



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA TIERRA



MINERALIZACIÓN DE SULFUROS CONTROLADA POR MICROORGANISMOS EN MICROBIALITOS DEL SALAR DE ATACAMA

Memoria para optar al Título de Geóloga

Daniela Francisca Morales González

Profesor Guía: Dr. Jorge Raschid Osman Naoum

Profesor Co-guía: Dr. Alexey Novoselov

Profesora Comisión: MSc. Sylvia Cecilia Palma Heldt

Concepción, 2024

AGRADECIMIENTOS

Agradecer el apoyo financiero brindado por el proyecto Fondecyt N° 11220128 (ANID) del Dr. Jorge Osman Naoum. Este respaldo fue fundamental para llevar a cabo la investigación y concluir con éxito esta etapa académica.

Mi más sincero agradecimiento al profesor Jorge Osman, quien no solo proporcionó el tema de esta memoria, sino que también ofreció un constante respaldo y orientación a lo largo de todos estos meses de arduo trabajo. Su experiencia, dedicación y apoyo fueron fundamentales para el desarrollo y la culminación de este proyecto. Asimismo, quiero expresar mi gratitud al profesor Alexey Novoselov, quien estuvo siempre disponible durante este periodo, brindando su ayuda con todo el procedimiento. A ambos profesores, les agradezco sinceramente por su tiempo, paciencia y conocimientos compartidos.

Finalmente, gracias a todas las personas que estuvieron acompañándome durante este largo camino universitario. Gracias a mi familia, por nunca sobreexigirme con resultados. Gracias a mis amigos de la Universidad, Maite, Esteban, David, Nelson, Martín, Nicolás, Matías, Álvaro, Joaquín y Diego. Ustedes aportaron a que la vida universitaria fuera mucho más amena. Gracias a mis amigas, Catalina, Camila, Fernanda, María Fernanda, Sofía, Constanza y Ketty, quienes siempre tenían las palabras de ánimo necesarias en los momentos indicados. Gracias a mi amigo Gonzalo, quien siempre tuvo la disponibilidad para escuchar todos los problemas que se presentaban en mi camino, apoyándome en absolutamente todo. Finalmente gracias a cada una de las personas que se cruzó en mi camino. A todos los voy a recordar por siempre.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

| | |
|---|-----------|
| 1. INTRODUCCIÓN..... | 1 |
| 1.1. Planteamiento del problema | 1 |
| 1.2. Objetivos | 2 |
| 1.2.1. Objetivo general | 2 |
| 1.2.2. Objetivos específicos | 2 |
| 1.3. Ubicación y accesos | 2 |
| 1.4. Trabajos anteriores..... | 2 |
| | |
| 2. MARCO GEOLÓGICO | 5 |
| 2.1. Geomorfología y geología del área..... | 5 |
| 2.2. Formación del Salar de Atacama | 8 |
| 2.3. Origen de las lagunas | 8 |
| | |
| 3. MARCO TEÓRICO..... | 10 |
| 3.1. Microbialitos..... | 10 |
| 3.1.1. Distribución mundial | 10 |
| 3.1.2. Microbialitos en Chile..... | 11 |
| 3.1.3. Formación de microbialitos..... | 12 |
| 3.2. Presencia de piritita en microbialitos | 16 |
| | |
| 4. METODOLOGÍA | 18 |
| 4.1. Sitio de muestreo | 18 |
| 4.2. Análisis químico de muestras | 19 |
| 4.3. Difracción de rayos X (DRX)..... | 20 |
| 4.4. Caracterización microscópica..... | 21 |
| 4.5. Análisis genómico | 22 |
| 4.6. Análisis estadístico | 22 |
| 4.7. Modelo geoquímico | 23 |

| | |
|--|-----------|
| 5. RESULTADOS | 27 |
| 5.1. Caracterización de muestras | 27 |
| 5.1.1. Muestras con pirita | 27 |
| 5.2. Análisis de datos | 30 |
| 5.2.1. Análisis de datos para pirita | 30 |
| 5.2.2. Análisis de datos del resto de minerales | 34 |
| 5.2.3. Análisis de otros grupos microbianos | 35 |
| | |
| 6. DISCUSIÓN | 37 |
| 6.1. Pirita | 37 |
| 6.1.1. Formación de pirita y organismos asociados | 37 |
| 6.1.2. Procesos involucrados en la formación de pirita | 38 |
| 6.1.3. Comparación con otros casos | 43 |
| 6.1.4. Cambios en las condiciones redox dentro de un microbialito | 45 |
| 6.2. Pirita asociada a metales | 45 |
| 6.2.1. Metales y su incorporación a la pirita | 48 |
| 6.3. Modelo propuesto de formación de pirita pura y asociada a metales | 49 |
| 6.4. Organismos no relacionados a la pirita | 52 |
| 6.5. Perspectiva del trabajo | 53 |
| | |
| 7. CONCLUSIONES..... | 55 |
| 8. REFERENCIAS | 56 |
| 9. ANEXOS..... | 66 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1.1 Mapa de ubicación y accesos del área de estudio | 3 |
| Figura 2.1 Mapa de morfoestructuras más importantes del área de estudio | 5 |
| Figura 2.2 Mapa geológico del Salar de Atacama | 7 |
| Figura 2.3 Ubicación de lagunas del Salar de Atacama | 9 |
| Figura 3.1 Macrofábrica de microbialitos | 10 |
| Figura 4.1 Mapa de ubicación de las muestras recolectadas | 20 |

| | |
|---|----|
| Figura 5.1 Imágenes obtenidas mediante microscopía SEM en muestra SBRN-1 | 28 |
| Figura 5.2 Cristales de pirita encontrados por microscopía óptica..... | 28 |
| Figura 5.3 Cristales de pirita encontrados por microscopía SEM..... | 28 |
| Figura 5.4 Piritas framboidales encontradas por microscopía SEM en la muestra SHA-1 | 29 |
| Figura 5.5 Imágenes SEM de muestra SHA-1 | 30 |
| Figura 5.6 Matriz de correlación entre pirita y filos microbianos mediante el coeficiente de Spearman..... | 31 |
| Figura 5.7 Mapa de factores entre minerales y filos microbianos..... | 31 |
| Figura 5.8 Gráfico de correlación de muestras..... | 32 |
| Figura 5.9 Modelos GAM para correlaciones significativas encontradas | 35 |
| Figura 6.1 Diagrama de estabilidad del hierro | 41 |
| Figura 6.2 Secuencia para la formación de pirita | 50 |
| Figura 6.3 Representación gráfica del modelo obtenido mediante PHREEQC | 51 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|--|----|
| Tabla 3.1 Fórmulas de actividades metabólicas de cada grupo de organismos principales en un microbialito..... | 15 |
| Tabla 4.1 Parámetros fisicoquímicos de las lagunas a estudiar | 18 |
| Tabla 4.2 Códigos de las muestras..... | 19 |
| Tabla 4.3 Condiciones de operación del equipo <i>Diffrac.Plus EVA – Bruker</i> para DRX..... | 21 |
| Tabla 5.1 Tabla de muestras donde fue encontrada pirita | 29 |
| Tabla 5.2 Valores p y rho para cada correlación filo microbiano – mineral..... | 33 |
| Tabla 6.1 Reacciones asociadas a la reducción de sulfatos | 39 |

ÍNDICE DE ANEXOS

| | |
|--|----|
| Anexo 1. Tabla comparativa de trabajos de microbialitos en Chile | 66 |
| Anexo 2. Análisis de aguas superficiales | 68 |
| Anexo 3. Código de modelo <i>PHREEQC</i> para la laguna Chaxa..... | 69 |
| Anexo 4. Minerales encontrados mediante DRX y SEM | 72 |
| Anexo 5. Base de datos de pirita | 74 |
| Anexo 6. Resultados de análisis ICP-OES..... | 75 |
| Anexo 7. Valores p y rho para cada filo microbiano - mineral | 76 |
| Anexo 8. Matriz de correlación de Spearman para minerales y bacterias | 77 |
| Anexo 9. Proporciones de clases de bacterias en microbialitos..... | 78 |
| Anexo 10. Proporciones de <i>Archaea</i> y <i>Eukarya</i> en microbialitos..... | 79 |
| Anexo 11. Valores del Coeficiente de Spearman y p para arqueas..... | 80 |

RESUMEN

Los microbialitos son estructuras organosedimentarias formadas por comunidades microbianas bentónicas que capturan sedimentos y controlan la precipitación de minerales autógenos, principalmente carbonatos. El Salar de Atacama, caracterizado por condiciones extremas como amplias fluctuaciones de temperatura, alta evaporación y fuerte radiación solar, alberga microorganismos extremófilos que forman estos microbialitos. En este trabajo, se emplearon métodos geoquímicos, mineralógicos, metagenómicos y estadísticos para investigar la presencia de pirita (FeS_2) en muestras de microbialitos y sedimentos de cuatro lagunas hipersalinas del Salar de Atacama, buscando entender el mecanismo de precipitación de este mineral. Se reveló que los microbialitos estaban compuestos principalmente de aragonito, calcita magnésica y yeso. Además, 8 de las 18 muestras analizadas presentaron pirita, la que coincidía con la laminación del aragonito. Se diferenció entre pirita pura y pirita asociada a metales, específicamente manganeso, zinc y arsénico. El análisis genómico indicó que los filos bacterianos predominantes en las muestras fueron *Proteobacteria*, *Bacteroidota* y *Desulfobacterota*, siendo este último el representante de las bacterias reductoras de sulfatos (BSR). La correlación estadística entre bacterias y minerales mostró una relación positiva entre *Desulfobacterota* y pirita pura, lo que sugiere que este filo podría ser el responsable de la formación del sulfuro, al reducir el sulfato de las lagunas a sulfuro de hidrógeno (HS^-) dentro del microbialito. Además de este proceso, se necesita de la presencia de hierro, el cual está presente como Fe^{2+} disuelto dentro del microbialito, este reacciona con oxígeno formando compuestos férricos como la goethita, la cual fue identificada mediante microscopía. El HS^- previamente generado es capaz de ascender por los poros del microbialito, reaccionando con la goethita para producir FeS , posteriormente transformándose en pirita. Así, la presencia de compuestos férricos indica una interfaz entre $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, mientras que la pirita indica una interfaz entre $\text{SO}_4^{2-}/\text{HS}^-$. En cuanto a la captación de metales en el sulfuro, esta ocurre mediante un proceso de adsorción de iones en las sustancias poliméricas extracelulares (EPS) en la superficie del microbialito, las que son producidas principalmente por *Cyanobacteria* y *Deinococcota*. Con el crecimiento del microbialito, la superficie pasa a ser una capa secundaria en el interior del microbialito, donde microorganismos como *Bacteroidota* son capaces de degradar las EPS, liberando los metales que coprecipitan con la pirita.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Planteamiento del problema

El Salar de Atacama corresponde a una extensa cuenca evaporítica que forma parte del Desierto de Atacama entre las latitudes 22° 20' a 24° 10' S (Dorador et al., 2018). Se encuentra formado por una serie de lagunas salinas en cuyos bordes se encuentran los microbialitos (Risacher et al., 2003). Entre ellas se encuentran las lagunas La Brava (Farías et al., 2014, 2017), Interna (Osman et al., 2021), Chaxa y La Punta (Vignale et al., 2021). En este trabajo serán objeto de estudio las siguientes lagunas: Aguas de Quelana, Barros Negros, Chaxa y Puilar. Estas se caracterizan por presentar condiciones de salinidad extrema debido a una alta tasa de evaporación, elevada radiación solar, importantes fluctuaciones de temperatura entre día y noche y concentraciones elevadas de arsénico debido a eventos volcánicos (Dorador et al., 2018; Farías, 2020). Bajo tales condiciones fisicoquímicas, se ha evidenciado la presencia de microorganismos extremófilos, los cuales forman parte de los microbialitos.

Recientemente, estudios llevados a cabo en el Instituto de Geología Económica Aplicada (GEA) de la Universidad de Concepción, han revelado la presencia de piritita en microbialitos de dichas lagunas. En este sentido, el presente trabajo se centrará en comprender cuál es el origen de la precipitación del mencionado mineral. Se destaca que no hay trabajos previos en la zona asociados a la cristalización de piritita en estas estructuras.

Basándose en los trabajos anteriores y a la similitud en condiciones fisicoquímicas de los ambientes, se sugiere que la precipitación de piritita en microbialitos del Salar de Atacama ocurra por causa de la actividad metabólica de las bacterias sulfato reductoras. Sin embargo, pueden existir otras hipótesis. En la actualidad, hay dos procesos que influyen fuertemente en la zona: la fuerte sequía y la actividad humana relacionada a la extracción del litio. Por lo tanto, se propone que las intervenciones antropogénicas pueden influir en las comunidades de microorganismos presentes y en la mineralogía existente, lo cual podría tener un efecto (aún no reportado) en la precipitación de la piritita. Con esto, se pretende dilucidar si la cristalización de piritita es debido a un efecto antropogénico o natural, debido a la contribución de iones que provienen de la alteración de las rocas volcánicas del área (Alonso y Risacher, 1996).

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo general

Comprender el mecanismo de cristalización de pirita en microbialitos de las lagunas Puilar, Chaxa, Barros Negros y Aguas de Quelana del Salar de Atacama.

1.2.2. Objetivos específicos

- Caracterizar la pirita y su composición en microbialitos.
- Elaborar un modelo geoquímico de precipitación de pirita en microbialitos.
- Identificar los microorganismos responsables de la precipitación de pirita y caracterizar sus procesos metabólicos asociados.

1.3. Ubicación y accesos

El área de estudio es el Salar de Atacama, ubicado en la comuna de San Pedro de Atacama en la región de Antofagasta, dentro de la zona comprendida entre los 23°17' - 23°30'S de latitud y 68°2' - 68°13'W de longitud (Fig. 1.1). Las lagunas a estudiar corresponden de Norte a Sur a: Puilar, Chaxa y Barros Negros y unos 7 km más al Sur, Aguas de Quelana.

Se puede acceder a esta área desde San Pedro de Atacama, tomando la ruta 23-CH hasta llegar a localidad de Toconao. Una vez allí se avanza hacia el Sur por la ruta B-355, la cual recorre el límite Este del Salar de Atacama. Para acceder a las lagunas Puilar, Chaxa y Barros Negros se debe tomar la ruta B-373 hacia el Oeste, mientras que para acceder a la laguna Aguas de Quelana, se debe continuar por la ruta B-355 para luego tomar un camino secundario hacia el Oeste.

1.4. Trabajos anteriores

Aspectos mineralógicos y microbiológicos de microbialitos han sido reportados previamente en lagunas del Salar de Atacama, entre ellas: La Brava (Farías et al., 2014, 2017), Tebenquiche (Farías et al., 2014), Interna (Osman et al., 2021), Chaxa y La Punta (Vignale et al., 2021). Estas se caracterizan por ser lagunas hipersalinas con microbialitos formados principalmente por aragonito, calcita e incluso yeso. Los filos microbianos dominantes encontrados en diferentes muestras son *Bacteroidetes* y *Proteobacteria*.

En cuanto a otras localidades del país, en la Patagonia chilena han sido investigados microbialitos encontrados en el Lago Sarmiento (Osman et al., 2020; Solari et al., 2010) y Laguna Amarga (Solari et al., 2010), los que están mineralógicamente compuestos por calcita magnésica y aragonito, respectivamente. En el estudio de Samylina et al. (2022) se evidenciaron microbialitos en forma de domo conformados por monohidrocalcita y calcita magnésica existentes en Laguna de los Cisnes, en Tierra del Fuego.

Estos trabajos no solo han estudiado la mineralogía y los microorganismos de los microbialitos presentes, sino que también, han analizado la composición química que presenta el sistema.

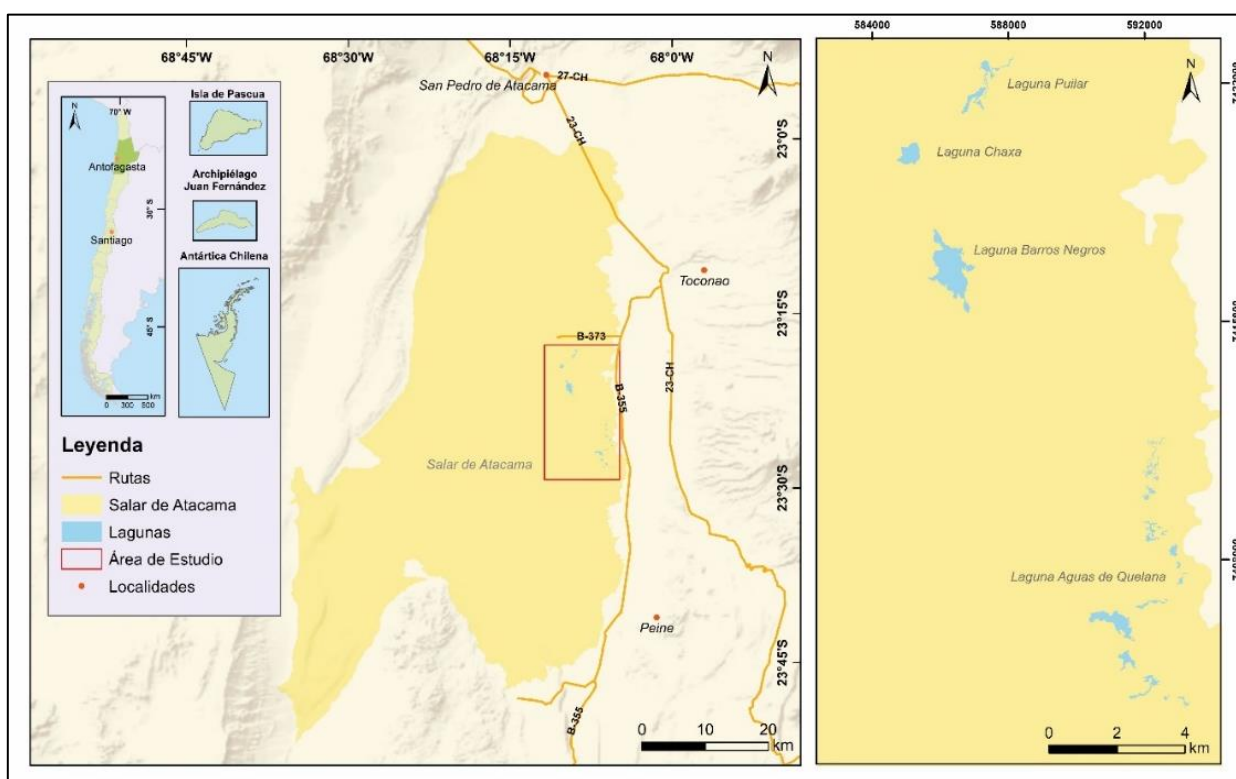


Figura 1.1 Mapa de ubicación y accesos del área de estudio. Elaboración propia.

Sin embargo, la presencia de pirita en estas estructuras solamente ha sido detectada en otros sitios del mundo. En muestras fósiles de la sección Zuodeng, en China (Fang et al., 2017) se detectó pirita framboidal, cuya formación es asociada a la actividad de bacterias sulfato reductoras (BSR) o bacterias fotoautótrofas anoxigénicas, bajo condiciones de euxinia.

En ambientes modernos, se ha encontrado pirita en microbialitos en lago Hurón, Estados Unidos (Gomes et al., 2022), el que es un análogo de la Tierra temprana, caracterizado por tener bajas concentraciones de oxígeno. En lago Cayo Coco, Cuba y laguna Atexcac, México, los microbialitos estudiados por Marin-Carbonne et al. (2022) están formados por aragonito, calcita magnésica y dolomita, sumado a pirita con morfología framboidal y en forma de micropirita euédrica. Se asocia la formación de este sulfuro a las BSR. Sforza et al. (2017) y Spadafora et al. (2010) en lago Vermelha, Brasil y lago Bid Pond, Bahamas respectivamente, identifican también a este grupo de bacterias como las responsables de este proceso.

