente, las muestras fueron trasladadas a un cuarto en el poblado de Guerrero Negro, el cual fue acondicionado para procesar las muestras de agua utilizando una campana libre de metales traza de flujo laminar clase 100. Menos de 1 h después de su recolecta, las muestras fueron filtradas utilizando filtros de membrana de policarbonato

previamente limpiados con ácido nítrico Ultrex®. Una vez filtradas, las muestras fueron transferidas a botellas de polietileno de baja densidad y acidificadas inmediatamente con 1 mL L⁻¹ de HNO₃ Ultrex® para alcanzar un pH final < 2. Todo el procedimiento anterior se llevó a cabo en la campana libre de metales traza de flujo laminar. Las botellas con las muestras filtradas fueron conservadas en doble bolsa de plástico y guardadas en cubetas de plástico selladas, hasta su posterior análisis en el laboratorio.

Para el material particulado se utilizaron filtros de membrana prepesados, los cuales fueron secados con aire hasta peso constante bajo flujo laminar en un ambiente limpio de metales traza. Después del filtrado de las muestras de agua, los filtros fueron secados bajo una campana de flujo laminar y, de nuevo, fueron pesados para determinar la masa de material particulado suspendido (MPS). Los filtros fueron sujetos a una digestión total, de acuerdo al método de Carignan y Tessier (1988) y, una vez digeridos, la concentración del Mo particulado (Mo_P) determinada con un espectrofotómetro de absorción atómica con horno de grafito (EAA-HG). La exactitud y precisión del método fue determinada analizando el CRM MESS-3 del National Research Council of Canada (Tabla 4.0). Blancos de procedimiento fueron preparados digiriendo filtros sin muestra. Cabe aclarar que el Mo particulado solamente fue medido para el muestreo de octubre de 2009. Tanto el Mo disuelto como el particulado fueron medidos con un EAA-HG equipado con corrector de fondo Zeeman.

4.3.2 Determinación de salinidad

La salinidad fue determinada utilizando un refractómetro de mano marca Atago, modelo S/mill-E 0-100. Las muestras de agua con salinidades fuera del rango de medición del refractómetro fueron diluidas con agua desionizada y vueltas a medir con el refractómetro hasta que se encontraron dentro de su rango de medición (S de 0 a 100).

Tabla 4.0 Análisis de material certificado de referencia para agua de mar (CASS-5: Nearshore Seawater Reference Material from Halifax Harbour) y para sedimentos marinos (MESS-3: Marine Sediment Reference Material from Beafourt Sea). BkPr Mo_D y BkPr Mo_P, son los blancos de procedimiento del Mo disuelto y particulado, respectivamente. *N* es el número de muestras de material analizado.

	Valor certificado	Valor medido	<i>N</i>	% de recuperación
CASS-5 (nM)	102.3 ± 7.5	106.2 ± 9.7	8	104 ± 12
BkPr Mo_D	-----	3.2 ± 0.2	5	-----
BkPr Mo_P	-----	2.1 ± 0.3	3	-----
MESS-3 (µmol g⁻¹)	(28.9±0.7) ₃ ×10 ⁻	(25.4±1.2) ₃ ×10 ⁻	8	87.9 ± 4.7

4.3.3 Desarrollo del método de separación del Mo disuelto en aguas hipersalinas

Para extraer el Mo disuelto (Mo_D) en las muestras de aguas hipersalinas de la LOL y las fosas de evaporación de la salina de GN fue necesario desarrollar un nuevo método de extracción. Este método está basado en el método reportado por Wang et al. (2009) para la determinación de Mo en agua de mar ($S = 0$ a 30 ups). En el nuevo método para aguas hipersalinas, una vez que la muestra fue recolectada y filtrada, se tomó una alícuota de 60 mL a la cual se le agregó 1.0 mL del agente reductor $SnCl_2$ al 10%. El propósito de este agente es reducir todo el $Mo(VI)$ contenido en el Mo_D a $Mo(V)$. Una vez agregado el $SnCl_2$, se ajustó el pH a 7.0 utilizando una solución amortiguadora de fosfato (0.25 M KH_2PO_4 , 0.25 M Na_2HPO_4). Finalmente se agregó 1 mL de solución de tartrato de potasio-sodio tetrahidratado al 10% con el propósito de complejar con tartrato a todo el $Mo(V)$ disuelto. Después de formarse el complejo $Mo(V)$ -tartrato, la solución con el complejo fue pasada a través de una columna con resina XAD-7HP (amberlita), previamente limpiada y preacondicionada para metales traza con metanol, agua desionizada, ácido nítrico 1 N en acetona y solución amortiguadora de fosfato, con un flujo de 2 mL min^{-1} . Al finalizar, la resina fue enjuagada con ocho adiciones de 2.5 mL de agua desionizada a $pH = 7.0$ para deshacerse de la mayor cantidad posible del NaCl remanente. Después del lavado, se lleva a cabo la elución del $Mo(V)$ utilizando 40 mL de acetona ácida 1 N. La elución que contiene el $Mo(V)$ es llevada a sequedad utilizando una plancha de calentamiento y redisolta en 5 mL de HNO_3 1 N. Durante el tratamiento anteriormente descrito la mayor parte del NaCl es eliminado de la muestra de agua; sin embargo, todavía permanecen en solución otras sales (principalmente sulfatos), las cuales pueden interferir en la medición del Mo (y otros metales) por métodos espectrofotométricos. En aguas hipersalinas, como las que se encuentran en las fosas de la salina de GN, el sulfato disuelto se encuentra en concentraciones tan elevadas que llega a precipitar como $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (yeso) en las fosas 6 a 12 ($S > 102$ ups). Es por esta razón que es necesario utilizar algún reactivo que neutralice al sulfato disuelto, de tal manera que la muestra quede libre de esta sal, pero sin que interfiera con la concentración del Mo_D en la muestra. El cloruro de bario ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$), que es rutinariamente utilizado para calcular la concentración de sulfato disuelto en agua de mar y en agua intersticial (Howarth, 1978), demostró ser el adecuado para esta tarea. Para tal fin se utilizó un exceso de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (30 mM en HCl 1N), agregado en una proporción 1:1 v/v a las muestras. El propósito de agregarlo en exceso fue asegurar la precipitación de todo el sulfato disuelto en el agua hipersalina. La reacción generalizada ocurre de la siguiente manera:



El cloruro de bario se disocia y se produce entonces la siguiente reacción:



