

Geoquímica y comunidades microbianas en los salares de Pajonales y de Gorbea (Chile): Influencia en la formación de microbialitos de yeso.

Geochemistry and microbial communities in Salar de Pajonales and Salar de Gorbea, Northern Chile: Influence on the gypsum microbialites formation.

C. Tebes-Cayo^{1,2}, C. Demergasso², G. Chong¹, O. Cabestrero², E. Sanz-Montero³,
E. Castro-Nallar⁴, N. Cabrol⁵

1 Dpto. Geología, Facultad de Ingeniería y Geología, Universidad Católica del Norte, Antofagasta, Chile, ctebes@ucn.cl, gchong@ucn.cl

2 Centro de Biotecnología Alberto Ruíz, Universidad Católica del Norte, Antofagasta, Chile, cdemerga@ucn.cl, oscar.cabestrero@ucn.cl

3 Dpto. de Mineralogía y Petrología, Facultad de Cs Geológicas, Universidad Complutense de Madrid, España, mesanz@geo.ucm.es

4 Centro de Bioinformáticas y Biología integral (CBIB), Universidad Andrés Bello, Santiago, Chile, eduardo.castro@unab.cl

5 Carl Sagan Center, SETI, NASA, USA, nathalie.A.Cabrol@nasa.gov

Resumen: Pajonales y Gorbea son dos salares andinos de Chile, compuestos mayoritariamente de yeso, y poseen lagunas de un amplio rango de salinidades, índices de saturación (IS) de yeso y pH. Hay varios estudios que han abordado la geología de los salares de forma general, pero la geoquímica, petrografía y mineralogía de estos depósitos salinos han sido poco estudiado. El objetivo es comparar la información geoquímica de las aguas de las lagunas subsaturadas y sobresaturadas de yeso de ambos salares para identificar correlaciones entre la mineralogía de las comunidades microbianas y la hidroquímica que permitan desvelar el origen del yeso.

En Pajonales, el yeso precipita: en lagunas subsaturadas con pH (7,4-8,1), salinidad (1,9-4,8 %) y predominancia de α -*Proteobacteria* (64%) en tapices microbianos. De otra manera, en Gorbea no se reconoce una relación significativa entre la precipitación de yeso, pH (1,8 a 4,5), salinidad (0,6-15 %) y predominancia de $\alpha + \gamma$ -*Proteobacteria* (90%). Cabe destacar que en aguas sobresaturadas se observó que los microbialitos de yeso están colonizados por fotótrofos en Pajonales (*Cyanobacterias*) y en Gorbea (Diatomeas). Estos resultados sugieren que las comunidades de α -*Proteobacteria* en aguas subsaturadas y de fotótrofos en aguas sobresaturadas pueden jugar un papel en la precipitación de yeso.

Palabras clave: yeso, microbialitos, microorganismos, salares.

Abstract: Pajonales and Gorbea are two Andean salt flats in Chile, composed mainly of gypsum, and have lagoons with a wide range of salinities, gypsum saturation indices (SI), and pH. There are several studies that have addressed the geology of the salt flats in a general way, but the geochemistry, petrography and mineralogy of these salt deposits have been little studied. The objective is to compare geochemical information of the waters of the undersaturated and oversaturated gypsum lagoons of both salt flats to identify correlations between the mineralogy of the microbial communities and the hydrochemistry that allows to reveal the origin of the gypsum.

In Pajonales, gypsum precipitates: in subsaturated lagoons with pH (7.4-8.1), salinity (1.9-4.8%) and a predominance of α -*Proteobacteria* (64%) in microbial mats. Otherwise, in Gorbea a significant relationship between gypsum precipitation, pH (1.8 to 4.5), salinity (0.6-15%) and predominance of $\alpha + \gamma$ -*Proteobacteria* (90%) is not recognized. It should be noted that in supersaturated waters, gypsum microbialites are colonized by phototrophs in Pajonales (*Cyanobacteria*) and Gorbea (diatoms). These results suggested that α -*Proteobacteria* communities in subsaturated waters and phototrophs in supersaturated waters may play a role in gypsum precipitation.