2. MARCO GEOLÓGICO

El Salar de Atacama forma parte del Desierto de Atacama en el Norte de Chile, abarcando un área entre los 17° y 27°S. Hacia el Este se encuentra limitado por la Cordillera de los Andes, y en el Oeste por la Cordillera de la Costa (Azua-Bustos et al., 2012). Corresponde a una zona extremadamente árida debido a los siguientes factores: (i) el efecto sombra de lluvia que impide la llegada de precipitaciones desde el Este; (ii) la posición latitudinal de la región, donde las presiones son altas y (iii) la fría Corriente de Humboldt que corre paralelo a la costa del Océano Pacífico, inhibiendo la humedad del viento (Clarke, 2006; Dunai et al., 2005; Rech et al., 2006). Sus precipitaciones son escasas, con un promedio anual entre 0,5 y 12 mm al año (Clarke, 2006).

2.1. Geomorfología y geología del área

Las morfoestructuras más importantes encontradas en el área de estudio corresponden de Oeste a Este a (Fig. 2.1): Cordillera Domeyko, Llano de la Paciencia, Cordillera de la Sal, Cuenca del Salar de Atacama y Cordillera Occidental (Salas et al., 2010).

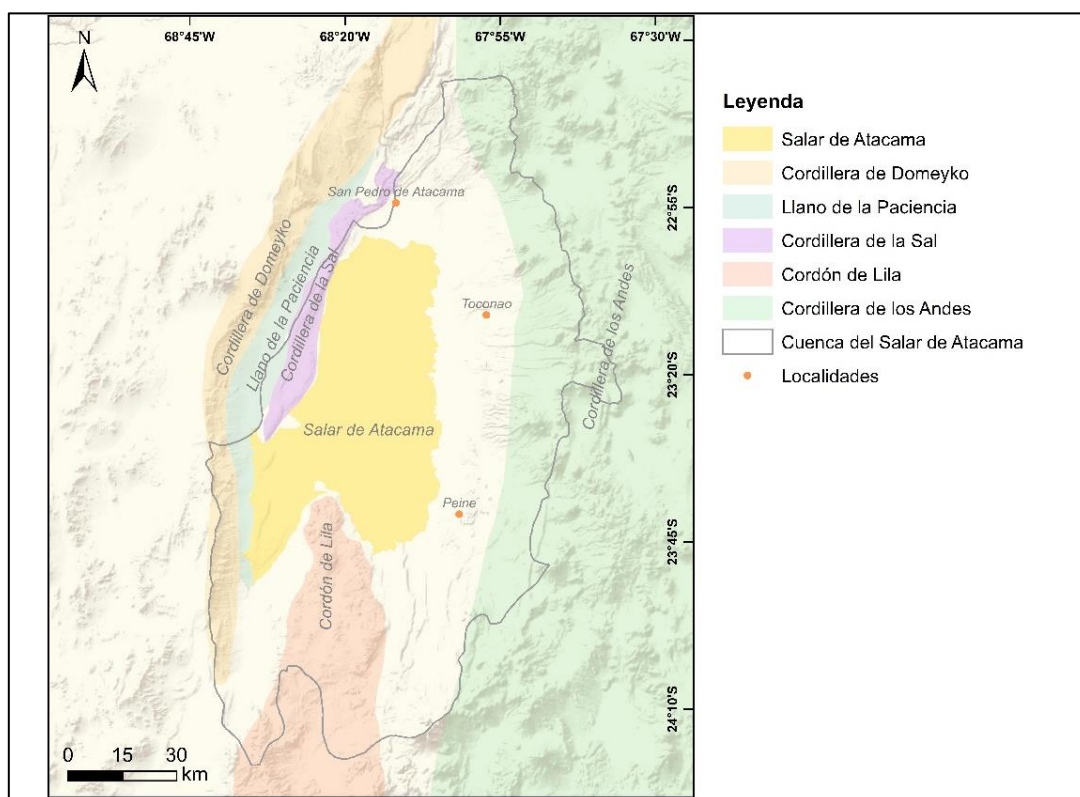


Figura 2.1 Mapa de morfoestructuras más importantes del área de estudio. Elaboración propia.

La Cordillera de Domeyko corresponde a un cordón montañoso de orientación aproximada NNE, el que alcanza una altitud promedio de 3.000 m s.n.m. (Mpodozis et al., 2005). Está compuesta por ignimbritas riolíticas asociadas menormente a lavas basálticas a andesíticas del Carbonífero tardío al Pérmico temprano, las que son intruídas por plutones graníticos del Paleozoico al Triásico y del Paleoceno - Eoceno. Sobreyaciendo a estas rocas, se encuentran estratos lacustres con contenido fósil pertenecientes al Triásico (Mpodozis et al., 2005). Además, su margen Este está conformado por evaporitas continentales del Cretácico al Mioceno, coincidiendo con el escarpe “El Bordo” (Boschetti et al., 2007; Mpodozis et al., 2005).

La Cordillera de la Sal es un cordón montañoso tectónicamente activo con orientación NNE A NS (Mpodozis et al., 2005), conformado por rocas evaporíticas continentales que han sido depositadas desde el Oligoceno a la actualidad, principalmente halita y yeso (Alonso y Risacher, 1996). Esta morfoestructura divide la depresión central en dos subcuencas: al Oeste el Llano de la Paciencia y al Este la cuenca del Salar de Atacama (Alonso y Risacher, 1996).

El Llano de la Paciencia es una subcuenca angosta de orientación NS, la cual está rellena por sedimentos aluviales del Cuaternario (Mpodozis et al., 2005).

La Cordillera Occidental es un plateau de ignimbritas riolíticas, las que se encuentran cubiertas por estratovolcanes que pueden alcanzar los 6.500 m s.n.m., correspondiendo al arco volcánico activo (Boschetti et al., 2007). Las rocas volcánicas son de composición andesítica con edades del Mioceno al Plioceno, También afloran rocas sedimentarias más antiguas, como areniscas, conglomerados y lutitas (Alonso y Risacher, 1996).

El Salar de Atacama corresponde una extensa cuenca evaporítica ubicada entre las latitudes 22° 20' a 24° 10' S (Dorador et al., 2018), ocupando el depocentro de la cuenca intramontana endorreica del mismo nombre (Mpodozis et al., 2005; Ortiz et al., 2014). Posee una superficie de 3.000 km² y se encuentra aproximadamente a 2.300 m s.n.m., correspondiendo a la mayor cuenca del país (Alonso y Risacher, 1996). Está limitado hacia el Oeste por la Cordillera de la Sal, al Este por el sector occidental de la Cordillera de los Andes, mientras que hacia el Sur está siendo limitado por el Cordón de Lila y al Norte por los depósitos de los ríos San Pedro y Vilama (Salas et al., 2010).

Las características estructurales principales del Salar de Atacama corresponden a fallas inversas de orientación NS y vergencia al Este, como la falla Tucúcaro, el Sistema de Fallas del Salar y la Falla Miscanti. Estas morfologías en superficie desarrollan pliegues de propagación de falla y pliegues por doblamiento de falla (Aron et al., 2018).

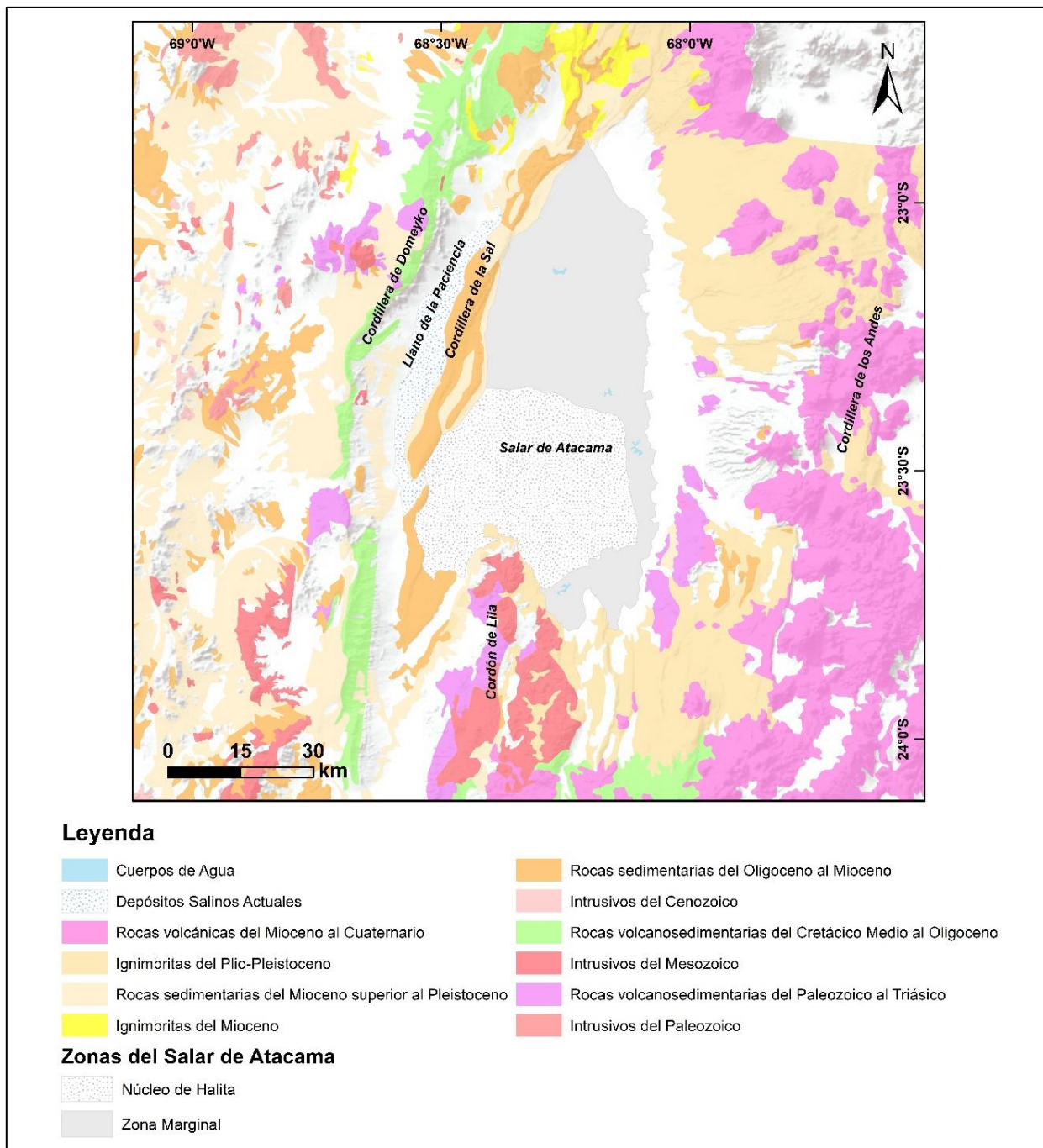


Figura 2.2 Mapa geológico del Salar de Atacama. Modificado de Álvarez-Amado et al. (2022).

2.2. Formación del Salar de Atacama

La cuenca del Salar de Atacama fue formada en el Cretácico tardío, producto del cierre e inversión de la cuenca de trasarco de Tarapacá debido al cambio de régimen tectónico, pasando de extensivo a compresivo. Esto llevó a un primer levantamiento de la Cordillera de Domeyko y la generación de un sistema de fallas inversas. Este levantamiento fue potenciado durante el evento transpresivo ocurrido durante la orogenia incaica (Mpodozis et al., 2005). La deformación progresiva causó una gran subsidencia lo que permitió la posterior acumulación del Grupo Purilactis (Pananont et al., 2004). Los límites Este y Norte de la cuenca corresponden a levantamientos topográficos conocidos como monoclinales, los que están compuestos por ignimbritas del Mioceno-Plioceno, cubiertas por el arco volcánico activo de la zona volcánica central (CVZ) (Pananont et al., 2004).

El salar está formado por dos unidades: el núcleo y la zona marginal (Fig. 2.2). El núcleo está compuesto en un 90% por halita porosa que está impregnada con una salmuera enriquecida en Li, K, Mg y B, la que tiene un origen volcánico asociado a fluidos hidrotermales o a la alteración de rocas volcánicas (Alonso y Risacher, 1996). Hay dos tipos de salmueras presentes. Una de ellas es rica en calcio y se encuentra en la parte suroeste del salar, cuyo origen es debido a la disolución de minerales de calcio de la Cordillera de Domeyko y la Cordillera de la Sal. Por otro lado, están las salmueras ricas en sulfato ubicadas en la parte noreste del núcleo, las que provienen de flujos que lixiviaron azufre en el arco volcánico activo (Boschetti et al., 2007). La zona marginal está compuesta por sedimentos finos de sal, enriquecidos en sulfatos, como el yeso. Es aquí, donde se encuentran las lagunas del salar (Alonso y Risacher, 1996).

2.3. Origen de las lagunas

La Cordillera de los Andes es la principal zona de recarga de la cuenca, donde el agua de las precipitaciones se infiltra al suelo pasando a formar parte del agua subterránea, la que a medida que desciende hacia la cuenca, se acerca hacia una interfaz entre el agua dulce y la salmuera del salar, denominada cuña salina. En esta, la salmuera del acuífero del salar se hunde bajo el agua dulce proveniente desde la cordillera debido a sus diferencias de densidad. Así, el nivel freático disminuye su profundidad, permitiendo el afloramiento de agua subterránea y dando paso a la formación de lagunas en la zona marginal del salar (Muñoz-Pardo et al., 2004; Tejeda et al., 2003).

Las principales recargas de agua superficial a la cuenca vienen desde el Norte, con aportes del Canal Burro Muerto y los ríos San Pedro y Vilama (Boschetti et al., 2007; Ortiz et al., 2014). Sin embargo, también hay aportes menores desde el Este debido a quebradas que alimentan con lluvia y aguas nivales desde el Altiplano. También hay aportes desde el Este por las lagunas Miñique y Miscanti, las probablemente son fuentes de agua subterránea del salar (Boschetti et al., 2007). Por el contrario, la descarga es debido netamente por la evaporación de las lagunas (Ortiz et al., 2014).

Las lagunas del área son divididas en sistemas (Fig. 2.3) (Vignale et al., 2021): (i) Sistema Soncor, conformado por las lagunas Puilar, Chaxa y Barros Negros, donde estas dos últimas están conectadas por el Canal Burro Muerto, (ii) Sistema Aguas de Quelana, (iii) Sistema Peine compuesto por las lagunas Interna, Saladita y Salada, (iv) Sistema La Punta – La Brava – Tilopozo, formado por las lagunas La Punta, La Brava y las Vegas de Tilopozo y (v) Sistema Tebenquiche.

En los bordes de estas lagunas se forman evaporitas y microbialitos (Risacher et al., 2003).

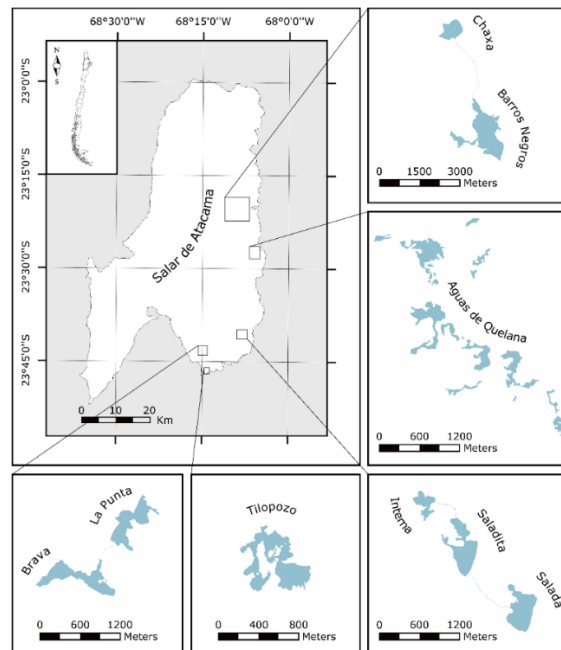


Figura 2.3 Ubicación de lagunas del Salar de Atacama. Tomado de Vignale et al. (2021).

Los principales iones presentes en las aguas de las lagunas corresponden a Na^+ , Cl^- , Ca^{2+} y SO_4^{2-} , los que se encuentran en altas concentraciones, debido a la redisolución de evaporitas asociadas a las rocas sedimentarias cubiertas por las rocas volcánicas de la cuenca. Sumado a esto, la composición de las aguas se debe también a la alteración de los minerales de las rocas volcánicas y la oxidación de azufre y sulfuros (Alonso y Risacher, 1996).

3. MARCO TEÓRICO

3.1. Microbialitos

Los microbialitos son estructuras organosedimentarias formadas por comunidades microbianas bentónicas que atrapan sedimentos y controlan la precipitación de minerales autógenos (Moore y Burne, 1987). Son clasificados en estromatolitos y trombolitos, donde los primeros presentan laminación a diferencia de los segundos, que carecen de esta (Fig. 3.1) (Dupraz et al., 2009). De esta manera, los estromatolitos se encuentran formados por capas de sedimentos y minerales formados por la acción bacteriana que es capaz de inducir la precipitación (Solari et al., 2010).

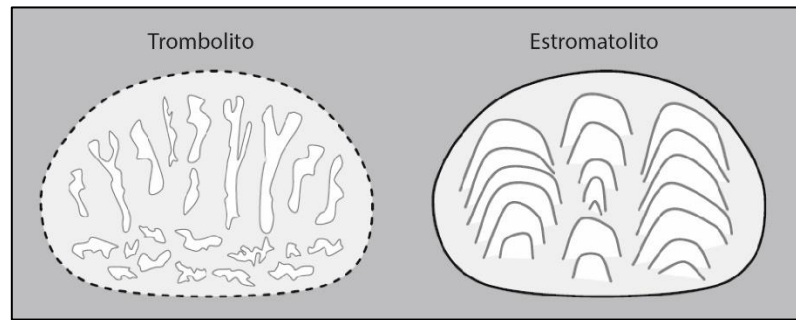


Figura 3.1 Macrofábrica de microbialitos. Modificado de Riding (2011).

Los estromatolitos son considerados como una de las primeras evidencias de vida en la superficie terrestre, cuyo registro más antiguo es de hace 3,5 billones de años (Caumartin et al., 2023). Por lo tanto, el estudio de microbialitos modernos es de real importancia para poder establecer una analogía con los ejemplares fósiles, permitiendo entender el comportamiento de estos ante cambios en el ambiente, tal y como ocurre en la actualidad con el cambio climático (Foster et al., 2019).

3.1.1. Distribución mundial

En EE. UU., hay ejemplares de microbialitos modernos en cuerpos de agua continental de Yellowstone (Bosak et al., 2012) y en lago Pirámide, dentro de aguas salinas (Arp et al., 1999). En México se han encontrado microbialitos en aguas continentales de Cuatro Ciénegas (Breitbart et al., 2009), Lago de Pátzcuaro (Bischoff et al., 2004), la laguna de Alchichica (Couradeau et al., 2011) y la laguna de Bacalar (Gischler et al., 2008). También han sido encontrados en Antártida, donde se caracterizan por presentar una estructura intacta debido a la menor actividad humana en

la zona, lo que evita la degradación. Se han encontrado ejemplares en Lago Untersee, Lago Vanda (Andersen et al., 2011) y Lago Joyce (Hawes et al., 2011).

En Europa se encuentran las Lagunas de Ruidera, en España (Santos et al., 2010), las que contienen estromatolitos en cuerpos de agua continental. En Turquía está Lago de Van (López-García et al., 2005), el que contiene los microbialitos más grandes registrados.

En Oceanía estas estructuras son más escasas. Sin embargo, están presentes en lagos hipersalinos como Satonda, Indonesia (Arp et al., 1999, 2003); la isla de Kiritimati en el Pacífico Central (Schneider et al., 2013) y en los lagos de la caldera de Niufo'ou, Tonga (Kazmierczak y Kempe, 2006). En Australia occidental están los ejemplares de Shark Bay, que han sido bastante estudiados (Allen et al., 2009), Lago Thetis (Grey et al., 1990) y Lago Clifton (Warden et al., 2016).

En Sudamérica se han encontrado estromatolitos en Brasil, específicamente en Lago Vermelha (Vasconcelos et al., 2006). Mientras que en Argentina han sido localizados estromatolitos en las altas altitudes de los Andes, como en Laguna Socompa (Farías et al., 2013), Laguna Diamante (Sancho-Tomás et al., 2020) y Laguna Negra (Boidi et al., 2020).