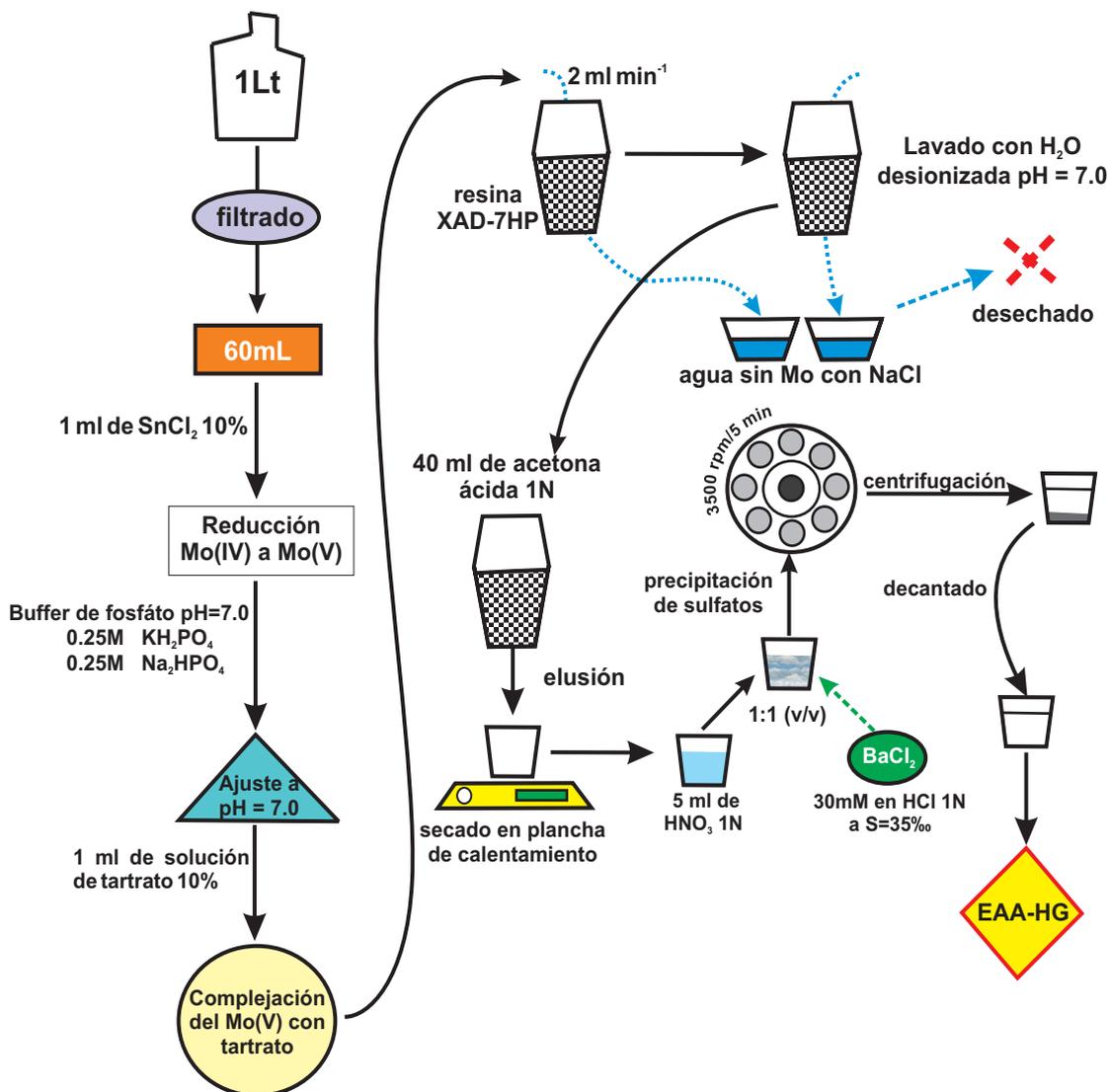


Figura 4.1 Método para determinar la concentración de Mo disuelto en aguas hipersalinas.

produciéndose la precipitación del sulfato de bario. Antes de 20 minutos (si se deja mas tiempo se comienza a disolver el sulfato de bario formado) las muestras fueron centrifugadas a 3500 rpm durante 5 minutos. Se llevaron a cabo pruebas de recuperación (spike-recovery) con el fin de demostrar que el BaCl_2 precipita únicamente al SO_4^{2-} disuelto de la muestra sin que existe coprecipitación del Mo_D , como se puede ver en la Tabla 4.1. Finalmente, se decantó el sobrenadante ya libre de sulfatos y el Mo_D en el sobrenadante se midió por espectrofotometría de absorción atómica utilizando $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ como modificador de matriz. La precisión y exactitud del método fue estimada utilizando material de referencia certificado (CRM) CASS-5 del National Research Council of Canada (Tabla 4.0). Por cada juego de muestras se midió un CRM. Las concentraciones de los blancos de procedimiento (3.2 ± 0.2 nM; Tabla 4.0), calculados por extracción de agua desionizada ($>18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$), representaron $<3\%$ de la concentración más baja medida en las muestras de agua hipersalina.

Tabla 4.1 Porcentajes de recuperación del Mo disuelto (Mo_D) en el estándar certificado CASS-3 y muestras de agua hipersalina, utilizando al $BaCl_2$ como agente precipitante del sulfato disuelto ($n = 5$). Nota: *S = 50 ups, **S = 100 ups, ***S = 200 ups. Adición = 20 nM.

Muestras	Mo_D sin $BaCl_2$	Mo_D con $BaCl_2$	recuperación (%)
CASS-5 (nM)	106.2 ± 9.7	104.8 ± 5.4	102.4 ± 4.5
Muestra*	12 ± 11	54.3 ± 1.5	---
Muestra* + Adición	18.5 ± 2.4	75.3 ± 3.1	101.3 ± 4.2
Muestra**	19.2 ± 6.2	73.3 ± 3.1	---
Muestra** + Adición	10.9 ± 7.5	97.7 ± 2.2	104.7 ± 2.4
Muestra***	10.4 ± 4.3	175.6 ± 4.1	---
Muestra*** + Adición	37.5 ± 9.7	197.7 ± 5.3	101.1 ± 2.7

4.4 Resultados y discusión

4.4.1 Molibdeno disuelto en agua hipersalina

A excepción de las muestras de la LOL y de Muelle Viejo (MV; muestreo de octubre del 2009), en general, la concentración de Mo_D con respecto a la salinidad del agua hipersalina de las fosas de evaporación no presentó un comportamiento conservativo en ninguno de los muestreos, observándose una remoción del Mo_D con respecto a la concentración teórica de Mo_D calculada de acuerdo a la salinidad medida (Figura 4.2). Una de las razones que se han propuesto para justificar la remoción del Mo_D en el océano es su asimilación por partículas orgánicas (e.g., fitoplancton; Head y Burton, 1970). Sin embargo, al comparar la concentración de Mo_D del muestreo de septiembre del 2007 con la concentración de clorofila *a*, reportada por Reimer y Huerta-Díaz (2010), no se encuentra una correlación significativa ($p \gg 0.5$, $n = 8$), lo cual sugiere que el Mo_D no es removido por los organismos presentes en la columna de agua de las fosas. Por otro lado, en el muestreo de octubre de 2009 se observa una relación inversa entre el Mo_D y el Mo_P (Figura 4.3), pero la débil correlación no es significativa ($n = 12$; Figura 4.4), razón por la cual esta asociación puede ser descartada como un posible agente secuestrante del Mo. Aunado a lo anterior, al calcular el porcentaje de Mo que corresponde a las fracciones disuelta y particulada por unidad de volumen (L) se obtiene que el Mo_D corresponde a entre el 99.1% y 99.9% del total, mientras que el Mo_P solamente representa entre el 0.1% y 1.3% del total. Estos cálculos confirman que la asociación entre Mo_D y Mo_P no es una vía por la cual el Mo_D pueda ser secuestrado. Por otro lado, la vía más razonable para explicar la disminución observada del Mo_D en el agua hipersalina de las fosas de evaporación sería a través de la influencia de sedimentos anóxicos (fosas 1, 2 y 3) y tapetes microbianos (fosas 4, 5 y 6) cercanos y/o en la interfase con el agua. Valdivieso-Ojeda et al. (2014) concluyeron que el secuestro del Mo de la columna de agua hacia el tapete microbiano de la fosa 5 de GN es posiblemente ocasionado por su captura por óxidos de Mn en la zona óxica del tapete. La posterior disolución