Keywords: gypsum, microbialites, microorganisms, salt flats.

INTRODUCCIÓN

Debido a las características geológicas, climáticas, paleoclimáticas y geomorfológicas, el norte de Chile ha sido definido como un “dominio salino” (Chong *et al.*, 2020) que incluye más de 100 cuencas endorreicas con salares y lagos salinos

(Risacher *et al.*, 1999). En la zona sudeste de la región de Antofagasta y próximos a la región de Atacama, el salar de Pajonales (Rodríguez, 2018) y el Salar de Gorbea (Córtez, 2014; Escudero *et al.*, 2018; Benison, 2019) localizados a 3517 msnm y 3950 msnm, respectivamente, son depósitos evaporíticos principalmente compuestos de yeso.

El yeso frecuentemente precipita en sistemas evaporíticos por procesos fisicoquímicos y procesos geobiológicos, que aún siguen siendo desconocidos. En muchos casos forman estromatolitos (Allwood *et al.*, 2013). De hecho, la precipitación de yeso se observó en la pared celular de una cianobacteria del género *Synechococcus* aislada de una laguna subsaturada de yeso. Esto sugiere que la nucleación de yeso podría ocurrir alrededor de las paredes celulares de ciertos microorganismos, cuando los iones sulfato provenientes del agua subsaturada se unen al calcio que está en la pared de dichas células.

Recientemente, seis estados de evolución de estromatolitos de yeso han sido observados en estos salares y otros ambientes hipersalinos andinos (Ercilla, 2019). Este autor describió la formación de yeso en tapices microbianos, pero sin describir la geoquímica de las lagunas. Ambos salares poseen diversas lagunas con y sin precipitados de yeso evidentes. La comparación de datos geoquímicos de este estudio y los datos de Risacher *et al.* (1999) evidencian que las lagunas de Pajonales tienen una química constante con un rango de pH de 6,6 a 8,3, de salinidad de 2 a 26% p/p de NaCl, y de conductividad de 15,5 a 241,7 mS/cm. Por el contrario, Gorbea ha variado en el tiempo y posee lagunas en un amplio rango de pH de 1 a 5,5, de salinidad de 0,3 a 15% p/p NaCl y de conductividad de 3,9 a 314 mS/cm.

Estos dos salares son lugares propicios para discriminar si la precipitación de yeso es producida por actividad microbiana o por procesos abióticos. Para ello, se ha realizado un estudio multidisciplinar.

METODOLOGÍA

Para entender el origen biótico y/o abiótico del yeso se han llevado a cabo mediciones del agua del salar de forma sistemática desde 2016. Primeramente, se realizó un mapa geológico del salar mostrando la localización de las lagunas subsaturadas y sobresaturadas de yeso. También se han analizado parámetros fisicoquímicos, como la salinidad usando un refractómetro específico de NaCl y la composición iónica. Los índices de saturación y la simulación de la evolución de evaporación fueron calculados usando la base de datos Pitzer en el programa PHREEQC. Además, las estructuras de yeso con tapetes microbianos, fueron caracterizadas por composición mineralógica mediante difracción de rayos X (DRX), macro-estructuras y texturas mediante láminas delgadas, micro-estructuras por microscopía de luz, de fluorescencia, confocal y electrónica de barrido (SEM) y predominancia microbiana del gen ARNr 16S.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Los salares estudiados son modelos geoquímicos dinámicos en los que no resulta fácil poder explicar la precipitación de yeso bajo condiciones subsaturadas. Sin embargo, la participación de comunidades microbianas podría justificar dicha mineralización por las interacciones con microbios en su ambiente sedimentario natural.

Hidroquímica y modelización

En ambos salares las concentraciones de iones varían desde una laguna subsaturada a una sobresaturada en yeso. Las lagunas sobresaturadas se encuentran en el centro del salar y las subsaturadas en los bordes. Comparadas con los demás iones, la precipitación de yeso depende del ion calcio en Gorbea y del ion sulfato en Pajonales. Los diagramas de Piper-Hill-Langelier clasifican las aguas de Pajonales y Gorbea con una tendencia de Cl^- - Na^+ - Ca^{+2} - SO_4^{-2} y de Cl^- - Na^{+2} - Mg^{+2} - SO_4^{-2} - Ca^{+2} , respectivamente.