3.1.2. Microbialitos en Chile

Chile se caracteriza por ser un país con una gran diversidad de ambientes extremos, especialmente en el Norte y en la Patagonia (Solari, 2015). Por lo tanto, en los últimos años se ha investigado, explorado y comprendido de mejor manera el desarrollo de microbialitos en el país.

Así, han sido realizado trabajos en Laguna La Brava (Farías et al., 2014, 2017), Laguna Tebenquiche (Farías et al., 2014), Laguna Interna (Osman et al., 2021), Laguna Chaxa y Laguna La Punta (Vignale et al., 2021). Estas se caracterizan por ser lagunas hipersalinas con estromatolitos formados principalmente por aragonito, calcita e incluso yeso. Entre los filos dominantes de microorganismos se encuentran *Bacteroidetes* y *Proteobacteria*. Los filos que también tienen una abundancia significativa son *Cyanobacteria*, *Chloroflexi*, *Planctomycetes* y *Verrucomicrobia* (Vignale et al., 2021).

Hacia el Sur del país, se han realizado estudios en trombolitos de Lago Sarmiento (Osman et al., 2020; Solari et al., 2010) y estromatolitos de Laguna Amarga (Solari et al., 2010), ambos en la

Patagonia chilena. En este caso, Solari et al. (2010) propone que la salinidad es un factor determinante para el tipo de microbialito generado. A mayor salinidad se favorecería la formación de estromatolitos, como en Laguna Amarga, mientras que a un menor valor se favorece la formación de trombolitos.

En el Anexo 1 se encuentra detallada una comparación entre las principales lagunas estudiadas en trabajos anteriores en cuanto a características hidroquímicas, mineralógicas y microorganismos presentes. En los trabajos realizados en el Salar de Atacama se encuentran bastantes semejanzas. Una de ellas es que la mineralogía de los microbialitos consiste en minerales carbonatados, principalmente aragonito. En estos ambientes hipersalinos, uno de los principales procesos desencadenantes de esta precipitación es la acción de bacterias sulfato reductoras (BSR), como el caso de *Desulfovibrionales*.

3.1.3. Formación de microbialitos

Los microbialitos se forman principalmente a partir de la precipitación de carbonatos, como aragonito, calcita y dolomita, aunque también pueden ser de composición silíceo, fosfática, férrica y sulfatada (Riding, 2011). De acuerdo con Dupraz y Visscher (2005), la formación de estos minerales puede deberse a dos procesos: (i) como resultado de la actividad metabólica de las bacterias, siendo este un factor biótico y (ii) debido al estado de saturación de la solución, correspondiendo a un factor abiótico.

Los factores abióticos son necesarios para la formación de microbialitos y entre ellos se encuentran:

- Aguas duras $\geq 121 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$
- Cationes divalentes libres, principalmente Ca^{2+} y/o Mg^{2+}
- Elevada alcalinidad $\geq 121 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$
- $\text{pH} \geq 8$
- Aguas con aporte de luz
- Carbono inorgánico disuelto (DIC)

De acuerdo con el trabajo de Dupraz et al. (2009), hay dos tipos principales de mineralización relacionada a la acción de organismos: biológicamente controlada y biológicamente inducida. La primera mencionada es descrita como un proceso donde la actividad celular dirige los procesos de

nucleación, crecimiento y ubicación del mineral, para finalmente formar parte de un esqueleto externo o interno. Esto se encuentra ejemplificado en las conchas de organismos marinos formadas por carbonato de calcio y también en los dientes de apatito de algunos animales. Por lo tanto, en la mineralización biológicamente controlada, el mineral formado cumple una función fisiológica, que puede ser estructural, de protección e incluso alimentación (Cosmidis y Benzerara, 2022).

Por otra parte, la mineralización biológicamente inducida es definida como el resultado de la interacción entre la actividad biológica (factor biótico) y el ambiente (factor abiótico), siendo este proceso relacionado a la formación de microbialitos (Dupraz et al., 2009). De esta manera, los minerales precipitan como resultado de cambios químicos locales, como por ejemplo, transformaciones redox o cambios en el pH provocados por la actividad metabólica de los organismos (Cosmidis y Benzerara, 2022). Es decir, los responsables del aumento de la supersaturación de la solución son organismos vivos. Dupraz et al. (2009) introduce además el término de mineralización biológicamente influenciada, la cual corresponde a una mineralización pasiva que, a diferencia de la inducida, depende exclusivamente de los parámetros ambientales, no de la actividad biológica, por lo que no necesita de organismos vivos. En este proceso, las paredes celulares de los microbios o las estructuras orgánicas extracelulares como las EPS funcionan como superficies de nucleación donde comenzará a actuar la precipitación mineral (Cosmidis y Benzerara, 2022).

Tanto el proceso inducido como el influenciado pueden ocurrir de manera simultánea. En el contexto del presente trabajo, la precipitación de carbonato de calcio puede ocurrir como efecto de reacciones metabólicas, las que aumentan la alcalinidad y saturación de la solución con respecto a las fases carbonatadas. Esto correspondería al proceso biológicamente inducido. Al mismo tiempo, la matriz EPS actúa como lugar de nucleación, es decir, donde comenzará a acumularse el carbonato (Dupraz et al., 2009; Iniesto et al., 2021).

Uno de los procesos que se encuentra asociado a la precipitación de carbonatos está relacionado a la alcalinidad de los carbonatos y la disponibilidad de calcio libre (Dupraz et al., 2009). Esto está estrechamente relacionado con el índice de saturación (SI), cuya fórmula es la siguiente:

$$SI = \log \frac{IAP}{K_{sp}}$$

El IAP corresponde al producto de actividad iónica (por ejemplo, $[Ca^{2+}] \times [CO_3^{2-}]$), mientras que K_{sp} corresponde al producto de solubilidad del mineral correspondiente. Por bibliografía se conoce los K_{sp} del aragonito y la calcita a 25°C, siendo estos $10^{-6,19}$ y $10^{-6,37}$, respectivamente (Dupraz y Visscher, 2005). Una solución se encontrará supersaturada si $IAP > K_{sp}$. De acuerdo con Kempe y Kazmierczak (1994), cuando el SI $> 0,8$, el $CaCO_3$ precipitará. El aumento de alcalinidad de la solución es la que promueve la precipitación de carbonatos lo que Dupraz et al. (2009) denomina maquinaria alcalina. Esta puede ser controlada por factores extrínsecos, cuando el aumento de alcalinidad es debido a procesos fisicoquímicos como la evaporación del agua o la desgasificación de CO_2 , o factores intrínsecos, cuando es controlada por la actividad metabólica de las bacterias.

Los microbialitos están conformados por distintos grupos funcionales, los cuales juegan un rol fundamental debido a su actividad metabólica. Los principales se encuentran en la Tabla 3.1.

Los fotolitoautótrofos, especialmente las cianobacterias, presentan altas tasas de fotosíntesis, las que resultan en la producción de grandes cantidades de productos metabólicos, como son el carbono y el oxígeno. La fijación de CO_2 por medio de las cianobacterias ($CO_2 + H_2O \rightarrow CH_2O + O_2$), remueve este compuesto del ambiente, impidiendo que se forme ácido carbónico, por lo tanto, el sistema aumenta su pH, alcalinizando el sistema y desencadenando la precipitación de $CaCO_3$ (Visscher y Stolz, 2005). Esto está representado por la Ec. 1, la que indica que cuando el contenido de CO_2 aumenta, la reacción se verá desplazada hacia la derecha para poder recuperar el equilibrio químico, formándose los carbonatos.

De manera similar, los heterótrofos anaeróbicos y fotoautótrofos anoxigénicos, también producirán $CaCO_3$, de acuerdo con las ecuaciones 2 y 3. Por el contrario, los heterótrofos aeróbicos (Ec. 4), las bacterias sulfuro oxidadoras (Ec. 5) y los organismos fermentadores (Ec. 6), van a disminuir el SI, causando la disolución de carbonatos.

Así, la presencia de carbonato va a estar determinada por el balance entre precipitación y disolución, lo que se encuentra relacionado al ambiente y a las reacciones metabólicas. Por lo tanto, también está relacionado a un balance entre la fotosíntesis (F) y la respiración (R), donde si $F < R$, habrá precipitación, pero si $F > R$, habrá disolución (Pinckney y Reid, 1997 en Dupraz y Visscher, 2005).

Tabla 3.1 Fórmulas de actividades metabólicas de cada grupo de organismos principales en un microbialito (Dupraz y Visscher, 2005).

| Grupo funcional | Descripción | Reacción metabólica |
|---|---|--|
| Cianobacterias | Corresponden a fotolitoautótrofos. Obtienen energía de la luz y carbono de la fijación de CO ₂ (Dupraz et al., 2009). | $2HCO_3^- + Ca^{2+} \rightarrow CaCO_3 + CH_2O + O_2$ <p style="text-align: center;">Ecuación 1.</p> |
| Heterótrofos anaeróbicos | Incluyen a las bacterias reductoras de sulfatos (BSR), quienes consumen carbono orgánico con SO ₄ ²⁻ produciendo HS ⁻ , y a las bacterias metanógenas (Dupraz et al., 2009). | $2CH_2O + SO_4^{2-} + OH^- + Ca^{2+} \rightarrow CaCO_3 + CO_2 + 2H_2O + HS^-$ <p style="text-align: center;">Ecuación 2.</p> |
| Fotoautótrofos anoxigénicos | Incluyen a bacterias púrpuras y verdes. Usan HS ⁻ como donador de electrones para la fotosíntesis (Dupraz y Visscher, 2005). | $2HCO_3^- + Ca^{2+} + HS^- \rightarrow CaCO_3 + CH_2O + SO_4^{2-}$ <p style="text-align: center;">Ecuación 3.</p> |
| Heterótrofos aeróbicos | Obtienen energía a partir de la respiración, consumiendo O ₂ y carbono orgánico (Dupraz y Visscher, 2005). | $CH_2O + CaCO_3 + O_2 \rightarrow HCO_3^- + Ca^{2+}$ <p style="text-align: center;">Ecuación 4.</p> |
| Bacterias sulfuro oxidadoras (BSO) | (Dupraz et al., 2009). | $3HS^- + 4O_2 + CaCO_3 + HCO_3^- \rightarrow Ca^{2+} + 3SO_4^{2-} + 2CH_2O$ <p style="text-align: center;">Ecuación 5.</p> |
| Fermentadores | (Dupraz et al., 2009). | $3CH_2O + CaCO_3 + H_2O \rightarrow HCO_3^- + Ca^{2+} + C_2H_6O$ <p style="text-align: center;">Ecuación 6.</p> |

En ambientes marinos e hipersalinos, se encuentra que los heterótrofos anaeróbicos, donde dominan las BSR, cumplen un rol fundamental en el aumento de alcalinidad, favoreciendo la precipitación de CaCO_3 (Dupraz et al., 2004). Esto también explicaría el por qué los carbonatos son el componente principal de los microbialitos.

En cuanto a la mineralización biológicamente influenciada, los microorganismos presentan una superficie con carga negativa, la que funciona como sitio de nucleación para la precipitación mineral. Las sustancias exopoliméricas (EPS) son una matriz orgánica que cumple con distintas funciones, como proteger contra la desecación y radiación y mantener los nutrientes (Dupraz y Visscher, 2005). Las EPS pueden ser producidas por una gran cantidad de microorganismos, siendo en este caso los más importantes las cianobacterias y las bacterias heterótrofas. Esta matriz está conformada por grupos funcionales con carga negativa, los cuales son capaces de unir iones metálicos, como el Ca^{2+} y el Mg^{2+} , funcionando como lugares donde los minerales carbonatados pueden nuclearse y crecer. Así, cuando las EPS son degradadas por los microorganismos, los minerales carbonatados pueden precipitar (Dupraz et al., 2009).

Para que ocurra la precipitación de carbonatos, la capacidad de unión del ión de calcio a la matriz de EPS debe ser reducida. Esto es logrado a través de distintos procesos: (i) mineralización biológicamente inducida en la que las EPS son modificadas por los microbios, liberando HCO_3^- y Ca^{2+} , lo que aumenta el SI de la solución; (ii) mineralización influenciada por la supersaturación de los sitios de unión de cationes; (iii) la alteración diagenética tardía de las EPS, la que genera un proceso conocido como organomineralización (Dupraz y Visscher, 2005).

3.2. Presencia de pirita en microbialitos

La pirita es el sulfuro más común de la superficie de la Tierra, caracterizándose por ser termodinámicamente el más estable en condiciones anóxicas y a baja temperatura (Rickard, 2012). A lo largo de la historia geológica, su enterramiento fue el responsable de controlar los niveles de oxígeno en la atmósfera, así como la concentración de sulfatos en el agua de mar (Thiel et al., 2019). A pesar de que los sulfuros superficiales pueden tener diversos orígenes, como magmáticos, hidrotermales y volcánicos, el origen por medio de procesos sedimentarios domina sobre los demás (Rickard et al., 2017).

En ambientes sedimentarios modernos, los sulfuros biogénicos son producidos principalmente por bacterias reductoras de sulfatos (BSR), por lo que se propone que estos microorganismos pueden controlar la formación de pirita en microbialitos (Duverger et al., 2020; Konhauser, 2006). Sin embargo, en la actualidad aún no se conoce con claridad el rol que cumplen los microorganismos en este proceso. Los microorganismos reductores de sulfatos tienen un conjunto de enzimas que facilitan la reducción del S(6) presente en sulfatos a S(-2), que se encuentra en los sulfuros y por lo tanto, en la pirita. Este proceso se encuentra acoplado a la oxidación de carbono orgánico a CO₂ (Rickard et al., 2017).

En estudios de laboratorio, se han realizado cultivos con BSR replicando las condiciones del ambiente, sin embargo, en raras ocasiones se ha logrado obtener la formación de pirita, sino más bien se ha obtenido mackinawita (FeS) y greigita (Fe₃S₄), los que se proponen como minerales precursores del proceso de generación de pirita (Picard et al., 2018).

Las BSR durante el proceso de respiración producirían HS⁻, el que se uniría con el Fe²⁺ para formar una especie intermediaria correspondiente a FeS (Konhauser, 2006). Posteriormente durante un proceso de oxidación se formaría la pirita (Rickard y Luther, 1997).

4. METODOLOGÍA

El presente estudio se basa principalmente en un trabajo de laboratorio y gabinete, puesto que la recolección de muestras fue realizada con anterioridad en una campaña de terreno por el profesor patrocinante Jorge Osman. El trabajo de laboratorio fue llevado a cabo gracias a los equipos proporcionados por el Instituto de Geología Económica Aplicada (GEA) de la Universidad de Concepción, mientras que para la etapa de gabinete se usaron los softwares *PHREEQC* y *RStudio*.

4.1. Sitio de muestreo

Durante dicha campaña, el profesor patrocinante recolectó muestras de tapetes microbianos, estromatolitos, endoevaporitos y sedimentos, además fueron determinados los parámetros fisicoquímicos de las lagunas. Sumado a esto, fue realizado un análisis de aguas superficiales, obteniéndose las concentraciones de distintos componentes de las lagunas (Anexo 2). La toma de muestras se efectuó en un total de cuatro lagunas: Chaxa, Puilar, Barros Negros y Aguas de Quelana.

Los parámetros fisicoquímicos obtenidos se encuentran en la Tabla 4.1. Las diferencias de los valores de temperatura se deben a las distintas horas de medición. Este procedimiento debe realizarse alrededor del mediodía para obtener una temperatura $\sim 15^{\circ}\text{C}$. Además, se incluye el valor de salinidad calculado a partir de los valores de conductividad presentes en el Anexo 2.

Tabla 4.1 Parámetros fisicoquímicos de las lagunas a estudiar.

| Laguna | Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) | pH | Hora | Salinidad (g/L) |
|------------------|------------------------------------|------|-------|-----------------|
| Puilar | 18,4 | 8,55 | 16:57 | 16 |
| Chaxa | 7,7 | 7,93 | 9:00 | 56 |
| Barros Negros | 16,1 | 7,87 | 11:20 | 73,4 |
| Aguas de Quelana | 26 | 7,9 | 14:17 | 88,3 |

En total se recolectaron 18 muestras entre las cuatro lagunas, donde 10 corresponden a microbialitos y 8 a sedimentos. Los códigos para las lagunas son los siguientes: Chaxa (HA), Puilar (PL), Barros Negros (BRN) y Aguas de Quelana (QL). Las muestras que corresponden a sedimentos llevan una S antes del código. La Tabla 4.2 contiene la designación de las muestras

obtenidas para cada sitio de muestreo, mientras que la Fig. 4.1 muestra la ubicación para cada una de ellas.

Tabla 4.2 Códigos de las muestras.

| N° Muestra | Laguna | Coordenada Este | Coordenada Norte | Código Sedimento | Código Microbialito |
|-------------------|------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------------------|
| 1 | Chaxa | 585120,345 | 7419652,499 | SHA-1 | HA-1 |
| 2 | Chaxa | 584994,612 | 7419614,394 | SHA-2 | HA-2 |
| 3 | Chaxa | 584735,120 | 7419756,904 | SHA-3 | HA-3 |
| 4 | Barros Negros | 585819,458 | 7416194,357 | SBRN-1 | - |
| 5 | Barros Negros | 586078,006 | 7416083,992 | - | BRN-2 |
| 6 | Aguas de Quelana | 593136,407 | 7403914,080 | - | QL-1 |
| 7 | Aguas de Quelana | 592923,915 | 7408303,072 | SQL-2 | QL-2 |
| 8 | Aguas de Quelana | 592494,470 | 7411498,982 | SQL-3 | QL-3 |
| 9 | Puilar | 587560,392 | 7422399,842 | - | PL-1 |
| 10 | Puilar | 587634,261 | 7422372,417 | SPL-2 | PL-2 |
| 11 | Puilar | 587917,361 | 7422485,095 | SPL-3 | PL-3 |

4.2. Análisis químico de muestras

El análisis químico de muestras consiste en la determinación de metales mediante ICP-OES (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*), la cual es una técnica analítica que permite obtener la composición química del material a estudiar en términos cuantitativos cuando la muestra es disuelta.

En primer lugar, las muestras fueron sometidas a una serie de digestiones ácidas mediante el uso de horno microondas *Analytikjena* modelo *TOPwave*. Se usó una mezcla de 0,25 g de muestra con 8 ml de agua regia, 5 ml de HF y 2 ml de H₂O₂, la cual fue llevada al vaso de teflón de horno microondas, comenzando con el proceso de digestión. Una vez listo, se dejan enfriar los vasos llevándolos a un matraz aforado plástico de 100 ml con agua ultrapura y se procede con la lectura de los elementos por medio del equipo *ICP-OES Agilent Technologies modelo 5110*.

Para esto se introduce continuamente la muestra líquida al equipo, la cual va a ser nebulizada, formándose un aerosol que es transportado por argón a una antorcha del plasma. Es aquí donde

debido a las altas temperaturas generadas, los componentes son atomizados e ionizados generándose espectros de emisión atómicos característicos para cada metal. Estos espectros van a ser dispersados por la red de difracción llegando al detector el cual se encarga de medir las intensidades de las líneas. Posteriormente, esta información es procesada por el computador conectado. Finalmente, se consideran para este estudio los contenidos de 14 elementos que corresponden a: Al, As, Ca, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Si y P.