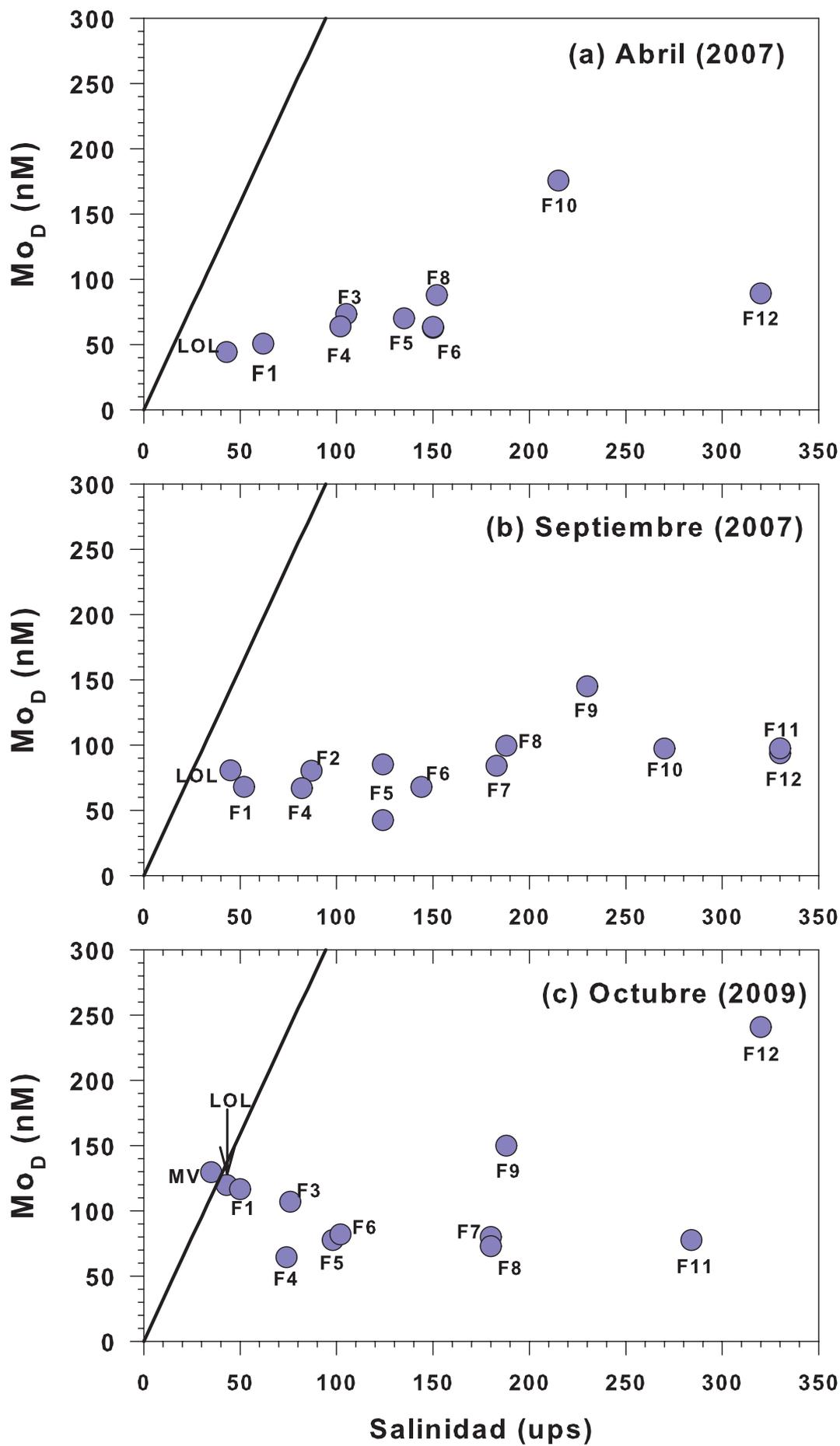


Figura 4.2 Concentración de Mo disuelto (Mo_D) en función de la salinidad de muestras de agua de Laguna Ojo de Liebre (LOL) y de las fosas de evaporación 1 a 12 (F1 a F12) de la salina de Guerrero Negro, recolectadas en abril y septiembre del 2007 (a, b) y octubre del 2009 (c). La línea continua representa la concentración esperada del Mo_D si se comportara conservativamente con respecto a la salinidad. Nota: MV = Muelle Viejo.

reductiva de los óxidos podría liberar al Mo secuestrado por estos óxidos al agua intersticial y ser rápidamente transformado a algún tipo de tiomolibdato ($MoO_{x-1}S_{5-x}^{2-}$) debido a la presencia de concentraciones de $H_2S > 11 \mu M$ (Erickson y Helz, 2000), para eventualmente ser coprecipitado con algún sulfuro de hierro gracias a las altas concentraciones de H_2S presentes en estos ambientes hipersalinos (hasta $250 \mu M$; Jørgensen y Des Marais, 1986a). La disminución en la concentración del Mo_D en las fosas 4, 5 y 6, que es en donde existen tapetes microbianos en la interfase con el agua, podría ser debida a la intensa asociación del Mo con los óxidos de Mn que seguramente se forman en la delgada (unos pocos mm) parte superior óxica del tapete microbiano. Un proceso similar podría estar ocurriendo en los sedimentos de las fosas 1, 2 y 3, en donde la presencia de óxidos de Mn en la superficie óxica pudiera secuestrar al Mo_D y, eventualmente, a través de los mecanismos mencionados anteriormente, terminar asociado a los sulfuros de Fe. Para tratar de probar esta hipótesis se normalizaron (a unidades de desviación estándar Z), la salinidad y las concentraciones de Mo_D en agua de LOL y de las fosas de evaporación y el factor de enriquecimiento de Mo (FE_{Mo}) del primer centímetro de sedimento de LOL y de las fosas de evaporación 1 a 6 reportados en el Capítulo 3 de esta tesis. Al normalizar las variables es posible compararlas entre sí, con las mismas unidades, para buscar posibles relaciones. En el Capítulo 3 de esta tesis se encontró que había una relación lineal entre el FE_{Mo} de los sedimentos y la salinidad del agua sobreyacente, lo cual puede confirmarse en la Figura 4.5, en donde el FE_{Mo} se incrementa conforme se incrementa la salinidad (de LOL a F5). Sin embargo, quedaba por demostrar si la disminución en la concentración de Mo_D (no conservativo) era debido a la presencia de sedimentos anóxicos y tapetes microbianos. Este efecto se puede observar en la cercana relación que tienen el FE_{Mo} y la concentración de Mo_D , la cual es muy similar a la relación entre el FE_{Mo} con la salinidad para las fosas 1 a 5 (Figura 4.5). Estos resultados sugieren que el Mo_D está siendo transferido hacia los sedimentos y tapetes microbianos de las fosas. Por lo tanto, es posible justificar la remoción de Mo_D debido a la presencia de sedimentos anóxicos y tapetes microbianos en sedimentos de las fosas 1 a 5. Por otro lado, la poca cercanía de la relación entre el Mo_D y la salinidad con respecto al FE_{Mo} para la LOL es debida a la naturaleza conservativa del agua de la LOL. Contrario a la LOL, la disminución en la concentración de Mo_D en la fosa 6 no puede ser explicada por un secuestro de los tapetes microbianos presentes en la interfase agua-sedimento en esta fosa. Por otro lado, la concentración de Mo_D en las fosas 7 a 12, que es menor de la esperada, no puede atribuirse al secuestro por la formación de óxidos de Mn en la superficie y/o a cambios redox, ya que en estas fosas existe una capa de yeso de ~ 3 m de grosor (comunicación personal, David Des Marais, NASA).