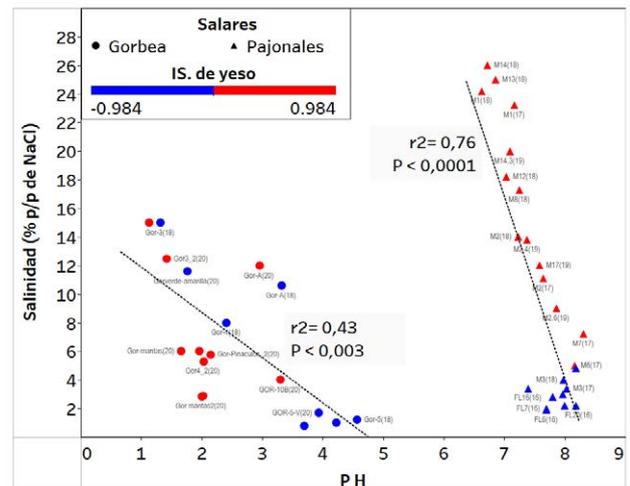


FIGURA 1. Salinidad vs pH de las muestras de las lagunas subsaturadas (azul) y sobresaturadas (rojo) de los Salares de Gorbea y Pajonales.

En las lagunas de Pajonales, la relación salinidad vs pH (Fig. 1), indica que estos parámetros tienen una relación inversa de $r^2=0,76$. Las lagunas saturadas (Fig. 1) presentan microbialitos de yeso bien formados y tienen un rango de pH entre 6,6 y 8,3 y alta salinidad de 5 a 26 % de NaCl. De otra manera, en las lagunas subsaturadas se observan tapetes microbianos con precipitados de yeso incipientes desarrollados a valores de pH entre 7,4 y 8,1 y baja salinidad de 1,9 a 4,8 % de NaCl. Por otro lado, la relación pH vs salinidad para las lagunas de Gorbea tienen una baja correlación ($r^2=0,43$) ya que, si bien, se observa una pequeña ventana con tapetes microbianos y yeso microscópico en lagunas subsaturadas de yeso que tienen un pH de 3,7 a 4,6 y una salinidad de 0,8 a 1,7 % de NaCl, existen además una yuxtaposición de aguas sub y sobresaturadas de yeso en valores de pH más bajo y salinidad mayores.

En Pajonales, el yeso está significativamente sobresaturado en lagunas centrales con salinidades desde 5 hasta 26 % con respecto a las lagunas subsaturadas de 1,9 a 4,8 % de salinidad (Tabla I. PAJ). Ambos tipos de salmueras contienen tapetes microbianos en los que crecen cristales de yeso (Fig. 2.1). En cambio, en Gorbea el yeso presenta valores de índice de saturación cercano a 0 a pH 1 (Tabla I. GOR), lo cual ha sido confirmado por DRX y además se ha observado micro-cristales de yeso en tapetes microbianos mediante SEM (Fig. 2.2).

Mineralogía y Petrología

En Pajonales, las lagunas subsaturadas muestran una mineralogía compuesta por: sulfatos (yeso, basanita, epsomita) > subordinados de feldspatos y filosilicatos > cloruros (halita y silvita) > azufre (Tabla I). En cambio, la formación de microbialitos de yeso subacuáticas se encuentra en las lagunas más profundas y centrales del salar con pH bajos y salinidades altas. Mediante láminas delgadas, se observan dos partes: la parte inferior de las microbialitos poseen forma dómica y muestra una laminación interna en la que se reconocen esferulitos de yeso, que a su vez, son incluidos por cristales de yeso más grandes, dispuestos en forma de agregados radiales (Fig. 3.1). En la parte superior de las estructuras, los cristales de yeso se encuentran corroídos y recubiertos por tapetes microbianos de espesor milimétrico con cristales de yeso embebidos por la matriz orgánica.