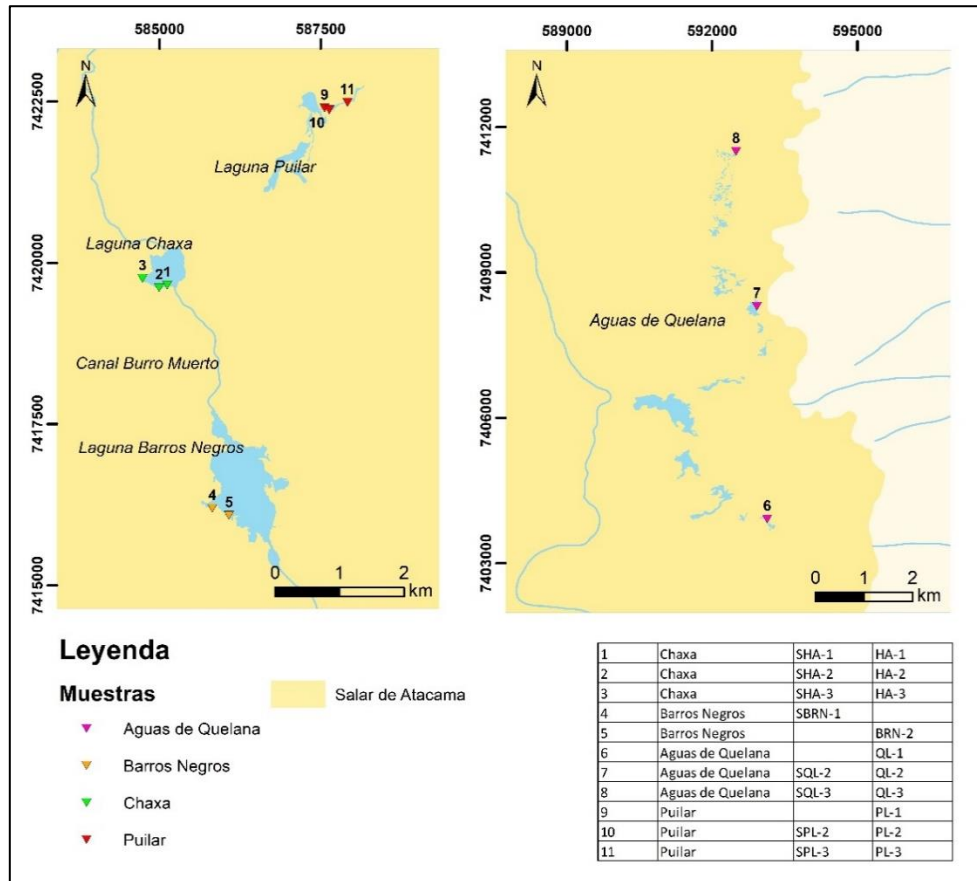


Figura 4.1 Mapa de ubicación de las muestras recolectadas. Elaboración propia.

4.3. Difracción de rayos X (DRX)

Las 18 muestras fueron analizadas mediante difracción de rayos X en un difractómetro de polvo modelo *AXS-D4 Endeavor, Bruker*. La metodología de análisis utilizada fue la convencional desarrollada en el laboratorio de rayos X del Instituto de Geología Económica Aplicada (GEA) para análisis de sólidos minerales y suelos. El software de identificación utilizado fue *DiffraC.Plus EVA - Bruker*. Las condiciones de operación del equipo se encuentran en la Tabla 4.3.

La difracción de rayos X corresponde a una técnica analítica no destructiva que permite identificar fases cristalinas de acuerdo con su estructura. En esta ocurre una interacción de un haz de rayos X con una longitud de onda específica con una sustancia cristalina. Un mineral corresponde a una red cristalina ordenada compuesta por planos reticulares que están espaciados regularmente, por lo tanto, es necesario utilizar la ley de Bragg (Ec. 7), la cual permite obtener para cada mineral, el valor de este espaciado. Estos valores son conocidos y se encuentran en una base de datos (Melgarejo et al., 2010).

$$\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

Ecuación 7.

Donde:

- λ : longitud de onda de los rayos X.
- θ : ángulo de reflexión de los rayos X

Tabla 4.3 Condiciones de operación del equipo *Diffrac.Plus EVA – Bruker* para DRX.

| Fuente de radiación | Filtro K_{β} | Rango de colección 2θ | Velocidad |
|---|--------------------|---------------------------------|------------------------------|
| Cu $K\alpha_1$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) | Níquel (Ni) | 10° - 90° | $2^{\circ} \text{ min}^{-1}$ |

4.4. Caracterización microscópica

En primera instancia, para poder caracterizar las fases minerales presentes en las muestras, se realizaron cortes transparentes los que fueron observados a través del microscopio binocular Nikon 271158 Japón.

Posteriormente, las muestras fueron analizadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) con el objetivo de identificar las fases minerales presentes. El uso de esta técnica permite la semicuantificación de composiciones químicas de los minerales, lo que el microscopio óptico no es capaz de revelar. La imagen generada es producto de la interacción de un haz de electrones que “barre” un área determinada sobre la superficie de la muestra. Esta interacción genera la emisión de electrones secundarios o retrodispersados y rayos X que son característicos de los elementos presentes en la muestra. Estos electrones van a ser captados por el equipo y van a ser convertidos

en distintos tonos dependiendo de su intensidad (Melgarejo et al., 2010). Con esta técnica se obtienen imágenes de los minerales y espectros de elementos. Esto va a permitir determinar la composición de los minerales y los elementos accesorios asociados a estos.

4.5. Análisis genómico

Se seccionó verticalmente aproximadamente 1 cm de cada microbialito utilizando un bisturí estéril. Se extrajo ADN genómico total a partir de 0,25 g de cada muestra utilizando el *Power Soil DNA Isolation Pro Kit (Qiagen Laboratories, Inc.)*. Se realizó secuenciación por *Illumina paired-end* según el protocolo utilizado por el Centro de Genómica y Bioinformática de la Facultad de Ciencias de la Universidad Mayor, Chile. Las secuencias recibidas se procesaron mediante herramientas bioinformáticas y se asignó la taxonomía correspondiente para cada una de las muestras.

4.6. Análisis estadístico

Para poder determinar relaciones de microorganismos con minerales y elementos, especialmente la pirita, se realiza un análisis estadístico. Para esto se utilizó *RStudio*, un software gratuito que permite ejecutar análisis estadísticos y realizar gráficas a partir del lenguaje de programación R (R Core Team, 2023).

Para esto fue utilizada una base de datos donde para cada muestra se especifican los valores semicuantitativos obtenidos por SEM para los minerales encontrados, composición química de las muestras obtenida mediante ICP-OES y el porcentaje de filos microbianos obtenidos mediante el análisis genómico.

Para encontrar similitudes entre las variables se realizó una matriz de correlaciones con el uso de la librería *corrplot*. Esta va a mostrar los elementos de la base de datos que tengan correlación positiva o negativa. En este caso, se utiliza en base al coeficiente de relación de Spearman, el que a diferencia del coeficiente de Pearson, identifica de mejor manera una relación estadística entre dos variables cuando la cantidad de muestras es pequeña, en este caso 18. El análisis de la correlación entre dos variables de la base de datos se hace mediante la obtención del valor p y el coeficiente rho, el cual es equivalente al coeficiente de Spearman. Si el valor p es menor a 0,05 (5%), significa que es una relación estadísticamente significativa y puede ser analizada (Molina Arias, 2017). Por otra parte, si el valor de rho es cercano a 1, la correlación es fuerte y positiva,

mientras que si es más cercano a -1, es fuerte y negativa. Los valores de rho próximos a 0 indican que no hay una correlación lineal (Ortega et al., 2009).

Un análisis de componentes principales (PCA) consiste en un método estadístico que simplifica la complejidad de un espacio muestral con muchas dimensiones, pero manteniendo la información representativa. Este busca encontrar los componentes principales no correlacionados entre sí, que agrupan las variables (Peres-Neto et al., 2005). Para esto se utilizaron las librerías *FactoExtra* y *FactoMineR*, los que permiten la visualización y realización de gráficos de los resultados.

Con toda esta información, se pretende obtener curvas que representen las relaciones entre las variables. Para esto se realiza un Modelo Aditivo Generalizado (GAM), mediante la librería *gam*. La razón de por qué no se utilizó una regresión lineal que permita obtener directamente una recta y su ecuación, es que la cantidad de muestras analizadas es baja y los puntos distintos de 0 también son pocos, haciendo que la recta obtenida no represente el comportamiento más correcto de las relaciones. Los gráficos obtenidos mediante *gam*, permiten conseguir una curva que consiste en la suma de funciones independientes entre las características, además del intervalo de confianza, el que es de un 68%. Sin embargo, un contra de este método es que no se logra obtener una ecuación de la curva resultante.

4.7. Modelo geoquímico

El modelo geoquímico aplicado se basa en la simulación de bloques que representen la interacción ocurrida entre agua-microbialito. Como las reacciones en este sistema ocurren a una temperatura baja (<100°C), es necesario tener en cuenta la cinética de los minerales. Este modelo se basa principalmente en los resultados obtenidos mediante los análisis descritos con anterioridad.

El software utilizado corresponde a *PHREEQC* en su versión 3.0 (Parkhurst y Appelo, 2013), el cual es un programa elaborado por *United States Geological Survey (USGS)* de carácter gratuito. Este utiliza el lenguaje de programación *C++* para elaborar una gran variedad de cálculos geoquímicos de soluciones acuosas. Así, a partir del ingreso de los parámetros químicos iniciales de una solución o sistema, es posible obtener las fases minerales que precipitan.

Notepad++ corresponde al software utilizado para construir el código necesario. En este es necesario especificar la base de datos con la que se va a trabajar, que en este caso corresponde a

Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL.dat), la cual contiene información de distintos elementos, incluyendo reacciones y ecuaciones acerca de la formación de minerales, de acuerdo a la base de datos de Wagman et al. (1982). También incluye los valores de las constantes de equilibrio a distintas temperaturas. Luego mediante el módulo SOLUTION se definen las soluciones presentes, ingresando los parámetros fisicoquímicos del sistema como pH, temperatura, pE (potencial rédox) y concentraciones de iones mayoritarios.

En este caso se va a modelar el comportamiento de la laguna Chaxa. Para esto se trabaja con 6 bloques. En primer lugar, el agua superficial de la laguna que se encuentra en contacto con gases atmosféricos, seguida por la columna de agua, donde los gases pueden entrar al sistema por difusión. Los cuatro bloques siguientes corresponden al agua de poros del microbialito, cuya composición va a ser igual a la de la laguna. Finalmente, el último bloque corresponde al fluido que circula por el núcleo del microbialito. Es aquí donde ocurre un flujo de gases en estado reducido, con predominancia de HS^- , el cual tiene un origen microbiano.

En el ingreso de datos se incluyen las fases minerales esperadas para cada sistema, lo que está definido en EQUILIBRIUM_PHASES, con esto se va a evaluar la precipitación y disolución de minerales. En el agua de la laguna se espera la precipitación de caolinita y goethita, ya que se está en presencia de oxígeno. Mientras que en el microbialito se espera la acumulación de aragonito, mackinawita, yeso y goethita. Además, se ingresan los sulfuros que probablemente precipitarán, como acantita (Ag_2S), alabandita (MnS), arsenopirita (FeAsS), millerita (NiS) y esfalerita (ZnS), sumado a hidróxido de cromo ($\text{Cr}(\text{OH})_3$). Estas fases emulan los componentes de la solución sólida con mackinawita (FeS), es decir, no se están formando como minerales puros.

En la modelación, se asumió que el sistema de agua de la laguna se encuentra en equilibrio con el CO_2 atmosférico (PCO_2 de 3.5) y O_2 , y se estimó una temperatura promedio de 25°C . Esta estimación se basa en que el contenido de sílice en el agua es el adecuado para la disolución de calcedonia a esta temperatura. El pE es calculado por el mismo programa en función del contenido de gases, la temperatura y el pH.

Consecuentemente, se trabaja con los módulos KINETICS y RATES para establecer las constantes de disolución del aragonito dentro de los bloques correspondientes al microbialito. Para esto se utilizan las constantes cinéticas presentes en la base de datos de Palandri y Kharaka (2004).

Finalmente, se elabora un modelo de transporte de una dimensión mediante el módulo TRANSPORT. Este permite simular el transporte en una dirección de solutos, agua, coloides y calor debido a procesos de dispersión, advección y difusión (Pankhurst y Apello, 2013). En este caso, solamente se trabajará con el proceso de difusión. Así, el oxígeno que existe en la superficie ingresa solamente hacia la profundidad del sistema por este proceso, disminuyendo progresivamente su concentración. En el modelo de transporte se debe tener en cuenta el flujo molar (J_A mol m⁻² s⁻¹), el cual puede ser expresado con la ecuación de Fick ($J_A = -D_{AB}\nabla C_A$). Donde D_{AB} (m² s⁻¹) corresponde al coeficiente de difusión de un componente A, a través de un componente B y ∇C_A representa el gradiente de concentración del componente A (mol m⁻³). Al ser un modelo de una dimensión, ∇C_A puede ser reducido a $\frac{dC_A}{dx}$, o a $C_A l^{-1}$, si la concentración de A es negligible en los poros. En este último caso, C_A es la concentración del componente en los sitios de disolución mineral, y l corresponde a la distancia de los poros. Por otra parte, D_{AB} depende de la temperatura y puede ser estimado para cada especie de la solución. En este caso, los coeficientes están especificados en la base de datos “LLNL.dat” (Novoselov et al., 2020).

Es necesario especificar las características del modelo de transporte, como la profundidad del agua y la longitud de los poros del microbialito. En este caso se trabajará con una medida ampliada, para evitar problemas de ejecución del *Notepad++*. El código utilizado con todos los módulos descritos se encuentra en el Anexo 3.

Sin embargo, se debe tener en cuenta que el modelo no es completamente representativo del sistema real y posee ciertas limitaciones. Esto debido a que a los seis bloques se les asignó una longitud de 1 metro, cuando en la realidad, la profundidad de la laguna es de unos 25 cm, y cada bloque del microbialito correspondería a unos 100 micrómetros máximo. Sumado a esto, las concentraciones ingresadas de los metales (Cr, Ni, Zn, Mn, As, Ag) son obtenidas de bibliografía y se desconocen sus valores reales.

La validez del modelo se basa en el valor obtenido de la fuerza iónica, el cual es calculado por el propio software y corresponde a la suma de las concentraciones de cada ión presente en el sistema,

multiplicado por su respectiva carga. Cuando la fuerza iónica arrojada por el programa es menor a 2, el modelo se adapta a la teoría de Debye-Hückel, lo que permite trabajar sin problema con la base de datos "LLNL.dat". Sin embargo, si los valores de la fuerza iónica presentan un valor mayor a 2, el modelo se adapta a la teoría de Pitzer, por lo que es necesario reemplazar la base de datos por "Pitzer.dat".

5. RESULTADOS

5.1. Caracterización de muestras

A través de SEM, se detectó principalmente la presencia de aragonito, calcita magnésica y yeso. El mineral más abundante en los tapetes microbianos, sedimentos y microbialitos resultó ser el aragonito. La calcita magnésica fue encontrada en menor proporción en tapetes microbianos. Por otra parte, el yeso fue el componente mayoritario del endoevaporito de Barros Negros (BRN-2).

Los análisis realizados mediante esta técnica proporcionaron una lista más extensa de minerales, algunos de los cuales estaban asociados a metales. Entre los principales minerales identificados se encontraban pirita, aragonito, yeso y óxidos de hierro. En el Anexo 4 se presenta una tabla que detalla todos los minerales puros y asociados a metales identificados en las muestras mediante SEM.

5.1.1. Muestras con pirita

Tanto en los análisis de DRX, microscopía óptica y microscopía SEM se identificó la presencia de pirita (FeS_2). Sin embargo, los dos primeros métodos mencionados no son capaces de detectar metales accesorios de manera cuantitativa, a diferencia del último. El análisis SEM permitió diferenciar entre pirita pura y aquella asociada a manganeso, zinc y arsénico, por lo que se trabajó en el análisis estadístico con estos datos (Tabla 5.1).

Las imágenes obtenidas exhibieron distintas morfologías del mineral. Por un lado, los cristales presentaban bordes angulosos, implicando un origen detrítico, siendo descartados de este análisis (Fig. 5.1 A). Por otra parte, los cristales con bordes más suaves y redondeados están asociados a un origen biológico (Fig. 5.1 B). Por lo tanto, se llevó a cabo una comparación de imágenes para poder discernir su procedencia. La Tabla 5.1 incluye únicamente las muestras en las que se encontró pirita con origen biológico.

En relación con las morfologías de origen biológico, se observó que la ocurrencia predominante de este sulfuro era de manera concéntrica dentro del aragonito, lo que pudo ser identificado mediante microscopía óptica (Fig. 5.2) y SEM (Fig. 5.3). Sin embargo, también se encontraron cristales framboidales aislados fuera del aragonito (Fig. 5.4).

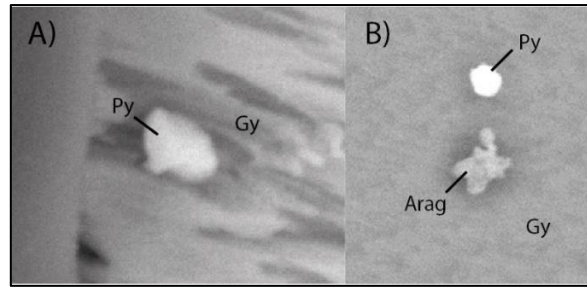


Figura 5.1 Imágenes obtenidas mediante microscopía SEM en muestra SBRN-1. A) Pirita detrítica, se observan sus bordes angulosos. B) Pirita con origen biológico, sus bordes son más redondeados. Se encuentra junto a aragonito (cristal de abajo). Py: pirita; Arag: aragonito; Gy: yeso.

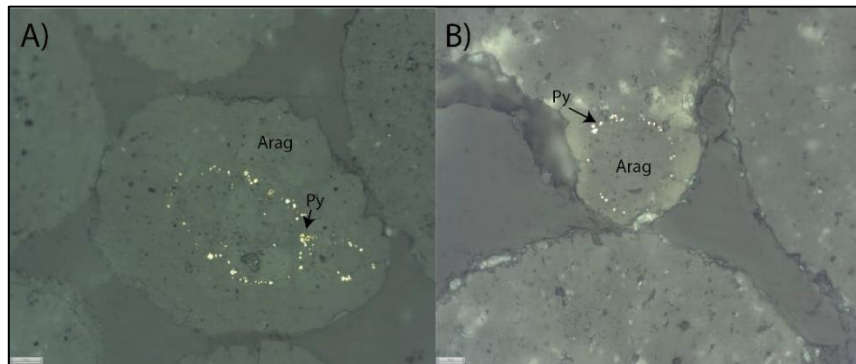


Figura 5.2 Cristales de pirita encontrados por microscopía óptica. Se observa alineación concéntrica dentro del aragonito. A) Muestra HA-2; B) Muestra SHA-1.

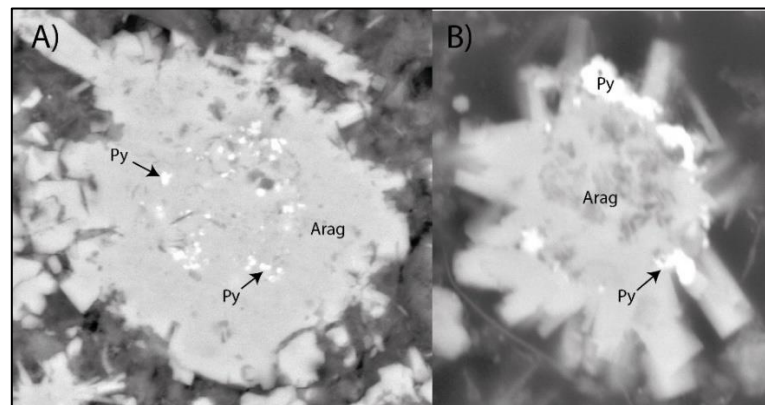


Figura 5.3 Cristales de pirita encontrados por microscopía SEM. Se observa que están dentro del aragonito dispuestos de manera concéntrica. Ambas fotografías corresponden a la muestra SBRN-2.

Las imágenes SEM obtenidas también evidenciaron la presencia de óxidos de hierro en las muestras (Fig. 5.5), específicamente FeOOH , el cual se encuentra dentro del aragonito. En las mismas muestras se encontró la presencia de pirita dispuesta de forma concéntrica con el carbonato.