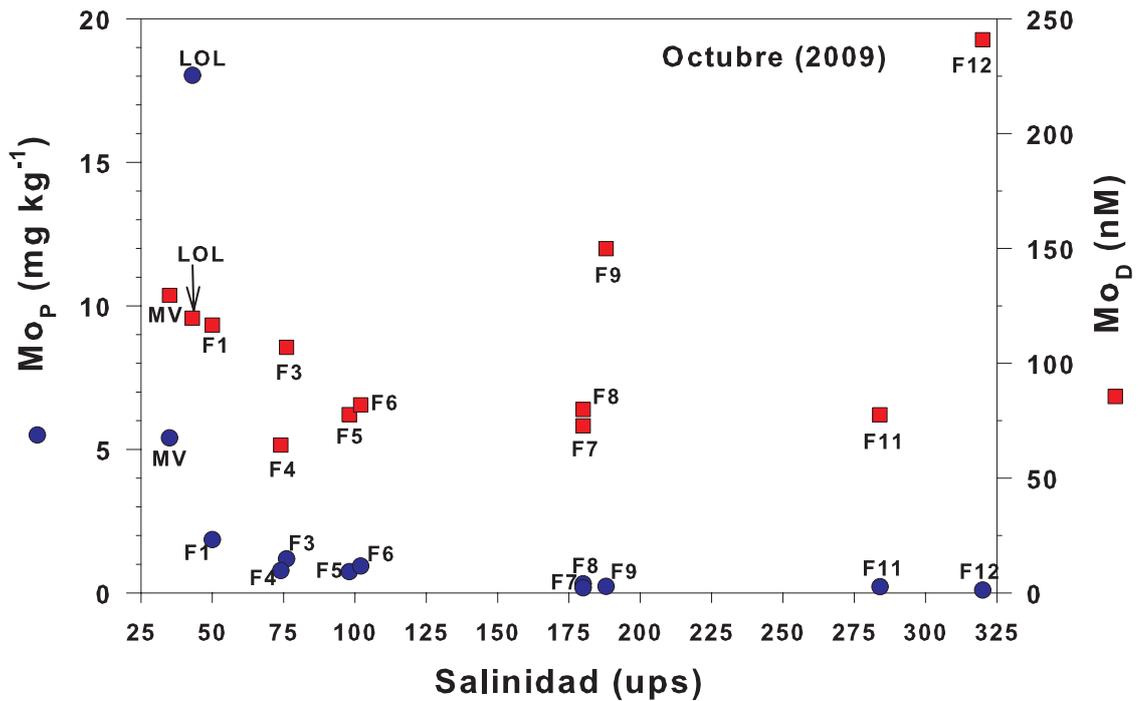


Figura 4.3 Concentración de Mo particulado (Mo_P) en círculos azules y disuelto (Mo_D) en cuadrados rojos, en función de la salinidad de muestras de agua de la Laguna Ojo de Liebre (LOL) y de las fosas de evaporación 1 a 12 (F1 a F12) de la salina de Guerrero Negro, tomadas en octubre del 2009. Nota: MV = Muelle Viejo.

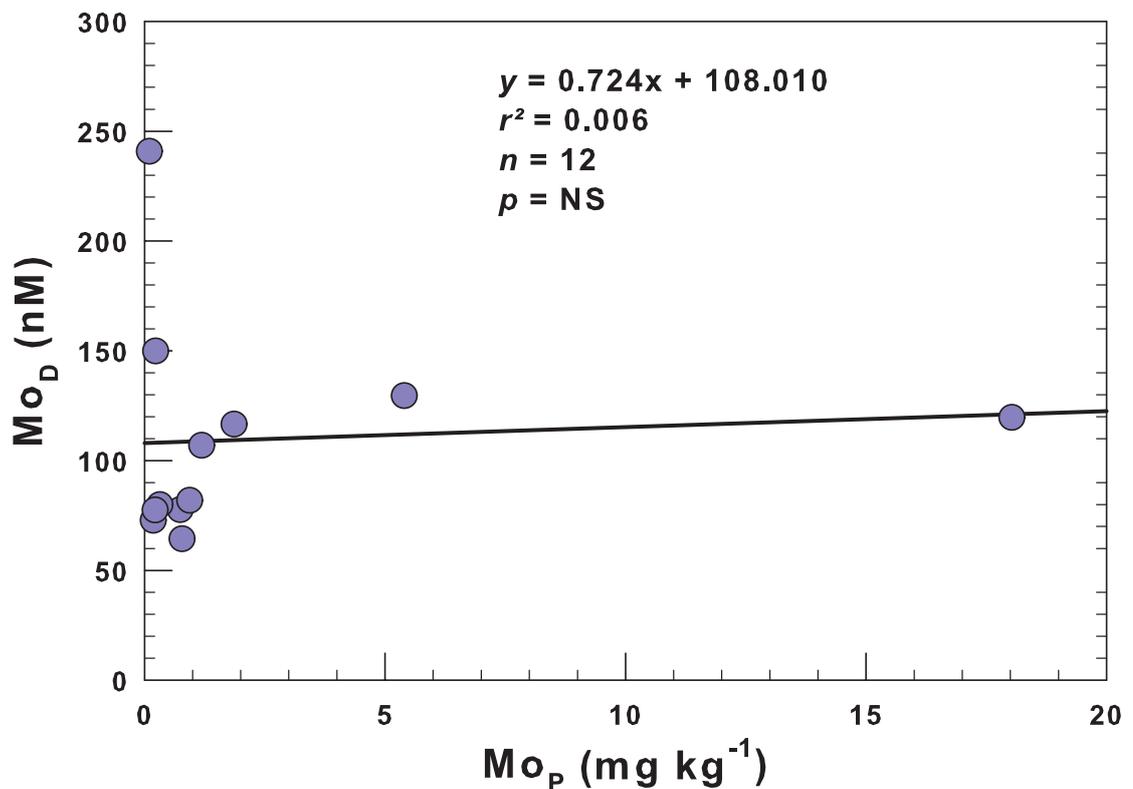


Figura 4.4 Regresión lineal de la concentración de Mo disuelto (Mo_D) en función del particulado (Mo_P) en muestras de agua de la Laguna Ojo de Liebre (LOL) y de las fosas de evaporación 1 a 12 de la salina de Guerrero Negro, tomadas en octubre del 2009. NS = no significativo.