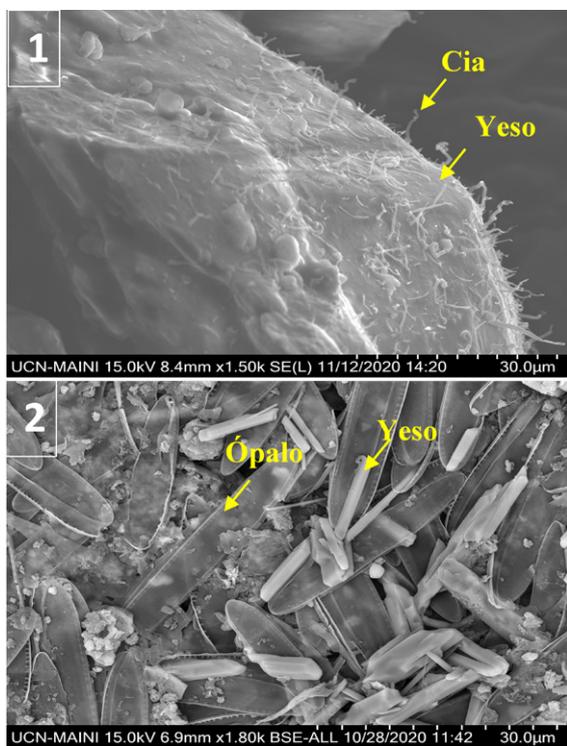


FIGURA 2. Microfotografías de precipitados de yeso dentro de los tapetes microbianos observados mediante microscopía electrónica de barrido. 1. Pajonales. 2. Gorbea. Abreviaturas: cia = cianobacterias.

En Gorbea, los minerales que forman las estructuras sumergidas en aguas subsaturadas contienen sulfatos (yeso) > subordinados de feldspatos > carbonatos (calcita y aragonito), filosilicatos y boratos (Tabla I). Los cristales de yeso encontrados en lagunas sobresaturadas son maclados y muestran marcas de disolución (Fig. 3.2).

Microbiología

En Pajonales, el filo α -Proteobacteria es el más predominante en lagunas de menor salinidad. Estas son bacterias autotróficas anaeróbicas/aeróbicas capaces de oxidar compuestos de azufre (Escudero *et al.*, 2018). Por el contrario,

lagunas con mayor salinidad presentan una mayor abundancia de *Bacteroidetes* que han sido descritos como el filo más abundante de ambientes acuáticos-salinos en el norte de Chile y son degradadores de compuestos de carbono de alto peso molecular (Demergasso *et al.*, 2004). Específicamente, los microbialitos de yeso de lagunas sobresaturadas de este mineral están colonizados principalmente de microorganismos fotosintéticos del género *Dactylococcus*. Este género realiza la fotosíntesis en presencia de azufre (0,1 g/L) en condiciones anaeróbicas, donde su eficiencia es inferior al 4% de la tasa aeróbica. Típicamente, este filo se encuentra en agua de mar (3,5% de NaCl) y en sedimentos marinos (Walsby *et al.*, 1983).