Tabla 5.1 Tabla de muestras donde fue encontrada pirita. Las celdas naranjas indican que se encontró algún tipo de pirita en esa muestra.

| Muestra | Tipo | Pirita | Pirita+Mn | Pirita+Zn | Pirita+As |
|---------|-------------------|--------|-----------|-----------|-----------|
| QL-1 | Tapete microbiano | X | | | |
| QL-2 | Tapete microbiano | X | | | |
| QL-3 | Tapete microbiano | | | | |
| SQL-2 | Sedimento | | | | |
| SQL-3 | Sedimento | X | | | |
| BRN-2 | Endoevaporito | X | X | | |
| SBRN-1 | Sedimento | X | | | |
| HA-1 | Estromatolito | | X | | |
| HA-2 | Estromatolito | | X | X | X |
| HA-3 | Estromatolito | X | X | | |
| SHA-1 | Sedimento | X | | | |
| SHA-2 | Sedimento | X | X | | |
| SHA-3 | Sedimento | | X | X | |
| PL-1 | Tapete microbiano | | | | |
| PL-2 | Estromatolito | | | X | |
| PL-3 | Tapete microbiano | | | | |
| SPL-2 | Sedimento | | | | |
| SPL-3 | Sedimento | | | | |

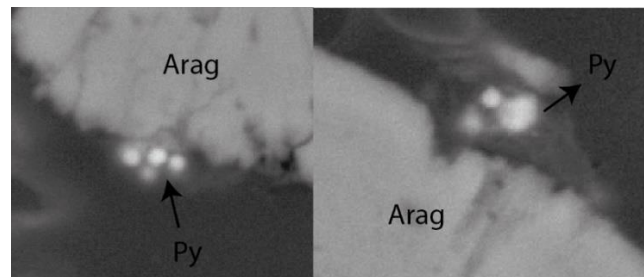


Figura 5.4 Piritas framboidales encontradas por microscopía SEM en la muestra SHA-1. Los cristales se encuentran por fuera del aragonito.

Esta metodología no proporciona valores cuantitativos absolutos, sino que simplemente indica la presencia o ausencia de ciertos minerales. Por ende, para poder obtener valores numéricos que permitan un análisis estadístico posterior, fue necesario aplicar un tratamiento a los datos que posibilitara obtener información semicuantitativa. Se calculó la proporción entre granos de pirita encontrados en la muestra con respecto a la cantidad máxima de granos en las muestras examinadas. De este modo, se definieron los valores relativos de pirita, pirita + manganeso, pirita + zinc y pirita + arsénico de la base de datos utilizada finalmente (Anexo 5). Esta base de datos

también incluye las proporciones de cada filo microbiano en las muestras, obtenidas mediante el análisis genómico.

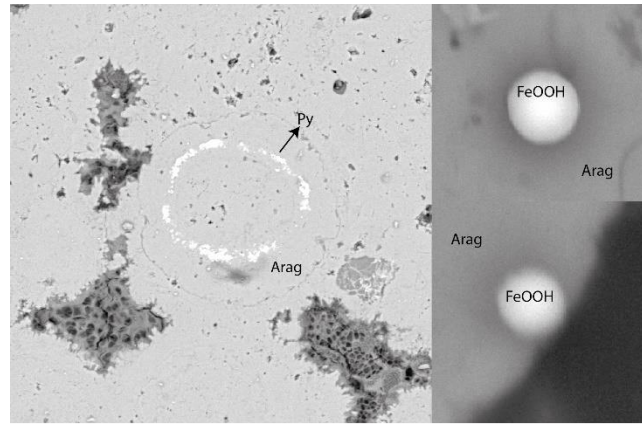


Figura 5.5 Imágenes SEM de muestra SHA-1. Se observa un anillo de pirita dentro del aragonito y la presencia de óxidos de hierro (III) también dentro del mismo. Py: pirita; Arag: Aragonito.

La composición química para cada una de las muestras, obtenida mediante ICP-OES, se encuentra en el Anexo 6. El elemento dominante es el Ca, con aportes significativos de P, Mg, Na y K. Cabe destacar, además, la presencia abundante del Fe en algunas de las muestras.

5.2. Análisis de datos

5.2.1. Análisis de datos para pirita

Inicialmente, se generó una matriz de correlación entre los minerales de pirita y los filamentos microbianos mediante el coeficiente de Spearman (Fig. 5.6). En esta representación, los círculos más grandes indican una correlación más fuerte, y viceversa. Por otro lado, los colores más cálidos cercanos al rojo representan una relación negativa, lo que significa que si uno de los componentes aumenta, el otro disminuirá. En este contexto, un aumento en la proporción de una bacteria estaría asociado con una disminución en la cantidad de mineral correspondiente. En contraste, los colores más fríos cercanos al azul indican una correlación positiva, reflejando que si una población microbiana aumenta, la proporción de un mineral también aumentará. Además, dentro de cada cuadrado de la matriz se encuentra especificado el coeficiente de Spearman correspondiente para cada correlación, el cual varía entre 1 y -1.

Para poder visualizar la información obtenida de manera complementaria y mejorar la comprensión de los resultados, se realizó un mapa de factores, el que corresponde a una de las principales

representaciones de un Análisis de Componentes Principales (PCA) (Fig. 5.7). En este, cada variable se representa como un vector en el espacio. Además se incluye el gráfico de correlación de muestras (Fig. 5.8).

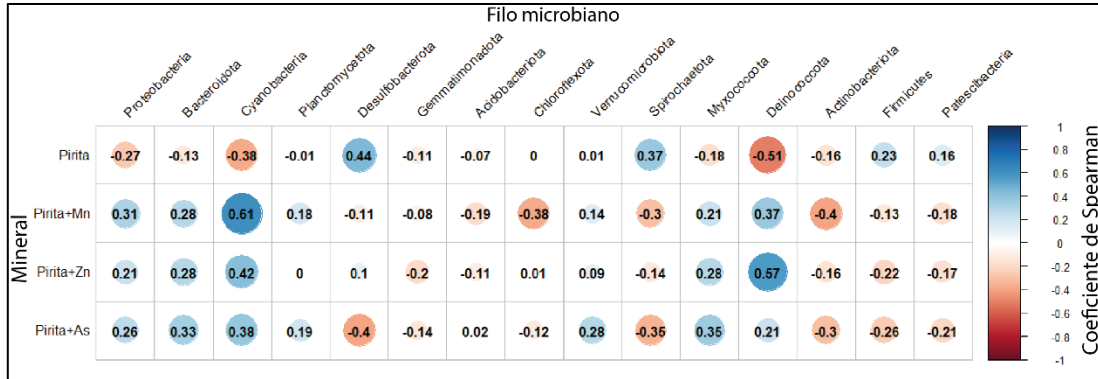


Figura 5.6 Matriz de correlación entre pirita y filos microbianos mediante el coeficiente de Spearman.

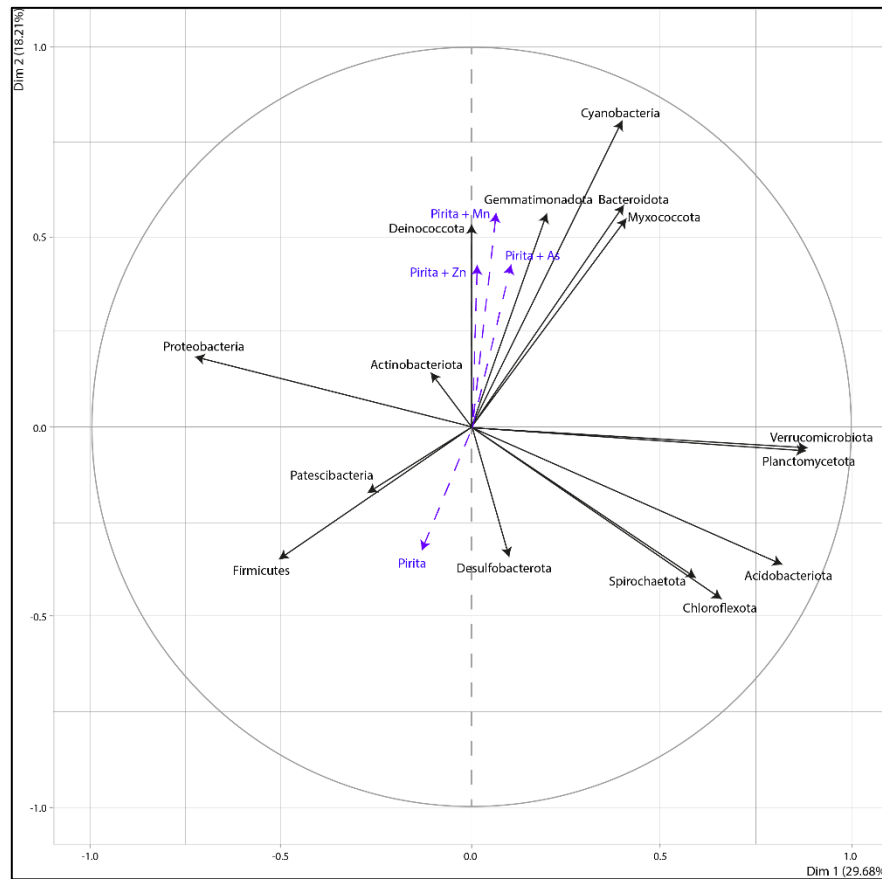


Figura 5.7 Mapa de factores entre minerales (en color azul) y filos microbianos (en color negro).

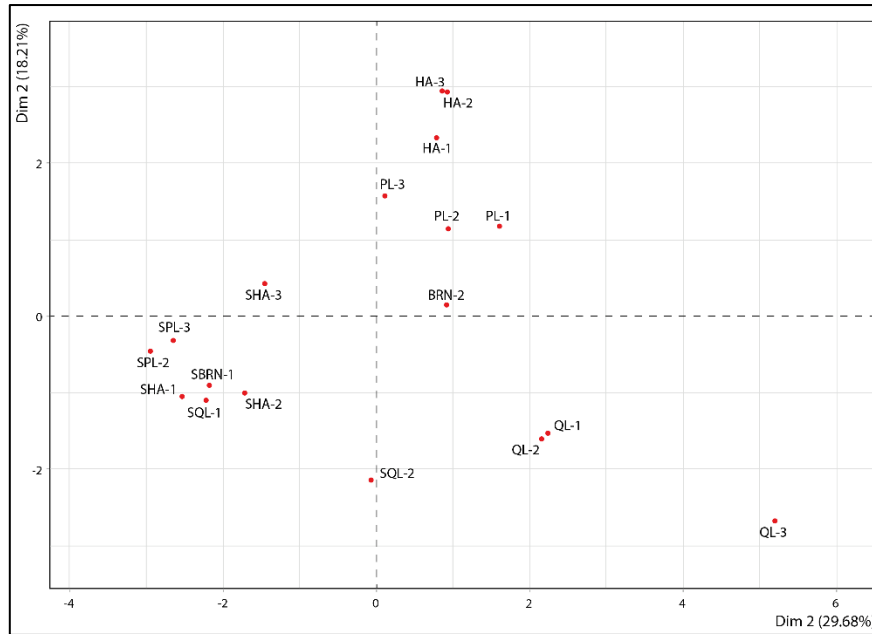


Figura 5.8 Gráfico de correlación de muestras.

Si bien estos resultados proporcionan información crucial, es esencial tener en cuenta que las representaciones gráficas podrían no estar reflejando correlaciones verdaderas entre las variables. Por lo tanto, para complementar los datos, se calcularon los valores p y ρ (coeficiente de Spearman) para cada relación filo microbiano – mineral, mediante *RStudio* (Anexo 7). En la Tabla 5.2 solo se incluyen los fillos en los que se detectaron correlaciones significativas en la matriz y el círculo. Según lo obtenido en la Tabla 5.2, se identificaron 9 correlaciones fuertes, con un coeficiente de Spearman superior a 0,35 para correlaciones positivas y menor a -0,35 para correlaciones negativas. Sin embargo, algunas de estas serán excluidas del análisis dado que el valor p es menor a 0,05 (5%), lo que las hace estadísticamente no significativas. Sin embargo, para efectos de este estudio se considerarán valores $p < 0,10$ (10%). De esta manera se evitará pasar por alto relaciones que puedan ser cruciales para análisis posteriores. Con la información de la matriz de correlación, el mapa de factores y los coeficientes de Spearman, se determinaron correlaciones significativas detalladas en los párrafos siguientes.

En la Fig. 5.7 se observa una correlación positiva entre piritita y *Desulfobacterota*, la que también se puede apreciar en la matriz de correlación (Fig. 5.6). Los valores ρ y p son 0,44 y 0,07 respectivamente, lo que indica que es una relación verdadera.

Por otra parte, en el mapa de factores (Fig. 5.7) se identifica una agrupación de variables en el primer cuadrante, evidenciando una asociación entre las muestras de pirita con adición de metales (Zn, Mn y As) junto a los filos *Deinococcota*, *Gemmatimonadota*, *Cyanobacteria*, *Bacteroidota* y *Myxococcota*. Esto sobre todo en las muestras de microbialitos de Chaxa y Puilar (Fig. 5.8). Sin embargo, de acuerdo a los valores del coeficiente de Spearman y valores p, las únicas correlaciones positivas significativas son de *Cyanobacteria* con pirita asociada a manganeso ($\rho = 0,61$; valor p = 0,01) y pirita asociada a zinc ($\rho = 0,42$; valor p = 0,08), y *Deinococcota* con pirita asociada a zinc ($\rho = 0,57$; valor p = 0,01). El mapa de factores también evidencia que los filos mencionados anteriormente están ubicados en el cuadrante opuesto a la pirita pura. El único filo que se encontró en correlación negativa con este mineral corresponde a *Deinococcota* ($\rho = -0,51$; valor p = 0,03).

Tabla 5.2 Valores p y rho para cada correlación filo microbiano – mineral.

| Filo | Mineral | Valor rho (Coeficiente de Spearman) | Valor P |
|-------------------------|-----------|-------------------------------------|---------|
| <i>Cyanobacteria</i> | Pirita | -0,38 | 0,12 |
| | Pirita+Mn | 0,61 | 0,01 |
| | Pirita+Zn | 0,42 | 0,08 |
| | Pirita+As | 0,38 | 0,13 |
| <i>Desulfobacterota</i> | Pirita | 0,44 | 0,07 |
| | Pirita+Mn | -0,11 | 0,66 |
| | Pirita+Zn | 0,10 | 0,69 |
| | Pirita+As | -0,40 | 0,10 |
| <i>Deinococcota</i> | Pirita | -0,51 | 0,03 |
| | Pirita+Mn | 0,37 | 0,13 |
| | Pirita+Zn | 0,57 | 0,01 |
| | Pirita+As | 0,21 | 0,40 |

Las correlaciones significativas encontradas se representaron en un gráfico de proporción de filo microbiano vs proporción semicuantitativa del mineral para cada muestra según la laguna y el tipo (endoevaporito, sedimento, tapete microbiano y estromatolito) (Fig. 5.9). La base de datos utilizada se encuentra en el Anexo 5. El comportamiento de las relaciones se modeló a través de una curva obtenida mediante la metodología GAM implementada mediante *RStudio*.

En cuanto a *Cyanobacteria*, en la Fig. 5.9 A se aprecia la correlación positiva con pirita + Zn; no obstante, la curva resultante se generó a partir de solo 3 puntos distintos de 0, indicando que no es

una correlación suficientemente representativa. Esto también se confirma con su valor p ligeramente superior a 0,05 (valor $p = 0,08$). Por otro lado, la representación de *Cyanobacteria* y pirita + Mn sí es más representativa (Fig. 5.9 B), con un valor p bastante bajo (0,01). Además, la cantidad de puntos plotados es de 5, haciendo que la curva obtenida represente de mejor manera los datos, mostrando una tendencia positiva clara.

Los resultados del análisis con *Deinococcota* revelaron una correlación positiva con la pirita asociada a Zn (Fig. 5.9 C). No obstante, la representación no es completamente apropiada, ya que la recta se definió solo con 3 puntos, aunque el valor p es estadísticamente significativo (0,01). Contrariamente, el gráfico de *Deinococcota* vs pirita pura indicó una correlación negativa fuerte, es decir, la presencia de *Deinococcota*, se asocia con una disminución en la cantidad de pirita pura en el ambiente (Fig. 5.9 D).

Finalmente, en el análisis con *Desulfobacterota*, se encontró una correlación positiva con la presencia de pirita sin metales adicionados (Fig. 5.9 E). A pesar de que su valor p es mayor a 0,05, se consideró como correlación significativa debido a la cantidad de puntos a partir de los cuales se definió la curva, siendo de 8.

5.2.2. Análisis de datos del resto de minerales

Al igual que para la pirita, se realizó una matriz de correlación para el resto de los minerales presentes identificados mediante microscopía, con respecto a los filos microbianos, determinándose los valores de Spearman para cada relación (Anexo 8). Con esta figura se pudieron determinar las correlaciones más representativas.

En cuanto a los minerales más abundantes en las muestras, el aragonito presenta una alta correlación positiva con *Proteobacteria* ($\rho = 0,67$, $p < 0,01$). La calcita magnésica con *Gemmatimonadota* ($\rho = 0,48$, $p = 0,05$) y *Chloroflexota* ($\rho = 0,48$, $p = 0,04$). Por otra parte, el yeso está en alta correlación positiva con *Spirochaetota* ($\rho = 0,45$, $p = 0,06$). Otro mineral que está presente en las muestras es la halita, la que se encontró en correlación positiva con *Bacteroidota* ($\rho = 0,45$, $p = 0,06$), *Cyanobacteria* ($\rho = 0,62$, $p < 0,01$) y *Planctomycetota* ($\rho = 0,45$, $p = 0,06$). Los filos mencionados para el yeso y halita están en correlación negativa con los del aragonito.

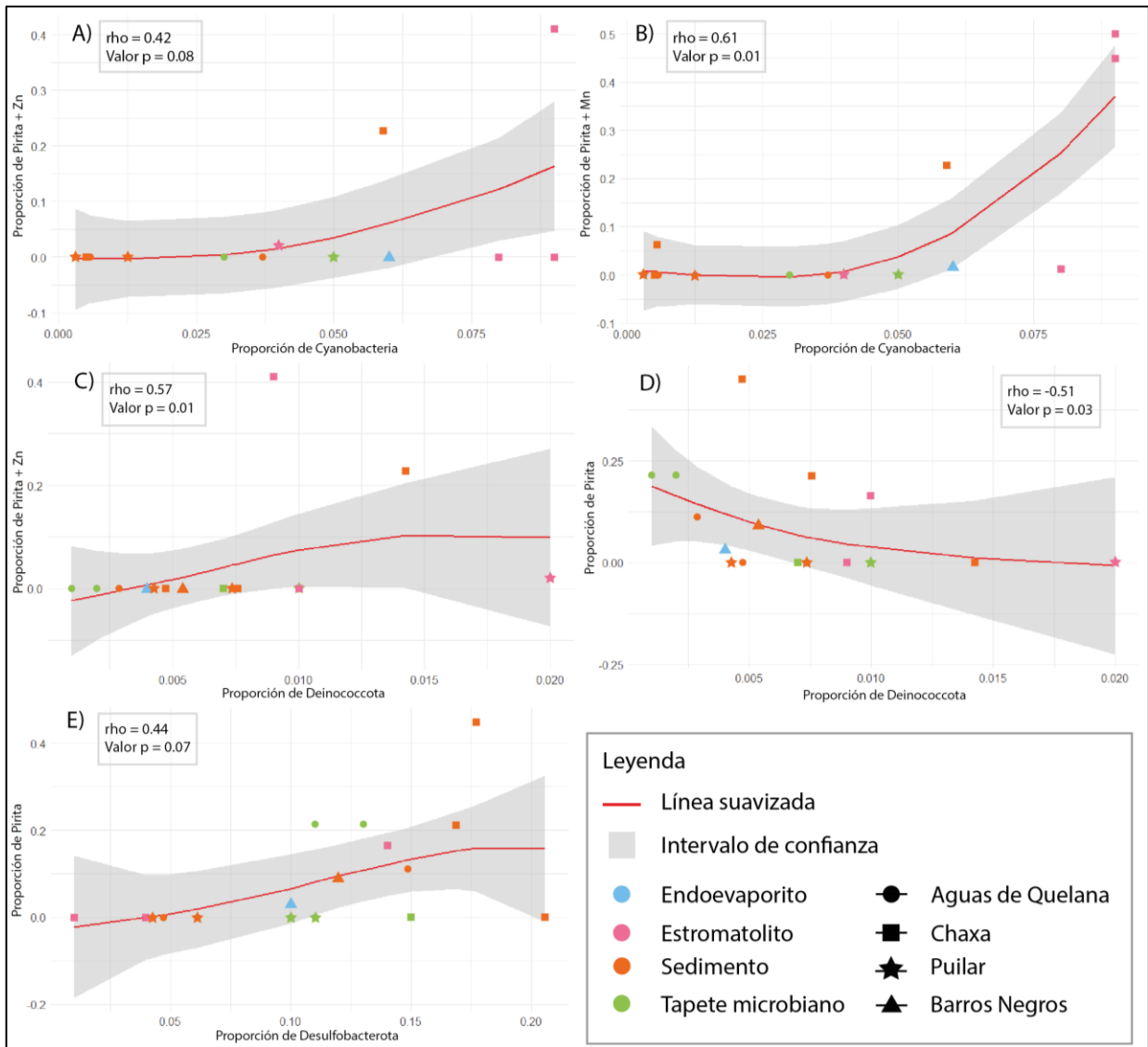


Figura 5.9 Modelos GAM para correlaciones significativas encontradas. A) *Cyanobacteria* – Pirita + Mn. B) *Cyanobacteria* – Pirita + Zn. C) *Deinococcota* – Pirita. D) *Deinococcota* – Pirita + Zn. E) *Desulfobacterota* – Pirita.