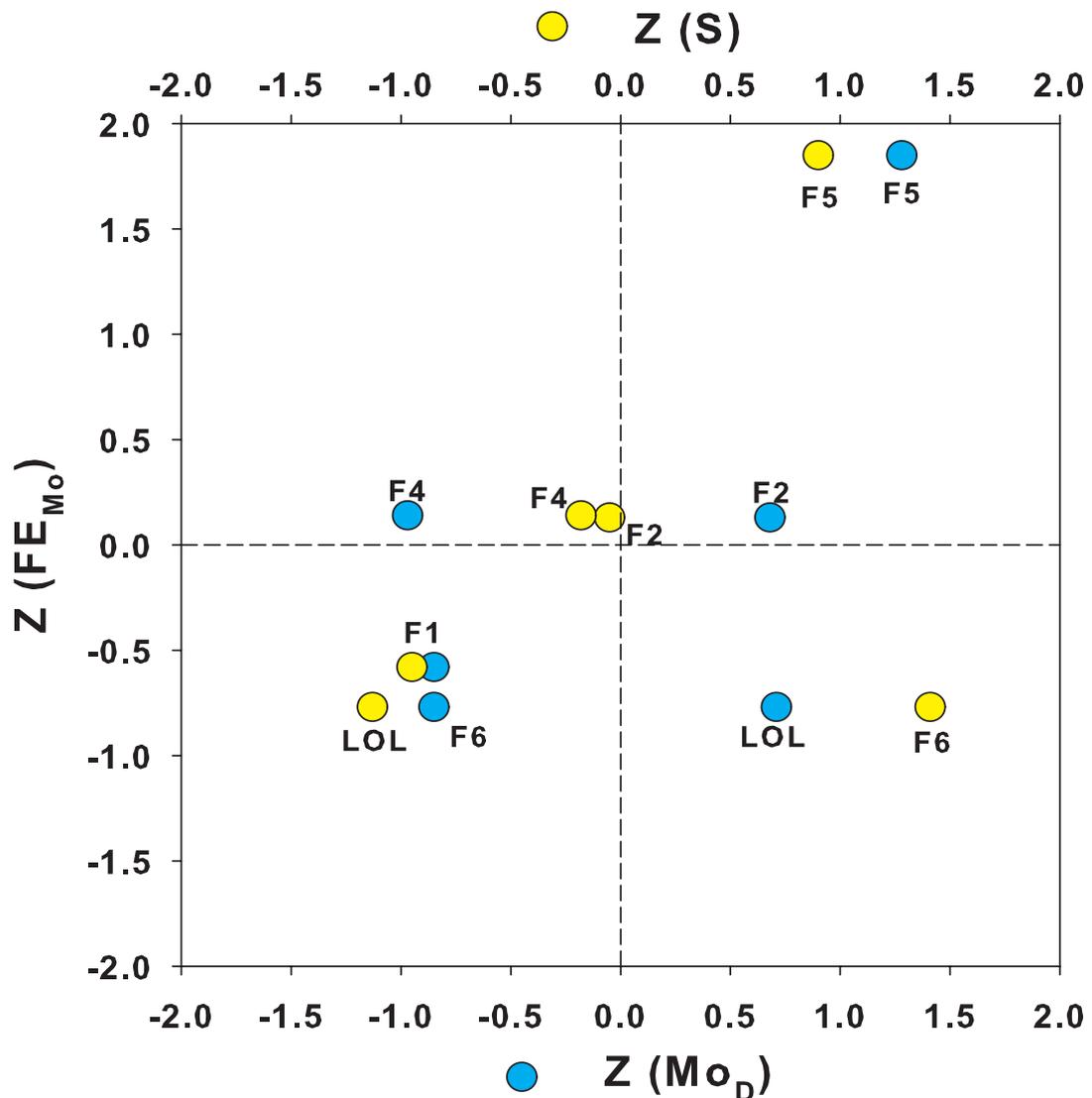


Figura 4.5 Factor de enriquecimiento de molibdeno (FE_{Mo}) de los sedimentos de la Laguna Ojo de Liebre (LOL) y de las fosas de evaporación en función de la concentración de Mo disuelto (Mo_D) y de la salinidad de las muestras de agua de la LOL y de las fosas de evaporación 1, 2, 4 a 6 (F1 - F6) de la salina de Guerrero Negro, tomadas en septiembre del 2007.

Esta capa hace prácticamente imposible la captura o secuestro del Mo_D por los sedimentos localizados debajo de esta capa de yeso, por lo que existen dos mecanismos por los cuales es posible explicar la disminución del Mo_D en las fosas 6 a 12: la primera y más simple es que el Mo_D que había en el agua de las primeras fosas, proveniente de la acumulación por evaporación, fue capturado casi en su totalidad tanto por los sedimentos anóxicos de las fosas 1 a 3 como por los tapetes microbianos de las fosas 4 a 5. Este mecanismo implica que el agua que pasa a través del proceso de evaporación prácticamente no contiene Mo_D al llegar a las fosas 6 a 12. Si bien las concentraciones de Mo_D en las fosas 6 a 12 no son tan elevadas como las que se esperaría en relación a su respectiva salinidad, siguen siendo concentraciones relativamente elevadas (con respecto al agua de mar de salinidad 35 ups), ya que van desde $63\mu M$ (fosa 7) en abril del 2007,

a 241 μM (fosa 12) en octubre del 2009. Con base en estos resultados puede decirse que la idea de que el Mo_D pudo ser secuestrado en su totalidad en las primeras fosas no es la más adecuada para explicar el comportamiento observado para este elemento.

El segundo mecanismo por el cual el Mo_D puede estar siendo removido de las aguas de las fosas 6 a 12 es que sea capturado por algún mineral que se esté formando al alcanzar su punto de saturación debido al proceso de evapoconcentración que se da en las fosas de evaporación. Cabe aclarar que la remoción de Mo_D vía formación de minerales discretos de Mo o por su adsorción por otros minerales precipitados al alcanzar su punto de saturación es muy especulativa, debido a la poca información que se tiene de la termodinámica química de iones y metales disueltos en aguas hipersalinas.