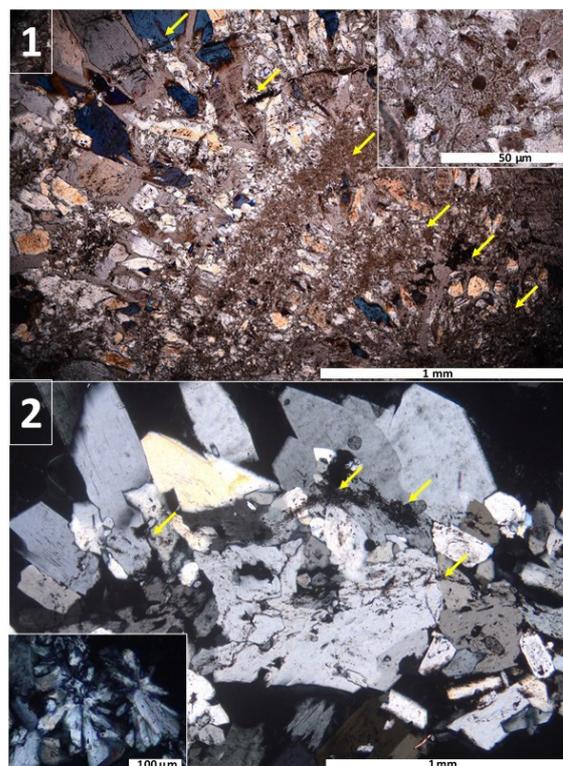


FIGURA 3. Microfotografías de yeso tomadas con nicols cruzados. 1. En Pajonales se observa la estructura laminar (flechas amarillas) y agregados radiales de cristales de yeso. 2. Macrocristales de yeso de Gorbea con marcas de disolución.

En Gorbea, las lagunas sub- y sobre-saturadas de yeso tienen microorganismos dominantes de la familia de *Sphingomonadales*, *Rhodobacterales*, *Rhizobiales*, que serían los potenciales mixotróficos metabolizadores de azufre. Estos resultados coinciden en un 70% con los microorganismos publicados por Escudero *et al.* (2018). Además, los depósitos de yeso mostraron una mayor abundancia de productores primarios como: microalgas (que podrían ser *Dunaliella* y *Nitzschia* reportados anteriormente por Benison, 2019) y microorganismos capaces de fijar carbono como α -Proteobacteria de la familia *Rhizobiales*, *Rickettsiales* y *Sphingomonadales*.

Los resultados preliminares de la observación de las estructuras de yeso en las lagunas muestran que la salinidad,

		Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Sal.	pH	C.E.	Fases sobresaturadas	P.M. en lagunas	P.M. en estructuras sumergidas	Minerales que forman las estructuras sumergidas
PAJONALES	Sobresat.	27,3-198,7	0,5-2,9	2,7-25	1,6-11,7	14-100,2	0,4-5,1	5-26	6,6-8,3	84-241	Yeso, anhidrita, dolomita, calcita, halita, aragonito, magnesita y cuarzo	<i>Psychroflexus</i> (75%), <i>Dactylococcus</i> (10%) y otros (15%)	<i>Dactylococcopsis</i> (80%) <i>Psychroflexus</i> (20%)	Yeso (60-90%), halita (0-30%), epsomite y feldespato (5-10%) y basanita, aragonito, mirabilita, calcita, calcita magnésica, kieserita, thenardita, sílice y azufre (0-5%).
	Subsat.	6,7-25,4	0,5-1,6	0,1-2	0,3-1,2	3,5-13,1	0,2-0,8	1,9-4,8	7,4-8,1	15-86	Aragonito, calcita, dolomita, y magnesita.	<i>Roseovarius</i> (38%), <i>Pontivivens</i> (16%), <i>Sphingomonadaceae</i> (8%), y otros (40%)	<i>Filomicrobium</i> (25%), <i>Roseovarius</i> (25%), <i>Truepera</i> (10%), <i>Chroococcidiopsis</i> (5%) y otros (35%)	Yeso (5-85%), feldespato (5-70%), basanita (5-65%), filosilicato (0-20%), epsomite y sílice (5-10%), y calcita, anhidrita, halita, silvita y azufre (0-5%).
GORBEA	Sobresat.	14,5-57,8	5,4-49,5	0,6-1,3	0,7-10,7	7,2-27,3	0,6-2,4	2,8-15	1,1-3,3	37-132	Yeso y anhidrita.	<i>Protobacteria</i> no clasificadas (90%), grupo de <i>Sphingobacteria</i> (5%) y <i>Acidobacteria</i> (5%)	Secuencias de Cloroplasto (90%) y <i>Recketsiales</i> (10%)	Yeso (60-90%), epsomite (5-20%), boratos y feldespato (5-10%), halita (0-10%) y glauberita, sílica, alunita, blodita, silvita, bischofita, thenardita, mirabilita, aragonito y calcita (0-5%).
	Subsat.	1,5-109,1	0,4-12	0,2-0,7	12-10,7	0,9-46,2	0,06-3,9	0,8-1,7	3,7-4,6	3-120	-	<i>Protobacteria</i> no clasificadas (90%) y <i>Acidobacteria</i> (10%)	<i>α-Proteobacteria</i> no clasificadas (90%) y cloroplastos (10%)	Yeso (15-80%), feldespato (5-55%) y basanita, anhidrita, sílice, filosilicatos, calcita, aragonito y boratos (0-5%),