5.2.3. Análisis de otros grupos microbianos

Los resultados del análisis genómico indicaron abundancias de taxones microbianos de las muestras de microbialitos (Anexo 9). El análisis genómico también reveló la presencia de organismos pertenecientes a arqueas en microbialitos, cuyas proporciones se encuentran en el Anexo 10. Se realizó un análisis estadístico con estos datos, obteniendo las correlaciones más fuertes, cuyos valores del coeficiente de Spearman y valores p se encuentran en el Anexo 11.

Los miembros del grupo de las arqueas que están relacionadas positivamente con pirita pura son pertenecientes al filo *Thermoplasmatota*. Además, se evidenció una correlación negativa del mineral con el filo *Poseidonii*. En cuanto a la pirita asociada a metales, se encontró una correlación positiva de pirita con manganeso con *Halobacteria*, *Methanosarcinia* y *Archaeoglobi*. Por el contrario, está en correlación negativa con *Nanoarchaeia* y *Lokiarchaeia*. La única correlación fuerte encontrada de pirita asociada a zinc es con el filo *Methanomicrobia*.

6. DISCUSIÓN

6.1. Pirita

6.1.1. Formación de pirita y organismos asociados

El hierro en ambientes sedimentarios puede precipitar en diferentes formas de minerales sujeto a las condiciones ambientales. Por ejemplo, en condiciones con presencia de oxígeno pueden precipitar ferrihidrita ($\text{Fe}_5\text{O}_8\text{H} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$), lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$) y hematita (Fe_2O_3) (Cornell y Schwertmann, 2003 en Duverger et al. 2020). Por el contrario, en condiciones de euxinia, es decir, tanto anóxicas como en abundancia de azufre, es posible la formación de sulfuros como mackinawita (FeS), greigita (Fe_3S_4) o pirita (FeS_2). Mientras que en ambientes anóxicos ricos en fosfatos, se puede formar vivianita (Fe^{2+})₃(PO_4)₂·8 H_2O (Duverger et al., 2020).

En ambientes sedimentarios modernos, los sulfuros biogénicos son producidos principalmente por bacterias reductoras de sulfatos (BSR), por lo que se asocia que estos microorganismos podrían ser los controladores del proceso de formación de pirita (Duverger et al., 2020; Konhauser, 2006). Estas bacterias se encuentran principalmente en ambientes anóxicos, como sedimentos marinos o columnas de agua euxínicas estratificadas.

Los análisis genómicos revelaron la presencia de *Desulfobacterota* tanto en los sedimentos como en los microbialitos, destacándose como el filo más abundante después de *Proteobacteria* y *Bacteroidota* y formando parte de las BSR. Los microorganismos de este filo exhiben una preferencia por ambientes anóxicos y tienen la capacidad de sobrevivir en un amplio rango de salinidades, pH y temperatura (Murphy et al., 2021). Durante la reducción de sulfatos, pueden utilizar sulfato, sulfito, tiosulfato y azufre elemental como aceptor de electrones en el proceso de respiración (Muyzer y Stams, 2008). Los análisis de agua efectuados en las lagunas Puilar, Chaxa, Barros Negros y Aguas de Quelana indicaron que el sulfato está presente en cantidades significativas en todos los cuerpos de agua (Anexo 2), lo cual podría atribuirse a la redisolución de yeso procedente de evaporitas más antiguas de la zona (Alonso y Risacher, 1996).

En el análisis estadístico, se observó una correlación positiva entre *Desulfobacterota* y pirita pura sin adición de metales, sugiriendo que este filo podría desempeñar un papel crucial en la formación de este sulfuro (Fig. 5.9 E). Esto se debe a que la curva de correlación obtenida mediante el método

GAM comienza a ascender gradualmente desde 0, indicando que la aparición de *Desulfobacterota*, está relacionada con la posible presencia de pirita. Sin embargo, la relación se hace más evidente a partir del 10% de proporción de *Desulfobacterota*, especialmente en los sedimentos de las lagunas Chaxa y Aguas de Quelana, en los tapetes microbianos de Aguas de Quelana y en los estromatolitos de Chaxa. En estos casos, un aumento en la proporción de *Desulfobacterota* se correlaciona con un aumento en la proporción del sulfuro.

Una de las clases de *Desulfobacterota* identificadas en un análisis genómico más específico, corresponde a *Desulfovibrionia*, la cual ha sido objeto de estudio en diversas investigaciones y que fue identificada en las cuatro lagunas (Anexo 9). Rickard (1969) realizó cultivos con la especie *Desulfovibrio desulfuricans*, que pertenece a esta clase. Esta especie posee tolerancia a salinidades altas (120 g/L), y se desarrolla de manera óptima a un pH ideal de 7,2, con una temperatura ideal de 30°C. Esto sugiere que *Desulfovibrionia* podría tolerar las condiciones extremas de las lagunas hipersalinas del Salar de Atacama, caracterizadas por un pH que oscila entre los 7,9 y 8,55 (Tabla 4.1), y temperaturas que pueden alcanzar los 30°C, como se registró en Aguas de Quelana, con 26°C. Aunque las lagunas Puillar, Chaxa y Barros Negros presentaron temperaturas más bajas debido a la hora en que se tomaron las muestras, siguen siendo potenciales ambientes para el desarrollo de *Desulfovibrionia*.

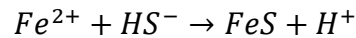
6.1.2. Procesos involucrados en la formación de pirita

La formación de pirita implica una serie de procesos intermedios complejos que se desencadenan por la reducción de sulfatos, generando sulfuro de hidrógeno (HS^-). De acuerdo a Muyzer y Stams (2008), las BSR pueden utilizar tanto hidrógeno molecular como compuestos orgánicos como acetato, lactato, formato, propionato, etanol, ácidos grasos de cadena larga, entre otros, como donadores de electrones en este proceso. Las ecuaciones que describen algunas de estas reacciones se presentan en la Tabla 6.1. La diversidad de reactivos disponibles implicaría que la reacción de reducción en este sistema no es única, sino que depende de los compuestos presentes, los que son generados por los metabolismos de otros microorganismos, especialmente *Cyanobacteria* (Madigan et al., 2019).

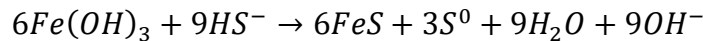
Tabla 6.1 Reacciones asociadas a la reducción de sulfatos.

| | |
|---|---|
| Reacción con hidrógeno molecular (Visscher et al., 2020) | $H_2 + SO_4^{2-} \rightarrow HS^- + OH^- + 3H_2O$ |
| Reacción con hidrógeno molecular (Madigan et al., 2019) | $4H_2 + SO_4^{2-} + H^+ \rightarrow HS^- + 4H_2O$ |
| Reacción con acetato (Visscher et al., 2020) | $C_2H_3O_2^- + SO_4^{2-} \rightarrow HS^- + 2HCO_3^-$ |
| Reacción con lactato (Visscher et al., 2020) | $2C_3H_5O_3^- + 3SO_4^{2-} \rightarrow 3HS^- + 6HCO_3^- + H^+$ |
| Reacción con lactato (Duverger et al., 2020) | $2C_3H_5O_3^- + SO_4^{2-} \rightarrow 2CH_3COO^- + 2HCO_3^- + HS^- + H^+$ |
| Reacción con formaldehído (Gomes et al., 2022) | $SO_4^{2-} + 2CH_2O \rightarrow HS^- + 2HCO_3^- + H^+$ |

En entornos sedimentarios, como señala Konhauser (2006), la formación de pirita podría implicar reacciones intermedias que generan intermediarios metaestables como mackinawita (FeS) o greigita (Fe₃S₄). Este proceso puede seguir dos caminos, ambos utilizando el HS⁻ producido en la reducción de sulfatos y ambos conduciendo a la formación de FeS. Por un lado, se encuentra la reacción de Fe²⁺ disuelto, producido durante la reducción biológica de Fe (III), con HS⁻ (Ec. 8). El segundo camino involucra la reacción de HS⁻ con algún hidróxido de hierro (III) (Ec. 9).



Ecuación 8.



Ecuación 9.

La gran disponibilidad de HS⁻ y Fe²⁺ en ambientes euxínicos lleva a la rápida nucleación de FeS en la columna de agua (Ec. 8). Sin embargo, el Fe²⁺ puede alcanzar concentraciones al nivel de milimolar solamente en ambientes ferruginosos modernos, que sean análogos al océano antiguo (Busigny et al., 2014). Dado que las lagunas del Salar de Atacama no están enriquecidas en Fe²⁺, esta vía podría no ser la principal en estos ambientes limitados en sus concentraciones de hierro.

En el estudio de Duverger et al. (2020), se trabajó con un cultivo de *Desulfovibrio desulfuricans*, perteneciente al filo *Desulfobacterota*, logrando la formación de pirita mediante la reducción de sulfato utilizando lactato como donador de electrones (Tabla 6.1) y mediante la reducción de fosfato de hierro (III). Sumado a esto, se realizó un análisis paralelo sin la presencia del compuesto férrico, sino que solamente con Fe^{2+} disuelto como fuente de hierro, lo que inhibió la formación de FeS_2 ya que el FeS ocupó las paredes celulares de las bacterias, evitando el proceso de reducción de sulfatos y la posterior formación de pirita. Esta información, sumado a que Rickard (1969) logró la formación de pirita a través de la sulfuración de goethita, sugiere que la presencia de compuestos de hierro férrico podría ser crucial en el proceso de formación de pirita, suministrando progresivamente las concentraciones de Fe^{2+} necesarias.

En las lagunas del Salar Atacama, la formación de pirita podría seguir un proceso similar al descrito en la Ec. 9. Como se mencionó anteriormente, en presencia de oxígeno y a este rango de pH (medianamente alcalino) y temperatura, el hierro puede precipitar como óxidos e hidróxidos de hierro (III) (Julien et al., 2014) (Fig. 6.1), los cuales podrían ser utilizados por este proceso.

El origen de estos minerales férricos podría atribuirse a la acción de bacterias asociadas al ciclo del Fe presentes en el sistema, las cuales generan formas reducidas solubles de hierro que difunden hacia la zona óxica del sedimento o de la columna de agua (Julien et al., 2014). Sin embargo, el análisis genómico no mostró una presencia significativa de este tipo de bacterias, por lo que esta no sería una opción viable para la generación de compuestos férricos en este estudio, ya que no se estaría generando el Fe^{2+} necesario. Esto fundamenta el por qué la Ec. 8 no es viable para este caso.

Los análisis por ICP-OES revelaron que los microbialitos poseen Fe en su estructura, el cual debido a las condiciones de pH y temperatura se encuentra disuelto en forma de Fe^{2+} en condiciones de anoxia (Fig. 6.1). Al estar en condiciones de pH neutro a alcalino, este Fe^{2+} ascenderá por los poros y al encontrarse con oxígeno, se oxidará abióticamente (Julien et al., 2014). Esto causaría la formación de óxidos de Fe (III) en las sustancias poliméricas extracelulares (EPS) producidas por las comunidades microbianas, especialmente *Cyanobacteria* (Sforna et al., 2017). Estos compuestos quedarían disponibles para interactuar con el HS^- formado mediante la reducción de sulfato (Hellige et al., 2012; Wan et al., 2014).

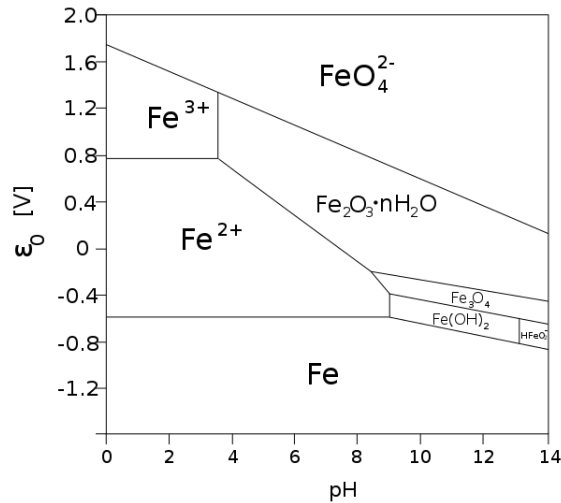
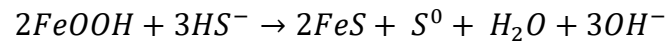


Figura 6.1 Diagrama de estabilidad del hierro.

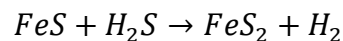
El análisis SEM identificó la presencia de goethita ($FeOOH$) dentro del aragonito. Esta información sugiere que este mineral podría ser la fuente de hierro (III) que interactúa con el HS^- para la formación de pirita, como se muestra en la Ec. 10. Según Madigan et al. (2019), el FeS formado puede ser amorfo o puede ser parte de minerales de grano extremadamente fino como mackinawita y greigita. El FeS es menos estable que la pirita, pero precipita mucho más rápido, formándose primero debido a su alta tasa de nucleación (Schoonen, 2004).



Ecuación 10.

Por lo tanto, la pirita podría no precipitar directamente a partir de una solución acuosa, sino que a partir de aguas saturadas con respecto a FeS , siendo la nucleación de este compuesto el primer intermediario en el proceso de formación de pirita (Morse y Rickard, 2004).

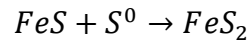
Para que el FeS se transforme en FeS_2 , se requiere de la presencia de un agente oxidante, ya que el sulfuro de hierro está conformado por átomos de Fe^{2+} y S^{2-} , mientras que la pirita tiene en su estructura S^{1-} (Duverger et al., 2020). En soluciones acuosas, el sulfuro de hidrógeno puede transformar el FeS en pirita a bajas temperaturas de acuerdo a la Ec. 11 (Rickard y Luther, 1997):



Ecuación 11.

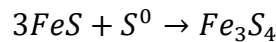
En esta ecuación, el azufre se oxida, pasando de S(-2) a S(-1). En la mayoría de los sedimentos anóxicos, el H₂S es la fuente de azufre disuelto más abundante debido a la continua reducción de sulfatos, volviendo esta reacción termodinámicamente estable (Schoonen, 2004). En este caso, las cantidades de sulfuro de hidrógeno disponibles en el sistema son altas, ya que inicialmente la cantidad de sulfato también lo es. Por lo tanto, esta podría ser la reacción con más tendencia a ocurrir.

Otro mecanismo de transformación de mackinawita a pirita está relacionado con la reducción de los compuestos de hierro (III) que liberaron S⁰ (Ec. 9 y 10), siendo este el agente oxidante. Esto se denomina como el camino de los polisulfuros, representado por la Ec. 12 (Berg et al., 2020).



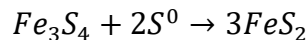
Ecuación 12.

También es posible que la formación de pirita a partir de la mackinawita no sea directa, sino que el siguiente intermediario no obligado sea la greigita. La Ec. 13 representa la evolución de este proceso (Konhauser, 2006).



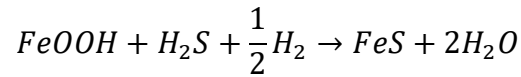
Ecuación 13.

Finalmente, se formaría pirita de acuerdo a la Ec. 14 (Duverger et al., 2020).



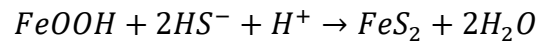
Ecuación 14.

A pesar de que las investigaciones sugieren un papel importante del S(0) en la formación de pirita, Rickard (2012) explica que este compuesto se encuentra en forma de S₈, el cual es altamente insoluble y debería precipitar en el sistema. Esto se ve en el trabajo de Lin et al. (2016), donde azufre elemental se encuentra entre framboides de pirita. Sin embargo, los análisis de microscopía realizados en este trabajo no mostraron la presencia de azufre sólido en el sistema. Por lo tanto, la Ec. 10 no describiría de manera adecuada la sulfuración de goethita para el sistema, ni tampoco las ecuaciones 12, 13 y 14 representarían correctamente los siguientes pasos para la formación de pirita. Con esta información y considerando la geoquímica del sistema, se formula la Ec. 15, correspondiendo a una reacción que representa de mejor manera la sulfuración de la goethita.



Ecuación 15.

Si a la Ec. 15 se acopla la Ec. 11 que implica la transformación de FeS a pirita, la reacción general del proceso estaría representada por la Ec. 16.



Ecuación 16.

Esto podría explicar la razón por la cual minerales como la greigita no fueron identificados. Rickard (2012) indica que las reinterpretaciones de las reacciones presentes en los primeros trabajos sobre la formación de pirita en ambientes sedimentarios, como el de Berner (1964), llevaron a los investigadores a suponer que antes de la formación de pirita, se producían una serie de intermediarios sólidos, sin embargo, no existe evidencia de ese proceso. De hecho, es altamente improbable desde el punto de vista químico, debido a la estructura química de estos minerales.

6.1.3. Comparación con otros casos

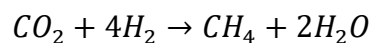
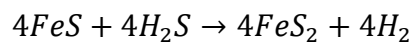
El lago hipersalino de Cayo Coco en Cuba y la laguna cratérica de Atexcac, en México, se caracterizan por poseer un pH elevado (>8). Los microbialitos encontradas en ambas zonas se componen principalmente de minerales como aragonito, calcita magnésica y dolomita. Además, se identificó la presencia de pirita, que presentaba principalmente dos tipos de morfologías: framboidal y micropirita euhedral (Marin-Carbone et al., 2022). Las piritas framboidales encontradas tenían tamaños entre 3 y 14 micrómetros y se encontraban en la superficie del microbialito. Por otro lado, las micropiritas tenían tamaños de alrededor de 3 micrómetros y estaban alineadas con la laminación del microbialito. De manera similar, en este estudio, las imágenes obtenidas mediante SEM (Fig. 5.4), mostraron la presencia de piritas framboidales por fuera del aragonito, en la superficie de este. Marine-Carbone et al. (2022) sugiere que esto es debido a una mezcla entre procesos de reducción/oxidación de sulfato/sulfuro en ambientes de elevado pH. Además, tanto imágenes ópticas como SEM demostraron la alineación concéntrica de micropiritas dentro del carbonato (Fig. 5.3), lo que Marin-Carbone et al. (2022) sugiere que es debido a la formación del sulfuro durante una etapa de litificación temprana debido al crecimiento del microbialito y a la acción de las BSR. Esto fue comprobado con un análisis de isótopos de S que arrojó valores livianos de $\delta^{34}S$, asociados a un origen microbiano. Esta información confirmaría

que la presencia de piritas framboidales y micropiritas alineadas con el aragonito en las muestras de este estudio sí estarían asociadas con un origen biológico potencialmente debido a la acción de *Desulfobacterota*.