Sin embargo, como una primera aproximación se pudiera sugerir que existe la posibilidad de que ciertas sales, probablemente de calcio, estén removiendo al Mo de su fase disuelta. En experimentos sobre la evolución de la precipitación de minerales en salmueras, se ha reportado que a salinidades de entre 105 y 300 ups, el Ca^{2+} comienza a precipitar en forma de carbonatos (principalmente como CaCO_3 y CaSO_4 ; Warren, 2006). La powellitita es una forma química del calcio que se encuentra asociada al molibdeno (CaMoO_4 , molibdato de calcio) y que pudiera ser probable que se esté formando en las aguas de las fosas de evaporación, removiendo en el proceso al Mo disuelto. Sin embargo, no se conocen las actividades del Ca^{2+} y del MoO_4^{2-} , especialmente en medios con fuerza iónica tan elevada como la que se encuentra en las aguas hipersalinas de GN, por lo que, conocer la especiación o las actividades de los iones de calcio y molibdeno para poder calcular los grados de saturación de las fases minerales relevantes resulta prácticamente imposible.

4.4.2 Relevancia paleoceanográfica del secuestro de Mo_D por sedimentos anóxicos y tapetes microbianos en agua hipersalina

Al contrario de otros metales como el Fe y el Mn, el uso biológico del Mo a lo largo de la historia de la vida en la Tierra se ha desarrollado a la par de su abundancia. Mientras más disponible se encuentra el Mo en el océano, mayor es su bioutilización (Zerkle et al., 2005). En cambio, el uso biológico de otros metales como el Zn, Co y Ni no presenta cambios significativos a través del tiempo geológico. Sabemos que el Mo forma parte de las enzimas nitrato reductasa y nitrogenasa (Burgess y Lowe, 1996; Zahalak et al., 2004), esenciales para llevar a cabo procesos específicos como la fijación del nitrógeno. Sin embargo, fluctuaciones en la temperatura y en el estado de oxidación de la atmósfera y de los océanos pueden afectar la biodisponibilidad (estado de oxidación y concentración) de elementos sensibles a cambios redox, como el Mo. Por ejemplo, se ha sugerido que el decremento en la producción de materia orgánica y el fraccionamiento isotópico del carbono que ocurrió a mediados del Proterozoico pudo haber

sido causado por la limitación en la fijación de nitrógeno producido por la baja disponibilidad de algunos metales (e.g., Mo) en el océano reducido (Canfield, 1998; Anbar y Knoll, 2002). Es por esto que el estudio de los procesos biogeoquímicos en zonas hipersalinas modernas, como la región de GN, pueden ser muy útiles como referencia del impacto que pudieron haber tenido antiguas zonas hipersalinas. Los extensos mares epicontinentales someros presentes en el Cretácico pudieron haber jugado un papel relevante en el secuestro de metales traza (como el Mo) por sedimentos anóxicos y/o tapetes microbianos. Cabe destacar que, en la actualidad, existen muchas limitaciones para estudiar el comportamiento del Mo (y otros metales traza como el Fe y el Mn) en su fase disuelta, debido a la complejidad que representa la matriz de aguas hipersalinas, lo que los hace parte de un campo de investigación prácticamente inexplorado. El desarrollo de métodos como el del presente trabajo podrían contribuir a entender mejor el papel que jugaron los sedimentos anóxicos y tapetes microbianos de aguas hipersalinas, por ejemplo, en la disminución de la producción de materia orgánica debido a la propuesta limitación en la fijación del nitrógeno por la disponibilidad de metales (e.g., Canfield, 1998; Anbar y Knoll, 2002) tales como el Mo (y quizá el Fe y el Mn).

4.5 Conclusiones

Se desarrolló un método para medir Mo_D en aguas hipersalinas ($S > 45$ ups) utilizando al $BaCl_2$ como agente precipitante de la gran cantidad de sulfato disuelto en el agua hipersalina de las fosas de evaporación de GN. Esta nueva herramienta podría ayudar a interpretar de manera más precisa la dinámica de los metales disueltos en aguas de mares epicontinentales someros. La relevancia de las zonas hipersalinas es especialmente importante durante el pasado geológico de la Tierra, cuando este tipo de ambientes hipersalinos eran más extensos. El Mo_D en las aguas hipersalinas de las fosas de evaporación de la salina de GN presentó, en todas las muestras, un comportamiento no conservativo en relación a la salinidad. En el caso de las fosas 1 a 5, la presencia de sedimentos anóxicos y/o tapetes microbianos contribuyó a la remoción del Mo_D , como se vio reflejado en la relación de la salinidad con el FE_{Mo} del primer centímetro de sedimento subyacente (Capítulo 3 de este trabajo).

4.6 Referencias

Adelson J.M, Helz G.R., Miller C.V. (2001) Reconstructing the rise of recent coastal anoxia; molybdenum in Chesapeake Bay sediments. *Geochim Cosmochim Acta* 65(2): 237-252.

Anbar A.D., Knoll A.H. (2002) Proterozoic ocean chemistry and evolution: a bioinorganic bride? *Science Review* 297: 1137-1142.

- Archer C., Vance D. (2008) The isotopic signature of the global riverine molybdenum flux and anoxia in the ancient oceans. *Nature Geosci* 1: 597-600.
- Audry S., Blanc G., Schäfer J., Robert S. (2007) Effect of estuarine sediment resuspension on early diagenesis, sulfide oxidation and dissolved molybdenum and uranium distribution in the Gironde estuary, France. *Chem Geol* 238: 149-167.
- Beck M., Dellwing O., Fischer S., Schnetger B., Brumsack H.J. (2012) Trace metal geochemistry of organic carbon-rich watercourses fringing the NW German coast. *Est Coast Shelf Sci* 104-105: 66-79.
- Berrang P.G., Grill E.V. (1974) The effect of manganese oxide scavenging on molybdenum in Saanich Inlet, British Columbia. *Mar Chem* 2: 125-148.
- Broecker W.S., Peng T.H. (1982) *Tracers in the sea*. Lamont-Doherty Geological Observatory, Columbia University, New York 690p.
- Bruland K.W., Franks R.P., Knauer G.A., Martin J.H. (1979) Sampling and analytical methods for the determination of copper, cadmium, zinc, and nickel at the nanogram per liter level in sea water. *Anal Chim Acta* 105: 233-245.
- Bruland K.W., Lohan M.C. (2003) Controls of trace metals in seawater, En: Holland H.D., Turekian K.K. (Eds.), *The oceans and marine geochemistry*. Vol. 6, First edition. *Treatise on Geochemistry*, pp. 1-21.
- Burges B.K., Lowe D.J. (1996) Mechanism of molybdenum nitrogenase *Chem Rev* 96(7): 2983-3012.
- Canfield D.E. (1998) A new model for Proterozoic ocean chemistry. *Nature* 396: 450-453.
- Carignan R., Tessier A. (1988) The co-diagenesis of sulfur and iron in acid lake sediments of southwestern Québec. *Geochim Cosmochim Acta* 52: 1179-1188.
- Carmona R., Danemann G. (2000) Distribución espacio-temporal de aves pelecaniformes en la salina de Guerrero Negro, B.C.S., México. *Hidrobiológica*. 10(2): 85-90.
- Castellanos A., Ortega-Rubio A. (1995) Artificial nesting sites and ospreys at Ojo de Liebre and Guerrero Negro Lagoons, Baja California Sur, Mexico. *J. Field Ornithol.* 66(1): 117-127.
- Collier R.W. (1985) Molybdenum in the Northeast Pacific Ocean. *Limnol Oceanogr* 30(6): 1351-1354.