TABLA I. Comparación de concentraciones iónicas (g/L), salinidad (% p/p), pH, conductividad eléctrica (C.E., mS/cm), mineralogía (rango en %) y predominancia de microorganismos (abreviado como P.M.) en lagunas con sub y sobresaturadas de yeso y en estructuras de yeso sumergidas para ambos salares. Nota: la proporciones de HCO₃⁻/CO₃²⁻ en lagunas sub y sobre saturadas son de 0,7 en Pajonales y de 0 en Gorbea.

en vez del pH, es un determinante para las interacciones entre el mineral y los microorganismos fototróficos y mixótrofos observándose estas estructuras en lagunas subsaturadas de yeso. Por ejemplo: 90% de secuencias para *Dactylococcopsis* en Pajonales y otro 90% para microalgas en Gorbea fueron encontradas en cristales de yeso de microbialitos sumergidos.

CONCLUSIONES

Este estudio preliminar muestra que en lagunas de baja salinidad, y comúnmente subsaturadas, precipitan yeso en asociación con tapices microbianos. Esto sugiere que los microorganismos generan microambientes propicios para la saturación del yeso.

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo ha sido financiado por el Proyecto Donaciones Minera Escondida Ltda. (32002137) y la Beca Doctorado-ANID de Cinthya Tebes (21181422). Se agradece el apoyo en la confección de láminas delgadas de Maríán Barajas López, geóloga del dpto. Mineralogía y Petrología de la Universidad Complutense de Madrid.

REFERENCIAS

- Allwood, A., Burch, I., Rouchy, J. y Coleman, M. (2013): Morphological biosignatures in Gypsum Diverse formation processes of Messinian gypsum stromatolites. *Astrobiology*, 9: 870-886.
- Benison, K. (2019): The physical and chemical sedimentology of two high-altitude acid salars in Chile. *Journal of Sediment Research*, 89: 147-167.
- Chong, G., Demergasso C., Urrutia, J. y Vargas, M. (2020): El Dominio Salino del norte de Chile y sus yacimientos de minerales industriales. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 72: 1-59.
- Córtex, P. (2014): *Caracterización geológica de los salares Gorbea y su asociación con su microbiota*. Memoria Geología, Univ. Católica del Norte, 201 p.
- Demergasso, C., Chong, G., Galleguillos, P., Escudero, L., Martínez M. y Esteve I. (2004): Microbial mats from Llamara Salt flat, Chile. *Revista Chilena de Historia Natural*, 76: 485-499.

Ercilla, O. (2019): Origen and evolution of gypsum stromatolites in salars of the Andes highlands, northern Chile. *Andean Geology*, 46: 211-222.

Escudero L., Oetiker N., Gallardo K., Tebes-Cayo, C., Guajardo, M., Nuñez, C., Davis-Belmar, C., Pueyo, J.J., Chong, G. y Demergasso, C. (2018): A thiotrophic microbial community in an acidic brine lake in Northern Chile. *Antonie Van Leeuwenhoek*, 111: 1403-1419.

Risacher, F., Alanso, H. y Salazar, C. (1999): *Geoquímica de las aguas en cuencas cerradas I, II y III regiones-Chile*. Convenio de cooperación DGA-UCN-IRD 3, 285-295.

Rodríguez, C. (2018): *Geología del Salar Pajonales y antecedentes de su microbiota, Antofagasta, Chile*. Memoria Geología, Univ. Católica del Norte, 104 p.

Walsby, A.E., Rijn, J. y Cohen, Y. (1983): The biology of a new gas-vacuolate cyanobacterium, *Dactylococcopsis salina*, in Solar Lake. *Proceedings of the Royal Society of London*, 217: 417-444.