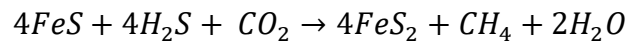
Similarmente, se ha encontrado pirita en los microbialitos del lago Big Pond, en Bahamas, la que se encuentra enriquecida en metales (Mn, Zn, As y Cu) y alineada con la laminación del microbialito (Sforna et al., 2017). Este cuerpo de agua corresponde a un lago hipersalino (80 – 240 g/L), con un pH medianamente alcalino (7,2 a 8,4) y una temperatura de unos 30°C en la estación húmeda y 50°C en la estación seca, condiciones similares a las lagunas de este estudio, cuyo pH ronda entre los 7,87 y 8,55. Este sulfuro también se asoció a la acción de las BSR presentes en las partes más profundas del microbialito.

Se sabe que la formación de pirita en ambientes sedimentarios tiene lugar en presencia de materia orgánica y microorganismos vivos, por lo que se ha revelado que organismos litótrofos son capaces de controlar la transformación de FeS y H₂S a pirita, mediante el acoplamiento con la formación de metano debido a la acción metabólica de arqueas (Thiel et al., 2019). Se trabajó con un medio provisto de FeS, H₂S, CO₂ y HCO₃⁻. Al realizar el experimento con un inhibidor de metanogénesis, se obtuvo que se inhibió tanto la formación de metano como de pirita, confirmando la necesidad de acoplamiento de ambos metabolismos. Los organismos correspondientes a la parte de metanogénesis son *Methanospirillum stamsii*, mientras que las BSR asociadas corresponden a *Desulfomicrobium baculatum* y *Desulfovibrio sulfodismutans*.

La reacción de formación de pirita y la de metanogénesis son correspondientemente las siguientes:



Lo que determina la siguiente reacción acoplada:



En el análisis estadístico se obtuvo una correlación positiva entre la arquea *Thermoplasmatota* con pirita pura, sin embargo, se desconoce un rol de este filo en la formación del sulfuro, sustentado en que no hay evidencia bibliográfica del proceso. Thiel et al. (2019) trabajó con *Methanospirillum*, perteneciente a la clase *Methanomicrobia*, la cual en este trabajo se encontró en correlación positiva

con la pirita asociada a manganeso. Además, se reveló la correlación positiva de la clase *Methanosarcina* con pirita asociada a manganeso. Por lo tanto, las arqueas no estarían relacionadas a la precipitación de pirita en sí. Debido a que las bacterias son el grupo dominante en las muestras, la acción de arqueas podría ser negligente en este estudio.

6.1.4. Cambios en las condiciones redox dentro de un microbialito

Los microbialitos en ambientes hipersalinos están formados por diversas comunidades microbianas, lo que está evidenciado en el análisis genómico, las cuales experimentan cambios significativos en las condiciones redox a lo largo del ciclo diario. Esto implica una alternancia entre estados óxicos y anóxicos (Lee et al., 2014).

La actividad constante de las BSR puede atribuirse a la presencia de cianobacterias en la superficie de los microbialitos. Estos microorganismos, mediante la fotosíntesis, producen carbono orgánico capaz de sostener las tasas metabólicas de las BSR (Sforna et al., 2017). Esto explicaría que las lagunas Puilar, Chaxa, Barros Negros y Aguas de Quelana presentan microbialitos cuya superficie está en condiciones con oxígeno, donde predomina *Cyanobacteria*. Durante la oscuridad de la noche, las cianobacterias respiran sus reservas de carbono almacenadas durante la fijación fotosintética oxigénica diurna, disminuyendo los niveles de oxígeno en el sistema y generando condiciones de anoxia (Lee et al., 2014). Esto conduce a la fermentación, originando compuestos orgánicos y H₂ en las capas superiores del microbialito (Burow et al., 2012), los que posteriormente son transformados por las BSR en profundidad (Bolhuis et al., 2014). Es en este entorno donde *Desulfobacterota* puede prosperar y, por lo tanto, propiciar la formación de pirita.

6.2. Pirita asociada a metales

En los análisis realizados, además de pirita pura, se encontró la asociación de metales con el mineral, donde las correlaciones más fuertes estaban vinculadas al manganeso y el zinc. Esto es concordante con el trabajo de Fleischer (1955), quien propone que ambos elementos usualmente están ligados a sulfuros. De hecho, la pirita puede ser un importante reservorio de metales traza como Hg, Cu, Ni, Co, Pb, Mn y Zn, lo que refleja la composición del fluido a partir del cual se formó (Huerta-Díaz y Morse, 1992; Picard et al., 2018).

Evidencias de pirita asociada a estos metales traza fueron encontradas por Huerta-Díaz et al. (2012) en la laguna hipersalina de Guerrero Negro en México y también por Sforza et al. (2017), en el Lago Big Pond en Bahamas. Este último con condiciones bastante semejantes a las del caso de estudio (Sección 6.1.3.). La tendencia encontrada en ambos trabajos fue que la pirita vinculada a metales se encontraba en profundidad. Esto, comparable con lo obtenido para las lagunas Puilar, Chaxa, Barros Negros y Aguas de Quelana, donde los anillos de pirita también están en el interior del aragonito (Fig. 5.2).

Si bien la metodología SEM no entrega valores cuantitativos exactos para poder estimar la cantidad de pirita con manganeso y con zinc, si fue posible determinar aproximadamente que la ocurrencia de esta era mucho más baja. Dentro del total de las 18 muestras, la pirita pura fue encontrada en 8 de estas, tanto en sedimentos como microbialitos, en todas las lagunas excepto Puilar. La pirita con manganeso fue encontrada en 6 de las muestras en Chaxa y Barros Negros. La pirita asociada a zinc fue identificada solo en 3 muestras, en las lagunas Chaxa y Puilar (Anexo 5). Además, se determinó que este sulfuro no formaba parte de la mineralogía principal del microbialito, sino que el aragonito. La baja abundancia de pirita probablemente se debe a que las lagunas del Salar de Atacama no poseen altas concentraciones de Fe disuelto en el agua, las que normalmente se encuentran por debajo de los 0,01 mg/L (Díaz, 2016). Esta característica está explicada por Huerta-Díaz et al. (2012), donde el sistema de la Laguna Guerrero Negro posee una baja disponibilidad de Fe reactivo, lo que limita la formación de sulfuros de hierro como FeS y pirita. En consecuencia, la asociación de pirita con Zn y Mn obtenida también es baja.

La captación de metales en el sistema ocurriría en la interfaz microbialito-agua cargada con metales. La parte superior de un microbialito se caracteriza por presentar una elevada actividad biológica debido a las comunidades microbianas que están alojadas, principalmente *Cyanobacteria* y *Deinococcota*. Los miembros del último filo mencionado presentan una gran tolerancia a la radiación UV, por lo que se encuentran cubriendo a las cianobacterias, lo que se ha evidenciado en Laguna La Brava, en el Salar de Atacama (Farías et al., 2014). Estos microorganismos son los principales encargados de producir sustancias poliméricas extracelulares (EPS) (Shukla y Subba Rao, 2017), las que corresponden a la matriz orgánica y que contienen grupos funcionales con carga negativa, por ejemplo carboxilos, fosfatos y grupos aminos (Dupraz et al., 2009). Cuando los metales disueltos en la columna de agua entran en contacto con la superficie del microbialito,

pueden unirse a las EPS por las diferencias de carga, o ser incorporados en materia orgánica a través de fotosíntesis u otros procesos metabólicos (Huerta-Díaz et al., 2012). De hecho, diversos metales como Zn y Mn comúnmente son encontrados en asociación con materia orgánica. Las EPS pueden adherir Fe y Mn como óxidos, los que también poseen carga y pueden adsorber otros cationes (Sforza et al., 2017). Sancho-Tomás et al. (2018) explica que en Laguna La Brava del Salar de Atacama, en condiciones levemente alcalinas (pH ~ 8), los óxidos de hierro poseen carga negativa, lo que hace que estén disponibles para la adsorción metales. De esta manera, en la superficie del microbialito ocurriría una distribución homogénea de metales, sugiriendo que la acumulación de cationes es un proceso pasivo, sin influencia biológica directa (Sforza et al., 2017). Esto correspondería al proceso de mineralización biológicamente influenciada, de acuerdo a Dupraz et al. (2009).

Es por esto que la relación de *Cyanobacteria* con pirita + Zn (Fig. 5.9 A) y pirita + Mn (Fig. 5.9 B), y la relación de *Deinococcota* + Zn (Fig. 5.9 C), no se debe a que los microorganismos directamente estén encargados de la acumulación de estos metales dentro de la pirita. Sino que la producción de las EPS por estos filos sería el verdadero encargado de la acumulación de cationes. Esto sostenido también en que las relaciones obtenidas mediante GAM fueron determinadas con pocos puntos distintos de cero. A pesar de esto, los resultados evidencian que este proceso ocurre sobre todo en Laguna Chaxa, la cual posee una mayor proporción de *Cyanobacteria* tanto en estromatolitos como en sedimentos, siendo la única laguna con muestras de pirita adicionada a metales (Mn, Zn, As). A excepción de Puillar, donde solo la muestra PL-2 contiene pirita + Zn.

Cuando el microbialito crece hacia arriba, ocurre el enterramiento y empieza una etapa de alteración diagenética temprana, llevada a cabo mediante procesos microbianos y fisicoquímicos. Es entonces cuando las capas donde se alojaban *Cyanobacteria* y *Deinococcota*, las EPS y la materia orgánica, las que se encontraban asociadas a los metales traza, comienzan a degradarse, debido a que el ambiente pasa a ser anóxico, y las bacterias heterótrofas anaerobias comienzan a desarrollar su metabolismo, por ejemplo, respiración, desnitrificación y reducción de sulfatos (Huerta-Díaz et al., 2012). Uno de los filos responsables de este proceso es *Bacteroidota* (Farías et al., 2017), el segundo filo con más abundancia de acuerdo al análisis genómico. Estos organismos son capaces de degradar polímeros como los que conforman las EPS debido a que poseen un conjunto de enzimas específicas para esa función (Fernández-Gómez et al., 2013). Como se explicó

anteriormente, es en esta zona donde se forma la pirita, debido a una alta tasa de consumo de O_2 a través de la oxidación de materia orgánica y la reducción de sulfatos.

La degradación va a liberar los cationes metálicos como compuestos solubles bajo el límite óxico/anóxico, los que posteriormente pueden coprecipitar como sulfuros metálicos con los sulfuros de hierro o pueden ser incorporados directamente en su estructura (Huerta-Díaz y Morse, 1992). Esto se ve evidenciado en la acumulación de piritas ricas en metales, lo que explica la acumulación de metales traza en profundidad. La formación de estos minerales ocurre en alineación a las capas de carbonatos formadas por el proceso de litificación (Huerta-Díaz et al., 2012).

6.2.1. Metales y su incorporación a la pirita

La presencia de metales en el Salar de Atacama puede atribuirse a distintas fuentes y su incorporación a la pirita está controlada por diversos mecanismos, los que dependen de factores como la carga y estabilidad que poseen en el sistema, así como las condiciones redox y de pH.

El manganeso en las aguas de las lagunas del Salar de Atacama puede deberse a tres causas según la DGA (2004): (i) lixiviación de rocas volcánicas de la cordillera, (ii) actividades mineras desarrolladas en el área, por ejemplo, la extracción de sales y (iii) aportes de aguas subterráneas. Estudios realizados en piritas framboidales sugieren que el manganeso puede acumularse en la pirita como un componente de una solución sólida con sulfuros de hierro. Esto debido a que el Mn^{2+} puede reemplazar directamente al Fe^{2+} (Zhou et al., 2022). Sin embargo, también puede formar sus propias fases de sulfuro en forma de MnS o MnS_2 , los que poseen una elevada solubilidad. Esto hace que el Mn^{2+} disuelto esté disponible e interactúe con el FeS por adsorción (Baya et al., 2022). También puede ocurrir que el Mn esté como fases de óxidos e hidróxidos de Mn (III) o Mn (IV), por ejemplo, MnO_2 (Zhou et al., 2022). Bajo condiciones de anoxia este manganeso puede ser disuelto, reducido a Mn^{2+} y posteriormente integrado a la pirita.

En el caso del zinc, se propone que puede concentrarse de manera similar al Mn como un componente de solución sólida, ya que posee la misma carga que el Mn^{2+} , pudiendo reemplazar directamente al Fe^{2+} (Davis et al., 1978). Otro mecanismo de incorporación del zinc a la pirita ocurre bajo condiciones de anoxia, donde hay una rápida precipitación del metal en forma de sulfuro (ZnS). Este es menos soluble que el FeS , por lo que el Fe^{2+} es el que entraría a reemplazar

al Zn^{2+} (Baya et al., 2022; Hu et al., 2018). Esto formaría intercrecimientos de esfalerita y pirita, lo que no fue observado en este caso, por lo que la solución sólida sería la opción más viable.

En el Norte de Chile, la contaminación de las aguas debido a arsénico puede deberse a un origen natural, asociado a rocas volcánicas, aguas termales y depósitos minerales, pero también puede ser debido a un origen antropogénico (Tapia et al., 2018). La región de Atacama es una de las áreas mineras más grandes del mundo, y la explotación de depósitos minerales libera arsénico (Lara et al., 2012). El As puede adsorberse a las EPS u óxidos de Fe en la superficie del microbialito, y bajo condiciones reductoras puede precipitar como arsenopirita o pirita arsenífera (Sancho-Tomás et al., 2018). El As liberado tiene dos formas de incluirse a la pirita como un componente de solución sólida (Wang et al., 2021). Por un lado, en condiciones oxidantes puede sustituir al sitio octaédrico del Fe como As^{3+} . En este caso, la fórmula de la pirita arsenífera formada sería $(Fe,As)S_2$. Sin embargo, esta sustitución deja vacancias que pueden acomodar cationes de gran tamaño, como el Au^+ . Por el contrario, en condiciones reductoras hay reemplazo de As^{1-} en los lugares tetraédricos del S, en forma de $Fe(As,S)_2$. Este último es el mecanismo más común de la incorporación de arsénico (Deditius et al., 2008; Parnell et al., 2018; Wang et al., 2021). A temperaturas bajas puede existir una reorganización del mineral, formando arsenopirita ($FeAsS$) (Wang et al., 2021).

6.3. Modelo propuesto de formación de pirita pura y asociada a metales

La Fig. 6.2 muestra la secuencia en el proceso de formación de pirita pura y pirita asociada a metales. Primero, los microorganismos se alojan en un sustrato orgánico, donde comienzan a producir una gran cantidad de EPS, para posteriormente, en condiciones con oxígeno, pH alcalino y altas concentraciones de Ca^{2+} disueltas en el agua, formar carbonato debido a la acción de *Proteobacteria* (Fig. 6.2 A). En la parte superior de la estructura se alojan comunidades microbianas activas, como lo son *Cyanobacteria* y *Deinococcota*, las cuales son capaces producir EPS, que funcionan como una especie de “membrana” que acumula los metales presentes en el agua en un estado oxidado.

Cuando el microbialito comienza a crecer, ya que la producción de aragonito por *Proteobacteria* está en constante aumento, organismos heterótrofos comienzan a realizar su metabolismo, degradando la materia orgánica y las EPS presentes en el sistema. En este caso, los

microorganismos pertenecientes a *Bacteroidota*, *Actinobacteria* y *Planctomycetes*, van a ser los principales encargados de este proceso (Couradeau et al., 2011). Esto va a causar la liberación de los metales adquiridos previamente, volviéndolos solubles. Por otra parte, las secciones inferiores del microbialito están en condiciones reducidas, por lo que pueden acumular Fe^{2+} , el cual fue encontrado en concentraciones importantes según el análisis ICP-OES. Este ión es capaz de difundir y ascender hacia arriba en la estructura, combinándose con el oxígeno que producen las cianobacterias dentro del microbialito y formando compuestos de hierro (III), como posiblemente, goethita (FeOOH) (Fig. 6.2 B). Todo esto a un pH alcalino. Esto demarcaría un límite entre Fe^{2+} y Fe^{3+} .

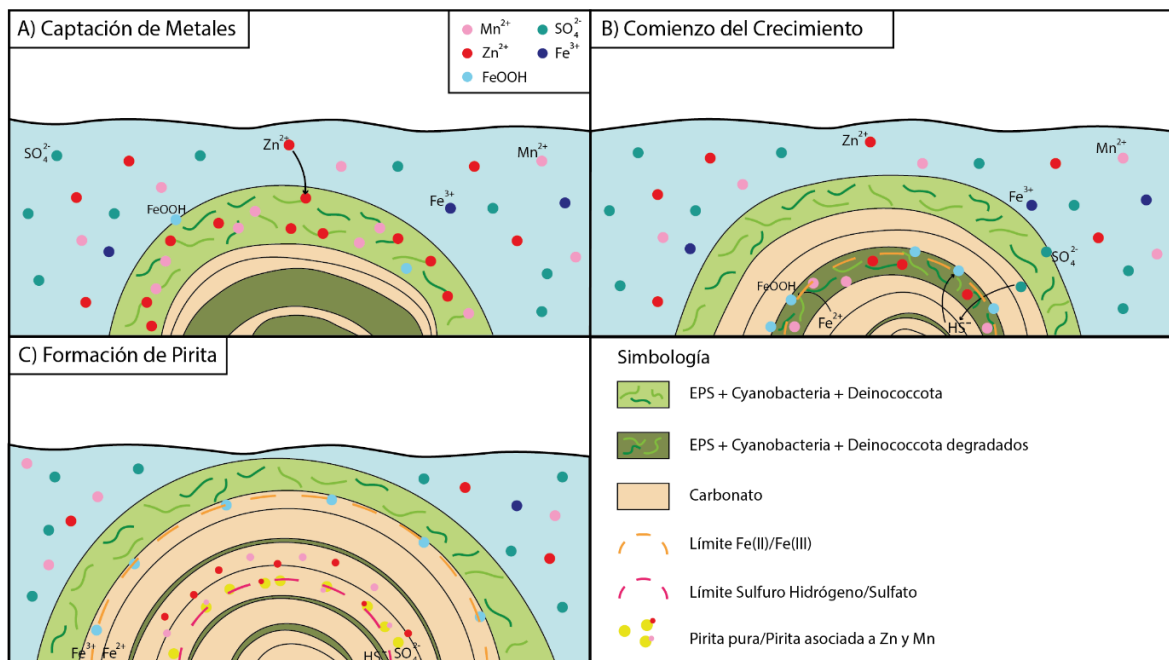


Figura 6.2 Secuencia para la formación de pirita. A) Alta actividad microbiana en la superficie, hay producción de EPS que permite unión de metales; B) Microbialito comienza a crecer, hay producción de FeOOH ; C) Formación de pirita por la unión de FeOOH a HS^- . Imagen no hecha a escala real.

El sulfato presente en concentraciones abundantes en el agua es capaz de ingresar por los poros del microbialito, donde en profundidad, las bacterias reductoras de sulfatos van a convertirlo en HS^- en la zona anóxica. Este ión puede ascender nuevamente por los poros, encontrándose con los óxidos de hierro (III) y permitiendo la formación de FeS , para luego formarse la pirita de acuerdo a los procesos mencionados previamente (Fig. 6.2 C). Por lo tanto, los anillos de pirita formados dentro del aragonito probablemente sean un indicador del límite entre sulfato/sulfuro de hidrógeno.

La Fig. 6.3 presenta de manera gráfica el modelo obtenido mediante PHREEQC para la laguna Chaxa, el que incluye la dinámica de los metales. Este modelo confirma la presencia de goethita en las capas más externas del microbialito (bloque 2), debido a que se está en un ambiente oxidante ($pe > 0$). En contraste, la mackinawita se encuentra en la capa más interna del microbialito, correspondiente al bloque 6, donde se registra un flujo de HS^- en un ambiente reductor ($pe < 0$). Es en esta capa donde los metales disueltos comienzan a precipitar con el FeS como componentes de la solución sólida (MeS). En este caso, la alabandita representa la fase para el Mn y la esfalerita para el Zn. Es importante señalar que el modelo no revela la presencia de arsenopirita en el sistema, posiblemente debido a que no incluye la acción de las EPS, las que podrían acumular el As necesario para formar pirita arsenífera o arsenopirita.