Contreras R., Fogg T.R., Chasteen N.D. (1978) Molybdenum in pore waters of anoxic marine sediments by electron paramagnetic resonance spectroscopy. *Mar Chem* 6: 365-373.

Dalai T.K., Nishimura K., Nozaki Y. (2005) Geochemistry of molybdenum in the Chao Phraya River estuary, Thailand: Role of suboxic diagenesis and porewater transport. *Chem Geol* 218: 189-202.

Dellwing O., Beck M., Lemke A., Lunau M., Kolditz K., Schnetger B., Brumsack H.J. (2007) Non-conservative behaviour of molybdenum in coastal waters: coupling geochemical, biological, and sedimentological processes. *Geochim Cosmochim Acta* 71(11): 2745-2761.

Des Marais D.J. (1995) The Biogeochemistry of hypersaline microbial mats, in: Jones J.G. (Eds.), *Advances in Microbial Ecology*, Volume 14, Plenum Press, New York, pp. 251-274.

Emerson S.R., Husted S.S. (1991) Ocean anoxia and the concentrations of molybdenum and vanadium in seawater. *Mar Chem* 34: 177-196.

Erickson B.E., Helz G.R. (2000) Molybdenum (VI) speciation in sulfidic waters: stability and lability of thiomolybdates. *Geochim Cosmochim Acta*. 64(7): 1149-1158.

Goswami V., Singh S.K., Bhushan R. (2012) Dissolved redox sensitive elements, Re, U and Mo in intense denitrification zone of the Arabian Sea. *Chem Geol*. 291: 256-268.

Head P.C., Burton J.D. (1970) Molybdenum in some ocean and estuarine waters. *J Mar Biol Ass U.K.* 50: 439-448.

Holser W.T. (1966) Diagenetic polyhalite in recent salt from Baja California. *Am. Mineralogist*. 51: 99-109.

Howarth R.W. (1978) A rapid and precise method for determining sulfate in seawater, estuarine waters, and sediment pore waters. *Limnol Oceanogr* 23(5): 1066-1069.

Jones G.B. (1974) Molybdenum in a nearshore and estuarine environment, North Wales. *Est Coast Mar Sci.* 2:185-189.

Jørgensen B.B., Des Marais D.J. (1986a) A simple fiber-optic microprobe for high resolution light measurements: Application in marine sediment. *Limnol Oceanogr* 31(6) 1376-1383.

Kinsman D.J. (1966) Gypsum and anhydrite of recent age. Trucial Coast, Persian Gulf in J.L. Rau (editores). *Proc. Second Salt Symposium*. Northern Ohio. *Geol. Soc.* 1: 302-326.

Kowalski N., Dellwing O., Beck M., Gräwe U., Neubert N., Nägler T.F., Badewien T.H., Brumsack H.J., van Beusekom J.E.E., Böttcher M.E. (2013) Pelagic molybdenum concentrations anomalies and the impact of sediment resuspension in the molybdenum budget in two tidal systems of the North Sea. *Geochim Cosmochim Acta* 119(15): 198-211.

Kremling K. (1983) The behavior of Zn, Cd, Cu, Ni, Co, Fe, and Mn in anoxic Baltic waters. *Mar Chem* 13: 87-103.

López-Cortés A. (1998) Ecología y biotecnología de las comunidades microbianas. *Ciencia y desarrollo*. 139, 11-17.

Morford J.L., Emerson S. (1999) The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments. *Geochim Cosmochim Acta*. 63(11/12): 1735-1750.

Morris A.W. (1975) Dissolved molybdenum and vanadium in the northeast Atlantic Ocean. *Deep-Sea Res.* 22: 49-54.

Phleger F.B. (1969) A modern evaporite deposit in Mexico: *Am. Assoc. Petroleum Geologist Bull.* 53: 824- 829.

Phleger F.B. y Ewing G.C. (1958) Sedimentology and oceanography of coastal lagoons in Baja California, Mexico. *Geol. Soc. Amer. Bull.* 73: 145-182.

Pinckney J.L., Paer H.W. (1997) Anoxygenic photosynthesis and nitrogen fixation by a microbial mat community in a Bahamian Hypersaline Lagoon. *Appl. Environ. Microb.* 63, 420-426.

Prange A., Kremling K. (1985) Distribution of dissolved molybdenum, uranium and vanadium in Baltic sea waters. *Mar Chem.* 16: 259-274.

Reimer J.J., Huerta-Díaz M.A. (2010) Phosphorus speciation and sedimentary fluxes in hypersaline sediments of the Guerrero Negro salt evaporation area, Baja California Sur, Mexico. *Estuar Coast.* DOI 10.1007/s12237-010-9308-z

Shiller A.M., Boyle E.A. (1991) Trace elements in the Mississippi river delta outflow region: Behavior at high discharge. *Geochim Cosmochim Acta.* 55(11): 3241-3251.

Strady E., Blanc G., Schäfer J., Coynel A., Dabrin A. (2009) Dissolved uranium, vanadium and molybdenum behaviours during contrasting freshwater discharges in the Gironde Estuary (SW France). *Est Coast Shelf Sci.* 83: 550-560.

Tourtelot H.A. (1964) Minor-element composition and organic carbon content of marine and nonmarine shales of Late Cretaceous age in the western interior of the United States. *Geochim Cosmochim Acta*. 28(10-11): 1579-1604.

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. *Chemical Geology* 363: 341-354.

Van der Weijden C.H., Middelburg J.J., De Lange G.J., Van der Sloot H.A., Hoede D., Woittiez J.R.W. (1990) Profiles of the redox-sensitive trace elements As, Sb, V, Mo and U in the Tyro and Bannock Basins (eastern Mediterranean) *Mar Chem*. 31: 171-186.

Wang D., Aller R.C., Sañudo-Wilhelmy S.A. (2009) A new method for the quantification of different redox-species of molybdenum (V and VI) in seawater. *Mar Chem*. 113: 250-256.

Warren J.K. (2006) *Evaporites: sediments, resources and hydrocarbons*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1035 p.

Yamazaki H., Gohda S. (1990) Distribution of dissolved molybdenum in the Seto Inland Sea, the Japan Sea and the Northwest Pacific Ocean. *Geochem. J.* 24(4): 273-281.

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

Zerkle A.L., House C.H., Brantley S.L. (2005) Biogeochemical signatures through time as inferred from whole microbial genomes. *Am. J. Sci.* 305: 467-502.

Conclusiones generales

Toda la región de que rodea a la salina de Guerrero Negro (GN), incluyendo tanto a los suelos circundantes como a los sedimentos de las fosas de evaporación y de la Laguna Ojo de Liebre (LOL), se encuentran deficientes en Fe reactivo y oxihidróxidos de Fe. Esta deficiencia tiene un impacto significativo en la producción de minerales autigénicos de Fe, limitando la cantidad de pirita que puede ser producida en los sedimentos anóxicos y anóxicos-sulfídicos de la región. Esta limitación en la formación de pirita autigénica se ve reflejada en los bajos valores de piritización (DOP; 23 ± 24 ; Figura 5.0) y en el elevado grado de asociación (e.g., coprecipitación) de algunos metales traza ($DTMP_{Mo} = 60 \pm 31\%$, $DTMP_{Cd} = 76 \pm 29\%$; Figura 5.0) a este mineral, tanto en los sedimentos de las fosas de evaporación como en los de la LOL. Aunado a lo anterior, la distribución de las concentraciones totales de metales traza en la región de GN es muy homogénea en suelos y sedimentos de la LOL, dando como consecuencia valores de factor de enriquecimiento (FE_{Me}) similares para todos los metales en los suelos circundantes y en los sedimentos de la LOL ($0.7 > FE_{Me} < 2.6$; Figura 5.0). Los metales Fe, Mn, Ni, Cu y Zn no se encuentran sustancialmente enriquecidos ($0.7 > FE_{Me} < 2.6$) con respecto al promedio de la corteza terrestre y tampoco con respecto a la razón Me/Al de la LOL ($1.0 > {}^{LOL}FE_{Me} < 21.4$) en ninguno de los ambientes sedimentarios de GN. Los metales Mo, Cd y Co presentan enriquecimientos sustanciales con respecto al promedio de la corteza terrestre en los sedimentos de las fosas de evaporación. Sin embargo, al utilizar la razón Me/Al de la LOL, los enriquecimientos de Cd disminuyen considerablemente, los enriquecimientos de Co permanecen muy similares a los calculados con los valores promedio de la corteza terrestre y, en el caso del Mo, los enriquecimientos se incrementan considerablemente (debido a que los sedimentos óxicos de la LOL se encuentran empobrecidos en Mo). El 89% del enriquecimiento de Cd en las fosas puede ser atribuido a la abundancia local de este metal, mientras que el restante 11% del enriquecimiento de Cd y los enriquecimientos de Mo y Co en sedimentos de las fosas aparentemente no corresponden ni a procesos de evapoconcentración ni a procesos bioquímicos (asimilación de metales por organismos). Con base en cálculos y aproximaciones se propone que es a través de procesos biogeoquímicos (formación de minerales autigénicos) como posiblemente se producen los enriquecimientos de Cd (con el restante 11% tal vez asociado a sulfuros volátiles en ácido, o AVS), Co (asociado principalmente a carbonatos) y Mo. Para este último elemento, el 50% del enriquecimiento se encontró asociado a la fracción residual (la cual incluye principalmente a los metales en la fracción de silicatos que fueron extraídos con HF, y los metales que no fueron extraídos con HCl y HNO₃) y el otro 50% asociado a la materia orgánica y pirita en los sedimentos. Para el caso específico de los tapetes microbianos, el 25% del enriquecimiento se encontró asociado a los óxidos de Mn y el otro 25% a la materia orgánica/pirita. En resumen, se puede decir que la región hipersalina de GN actúa como una trampa natural efectiva para el secuestro de los metales traza Mo, Cd y Co.

Por otro lado, se encontró una relación estadísticamente significativa ($r^2 = 0.961$, $n = 40$, $p \leq 0.001$) entre la salinidad del agua sobreyacente ($45 \geq S \leq 124$) y el FE_{Mo} de los sedimentos óxicos superficiales de la LOL y de las fosas de evaporación (primer centímetro) de la salina de GN. Con una sencilla ecuación empírica de regresión lineal [$S = (2.098 \pm 0.064)FE_{Mo} + (45.18 \pm 0.53)$] fue posible calcular la salinidad del agua sobreyacente de diferentes muestras discretas de sedimentos óxicos hipersalinos, la cual la vuelve una de las pocas herramientas geoquímicas capaces de calcular los solutos disueltos en aguas con tan elevada cantidad de sales disueltas.

La relevancia de las zonas hipersalinas es especialmente importante durante el pasado geológico de la Tierra, cuando este tipo de ambientes hipersalinos eran más extensos (40% en el Terciario, hasta 75% en el Pérmico; Warren, 2010). Por ejemplo, los tapetes microbianos que vivían en estas zonas hipersalinas pudieron tener un impacto mucho más importante en la química del océano, promoviendo la limitación en la formación de minerales autigénicos de sulfuros de Fe y secuestrando al Fe reactivo y metales traza asociados (Mo, Cd y Co). Además, el molibdeno disuelto (Mo_D) en aguas hipersalinas de este estudio, presentó un comportamiento no conservativo en relación a la salinidad, en todas las muestras. En el caso de las fosas 1 a 5, la presencia de sedimentos anóxicos y/o tapetes microbianos posiblemente contribuyó a la remoción del Mo_D , como se vio reflejado en la relación de la salinidad con el FE_{Mo} del primer centímetro de sedimento subyacente. Esta relación entre el FE_{Mo} y la salinidad nos permitió desarrollar una nueva herramienta geoquímica que podría ayudar a calcular la salinidad de aguas de mares epicontinentales someros, lo que a su vez pudiera ayudar a interpretar de manera más precisa la dinámica de la solubilidad de los gases (e.g., O_2 , CO_2) en aguas de mares epicontinentales someros durante el pasado geológico de la Tierra.

La figura 5.0 muestra un resumen sinóptico de los principales procesos biogeoquímicos que intervienen y promueven el enriquecimiento de metales Mo, Cd y Co. El proceso inicia en la toma del metal disuelto (Me_D) desde el agua hipersalina de las fosas de evaporación, a través de la sorción de estos metales en diferentes minerales (como los óxidos de Mn y $CaCO_3$), los cuales se forman en la zona óxica del sedimento o tapete microbiano. Eventualmente los óxidos de $Fe^{(OxHy)Fe}$ y Mn se disuelven al llegar a la zona reductora, liberando en el proceso a los metales asociados. Una vez en la zona anóxica reductora, los metales disueltos pueden ser transferidos a diferentes fases minerales a través de su coprecipitación con sulfuros de Fe (pirita), en el caso del Co y Mo, o asociados a sulfuros de Fe volátiles (AVS), como en el caso del Cd. Debido a la limitación de Fe lábil existente en los sedimentos hipersalinos, el DOP tiende a ser bajo (23 ± 24) y los valores de DTMP de ciertos metales (e.g. Mo y Cd) muy elevados, cuando se les compara con otros ambientes anóxicos sulfídicos.

Referencias

Des Marais D.J., (1995) The Biogeochemistry of hypersaline microbial mats, in: Jones J.G. (Eds.), *Advances in Microbial Ecology*, Volume 14, Plenum Press, New York, pp. 251-274.

Warren J.K. (2010) Evaporites through time: Tectonic, climatic and eustatic controls in marine and nonmarine deposits. *Earth Sci. Rev.* 98: 217-268.