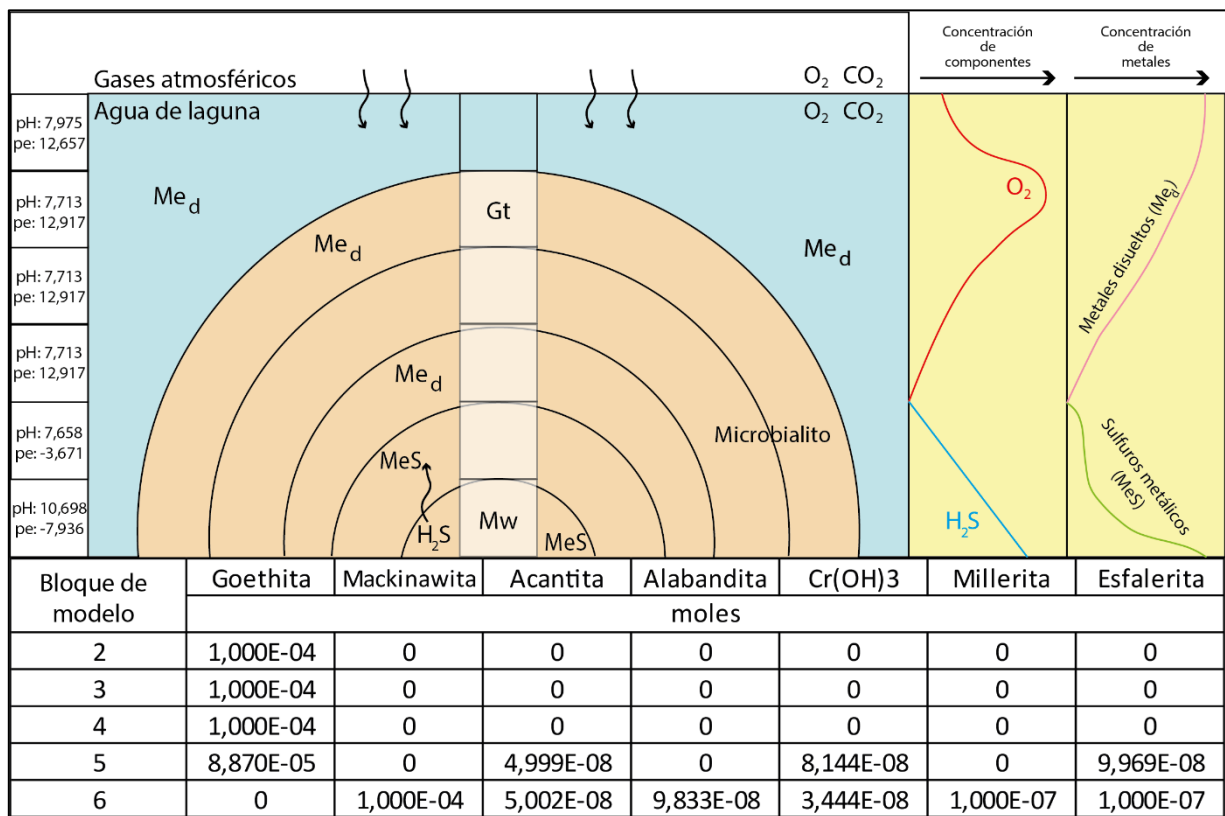


Figura 6.3 Representación gráfica del modelo obtenido mediante PHREEQC. La goethita (Gt) se encuentra en la superficie, mientras que la mackinawita (Mw), en profundidad con el HS^- . La concentración de metales sólidos aumenta con la profundidad.

6.4. Organismos no relacionados a la pirita

De acuerdo al mapa de factores (Fig. 5.7), los filos *Verrucomicrobiota*, *Planctomycetota*, *Chloroflexota*, *Spirochaetota* y *Acidobacteriota*, no están relacionados a procesos asociados a pirita pura, ni a pirita asociada a metales.

Verrucomicrobiota y *Planctomycetota* corresponden a heterótrofos anaeróbicos que están altamente relacionados al pertenecer a un superfilo denominado “PVC”. De acuerdo a la Fig. 5.8, ambos filos están correlacionados a QL-1, QL-2 y QL-3, que corresponden a tapetes microbianos de Aguas de Quelana, los que se encuentran altamente mineralizados debido a la presencia de aragonito, calcita magnésica y yeso. Por lo tanto, estos filos podrían estar relacionados a una gran mineralización, revelado previamente en un estudio en el Salar de Llamara en el desierto de Atacama por Rasuk et al. (2014). En este trabajo se analizó la microbiología presente en domos de yeso, identificando la presencia de *Verrucomicrobiota* y *Planctomycetota*. De acuerdo a la matriz de correlación (Anexo 8), ambos filos poseen correlación positiva con la halita. Estudios en las lagunas La Brava y Tebenquiche en el Salar de Atacama (Farías et al., 2014) revelaron que los tapetes microbianos estaban compuestos mayoritariamente por halita y tenían la presencia de ambos filos.

Chloroflexota corresponde a un filo microbiano de bacterias fototróficas anoxigénicas, las que están relacionadas con la “maquinaria alcalina” relacionada a la precipitación de carbonatos. Miembros pertenecientes al filo *Spirochaetota* también han sido reportados como organismos fotótrofos anoxigénicos, causando la precipitación carbonatos. Sin embargo, también podrían estar inhibiendo este proceso debido a una sobrecaptación de Ca^{2+} en las EPS (Visscher y Stolz, 2005). Esta sería la razón del porqué se encuentran en el cuadrante opuesto a *Proteobacteria*, quienes fueron identificados como los microorganismos responsables de la precipitación de aragonito. Ambos filos fueron reportados en la Laguna Interna en el Salar de Atacama por Osman et al. (2021) en estromatolitos compuestos en orden de abundancia por aragonito, halita, calcita magnésica y yeso. Esto explicaría la correlación observada entre ambos filos en el gráfico de correlación, cuyos vectores prácticamente coinciden.

Acidobacteriota es un filo microbiano de organismos fotosintéticos anoxigénicos capaces de producir EPS. Esto también podría estar influyendo en la inhibición de la precipitación de

carbonatos (Kielak et al., 2016; White et al., 2016). Por lo tanto, las bacterias productoras de EPS como *Chloroflexota*, *Spirochaetota* y *Acidobacteriota* son capaces de unir el Ca^{2+} disuelto en el agua, inhibiendo la precipitación de carbonato en el ambiente circundante (Dupraz et al., 2009).

Otro filo no relacionado con la formación de pirita pura corresponde a *Deinococcota*. La Fig. 5.9 D mostró que mientras aumenta la proporción del filo, la proporción del sulfuro tiende a disminuir, contrario a lo que sucede con *Desulfobacterota* (Fig. 5.9 E). Esta correlación negativa se aprecia fuertemente en tapetes y sedimentos, sobre todo en Chaxa y Aguas de Quelana. Uno de los trabajos en los que se analizaron correlaciones entre filos microbianos como *Deinococcota* y minerales como la pirita corresponde al de Mitzscherling et al. (2023). En este se encuentra la correlación positiva del sulfuro con el filo microbiano, al contrario de este caso, donde la correlación es negativa. En la bibliografía no hay evidencia de alguna correlación negativa de esta relación. Por lo tanto, harían falta más estudios biológicos para comprender el metabolismo de este microorganismo.

A pesar de esto, es posible que *Deinococcota* esté relacionado con algún proceso que degrade la pirita, por ejemplo, oxidándola. Esto debido a que en el trabajo de Sforza et al. (2017), se encontró la presencia de más de un anillo de pirita dentro del aragonito. Sin embargo, las imágenes obtenidas en este estudio revelaron la existencia de un solo anillo de pirita. Por lo tanto, microorganismos de este filo podrían ser los responsables de que a medida que el microbialito crece, la pirita no se sigue produciendo dentro del carbonato. No obstante, es importante señalar que en algunas de las muestras se evidenciaba la presencia de más de un conjunto de pirita alineado con la laminación del carbonato, como se ilustra en la Fig. 5.2 A, donde se observan dos de estos anillos. Ahora bien, según el proceso previamente descrito, la formación de un nuevo conjunto de pirita debería ser concéntrico al anterior. En este caso, los anillos ocurrieron individualmente, contiguos el uno al otro, en lugar de seguir una disposición concéntrica.

6.5. Perspectiva del trabajo

Con el propósito de continuar explorando en detalle la geomicrobiología del Salar de Atacama, sería relevante hacer estudios más a fondo de la mineralogía presente en las lagunas del salar, de manera de poder identificar fases intermediarias en la formación de pirita, como lo son la mackinawita y la greigita. Otros análisis complementarios, podrían ser incluir análisis de las

concentraciones de iones presentes en el agua (Fe, Mn, Zn, As), los que serían útiles para entender el funcionamiento del ciclo del hierro en el sistema y en este sentido, comprender de mejor manera la adición de metales. Un análisis metabólico de los microorganismos permitirá delimitar aún más las reacciones del sistema.

Es de gran importancia la ecología que poseen los microbialitos, quienes son capaces de captar CO₂ debido a mecanismos metabólicos, tales como la fotosíntesis oxigénica (Iniesto et al., 2021). En este sentido, es necesario potenciar el cuidado de los ambientes almacenadores de estas estructuras, ya que cuando se habla de cuidar los recursos de agua, no suelen ser tomados en consideración los ambientes salinos, como son las lagunas del Salar de Atacama (Saccò et al., 2021). Por lo tanto, el cambio climático y el déficit hídrico debido a actividades antrópicas, podrían afectar a las comunidades microbianas, debido a la alteración de los ciclos biogeoquímicos. Estos ambientes son capaces de almacenar comunidades de organismos extremófilos, los que están amenazados por factores naturales y antrópicos (Iniesto et al., 2021, 2022). Finalmente, es importante recalcar la importancia de los microorganismos en la cadena trófica del Salar de Atacama, ya que permiten la mantención de vegetación, aves migratorias y otras especies que son parte de la biodiversidad del ecosistema andino. Los microbialitos son estructuras escasas en el mundo, se han descrito como sumideros de CO₂ los que poseen especies resistentes a condiciones extremas. Nos permiten estudiar el pasado y potencialmente nos permitirán descubrir moléculas útiles para la vida futura.

7. CONCLUSIONES

Este trabajo proporciona un análisis experimental de la formación de pirita en los microbialitos de cuatro lagunas del Salar de Atacama, integrando la influencia de factores biogeoquímicos y microbiológicos. En las lagunas del salar, la presencia de pirita se encuentra en microbialitos y sedimentos, y se dispone concéntricamente entre capas de aragonito. Este trabajo reveló que:

1. Muestras de la laguna Chaxa permitieron poner en evidencia el proceso de formación del sulfuro, debido a que alberga tanto pirita pura como aquella asociada a metales. En contraste, muestras de la laguna Aguas de Quelana presentan únicamente pirita pura, lo que indicaría que sus aguas están menos cargadas en metales.
2. Las bacterias reductoras de sulfatos (*Desulfobacterota*) reveladas en este estudio fueron asociadas a la formación de pirita. Esto debido a su rol en la reducción de SO_4^{2-} a HS^- .
3. Los organismos pertenecientes a los filos *Deinococcota* y *Cyanobacteria* son productores de EPS, las cuales demostraron su capacidad de adsorción de metales como manganeso y zinc. Posteriormente, estos cationes pueden incorporarse en la estructura de la pirita principalmente por el reemplazo de Fe^{2+} .
4. En base al modelo expuesto en este trabajo, la formación de pirita en las muestras estudiadas puede ser descrita en tres etapas. Primero, hay una concentración pasiva de cationes metálicos por las EPS en la superficie del microbialito. Luego, cuando el microbialito crece, el Fe^{2+} alojado en las partes inferiores difunde hacia arriba, encontrándose con O_2 y formando goethita (FeOOH). Finalmente, ocurre una progresiva removilización y concentración de metales como sulfuros de hierro enriquecidos en metales, alineados con la laminación del tapete en la fase más temprana de diagénesis. Esto debido a la interacción entre la goethita y el HS^- producido por la reducción de sulfatos en el interior del microbialito en condiciones de anoxia.
5. La presencia de pirita en los microbialitos de las lagunas Puilar, Chaxa, Barros Negros y Aguas de Quelana podrían estar vinculadas a dos interfaces: la goethita estaría relacionada a una interfaz $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, mientras que la pirita lo estaría con una interfaz $\text{SO}_4^{2-}/\text{HS}^-$.

8. REFERENCIAS

- Allen, M. A., Goh, F., Burns, B. P., & Neilan, B. A. (2009). Bacterial, archaeal and eukaryotic diversity of smooth and pustular microbial mat communities in the hypersaline lagoon of Shark Bay. *Geobiology*, 7(1), 82–96. <https://doi.org/10.1111/j.1472-4669.2008.00187.x>
- Alonso, H., & Risacher, F. (1996). Geoquímica del Salar de Atacama, parte 1: Origen de los componentes y balance salino. *Revista Geológica de Chile*, 23(2), 113–122.
- Álvarez-Amado, F., Rosales, M., Godfrey, L., Poblete-González, C., Morgado, E., Espinoza, M., Hidalgo-Gajardo, A., Volosky, D., & Cortés-Aranda, J. (2022). The role of ignimbrites and fine sediments in the lithium distribution and isotopic fractionation in hyperarid environments: Insights from Li-isotopes in the Atacama Desert. *Journal of Geochemical Exploration*, 241, 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2022.107062>
- Andersen, D. T., Sumner, D. Y., Hawes, I., Webster-Brown, J., & McKay, C. P. (2011). Discovery of large conical stromatolites in Lake Untersee, Antarctica. *Geobiology*, 9(3), 280–293. <https://doi.org/10.1111/j.1472-4669.2011.00279.x>
- Aron, F., González, G., Veloso, E., & Cembrano, J. (2018). Architecture and style of compressive Neogene deformation in the eastern-southeastern border of the Salar de Atacama Basin (22°30'–24°15'S): A structural setting for the active volcanic arc of the Central Andes. *7th International Symposium on Andean Geodynamics*, 52–55.
- Arp, G., Reimer, A., & Reitner, J. (2003). Microbialite formation in seawater of increased alkalinity, Satonda Crater Lake, Indonesia. *Journal of Sedimentary Research*, 73(1), 105–127. <https://doi.org/10.1306/071002730105>
- Arp, G., Thiel, V., Reimer, A., Michaelis, W., & Reitner, J. (1999). Biofilm exopolymers control microbialite formation at thermal springs discharging into the alkaline Pyramid Lake, Nevada, USA. *Sedimentary Geology*, 126(1–4), 159–176. [https://doi.org/10.1016/S0037-0738\(99\)00038-X](https://doi.org/10.1016/S0037-0738(99)00038-X)
- Azua-Bustos, A., Urrejola, C., & Vicuña, R. (2012). Life at the dry edge: Microorganisms of the Atacama Desert. *FEBS Letters*, 586(18), 2939–2945. <https://doi.org/10.1016/j.febslet.2012.07.025>
- Baya, C., Le Pape, P., Baptiste, B., Menguy, N., Delbes, L., Morand, M., Rouelle, M., Aubry, E., Ona-Nguema, G., Noël, V., Juillot, F., & Morin, G. (2022). A methodological framework to study the behavior and kinetic influence of V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se and Mo during pyrite formation via the polysulfide pathway at ambient temperature. *Chemical Geology*, 613, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2022.121139>
- Berg, J. S., Duverger, A., Cordier, L., Laberty-Robert, C., Guyot, F., & Miot, J. (2020). Rapid pyritization in the presence of a sulfur/sulfate-reducing bacterial consortium. *Scientific Reports*, 10(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-020-64990-6>
- Berner, R. A. (1964). Iron Sulfides Formed from Aqueous Solution at Low Temperatures and Atmospheric Pressure. *The Journal of Geology*, 72(3), 293–306. <https://doi.org/10.1086/626987>

- Bischoff, J. L., Israde-Alcántara, I., Garduño-Monroy, V. H., & Shanks, W. C. (2004). The springs of Lake Pátzcuaro: Chemistry, salt-balance, and implications for the water balance of the lake. *Applied Geochemistry*, *19*(11), 1827–1835. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2004.04.003>
- Boidi, F. J., Mlewski, E. C., Gomez, F. J., & Gérard, E. (2020). Characterization of Microbialites and Microbial Mats of the Laguna Negra Hypersaline Lake (Puna of Catamarca, Argentina). En *Microbial Ecosystems in Central Andes Extreme Environments: Biofilms, Microbial Mats, Microbialites and Endoevaporites* (pp. 183–203). https://doi.org/10.1007/978-3-030-36192-1_13
- Bolhuis, H., Cretoiu, M. S., & Stal, L. J. (2014). Molecular ecology of microbial mats. *FEMS Microbiology Ecology*, *90*(2), 335–350. <https://doi.org/10.1111/1574-6941.12408>
- Bosak, T., Liang, B., Wu, T. D., Templer, S. P., Evans, A., Vali, H., Guerquin-Kern, J. L., Klepac-Ceraj, V., Sim, M. S., & Mui, J. (2012). Cyanobacterial diversity and activity in modern conical microbialites. *Geobiology*, *10*(5), 384–401. <https://doi.org/10.1111/j.1472-4669.2012.00334.x>
- Boschetti, T., Cortecchi, G., Barbieri, M., & Mussi, M. (2007). New and past geochemical data on fresh to brine waters of the Salar de Atacama and Andean Altiplano, northern Chile. *Geofluids*, *7*(1), 33–50. <https://doi.org/10.1111/j.1468-8123.2006.00159.x>
- Breitbart, M., Hoare, A., Nitti, A., Siefert, J., Haynes, M., Dinsdale, E., Edwards, R., Souza, V., Rohwer, F., & Hollander, D. (2009). Metagenomic and stable isotopic analyses of modern freshwater microbialites in Cuatro Ciénegas, Mexico. *Environmental Microbiology*, *11*(1), 16–34. <https://doi.org/10.1111/j.1462-2920.2008.01725.x>
- Burow, L. C., Woebken, D., Bebout, B. M., McMurdie, P. J., Singer, S. W., Pett-Ridge, J., Prufert-Bebout, L., Spormann, A. M., Weber, P. K., & Hoehler, T. M. (2012). Hydrogen production in photosynthetic microbial mats in the Elkhorn Slough estuary, Monterey Bay. *ISME Journal*, *6*(4), 863–874. <https://doi.org/10.1038/ismej.2011.142>
- Busigny, V., Planavsky, N. J., Jézéquel, D., Crowe, S., Louvat, P., Moureau, J., Viollier, E., & Lyons, T. W. (2014). Iron isotopes in an Archean ocean analogue. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *133*, 443–462. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.03.004>
- Caumartin, J., Benzerara, K., Havas, R., Thomazo, C., Lòpez-García, P., & Duprat, E. (2023). The chemical conditions necessary for the formation of microbialites. *Geochemical Perspectives Letters*, *25*, 30–35. <https://doi.org/10.7185/geochemlet.2311>
- Clarke, J. D. A. (2006). Antiquity of aridity in the Chilean Atacama Desert. *Geomorphology*, *73*(1–2), 101–114. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2005.06.008>
- Cosmidis, J., & Benzerara, K. (2022). Why do microbes make minerals? *Comptes Rendus - Geoscience*, *354*(1), 1–39. <https://doi.org/10.5802/CRGEOS.107>
- Couradeau, E., Benzerara, K., Moreira, D., Gérard, E., Kaźmierczak, J., Tavera, R., & Lòpez-García, P. (2011). Prokaryotic and eukaryotic community structure in field and cultured microbialites from the alkaline Lake Alchichica (Mexico). *PLoS ONE*, *6*(12). <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0028767>

- Davis, J. A., James, R. O., & Leckie, J. O. (1978). Surface ionization and complexation at the oxide/water interface: I. Computation of electrical double layer properties in simple electrolytes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 63(3), 480–499. [https://doi.org/10.1016/s0021-9797\(78\)80009-5](https://doi.org/10.1016/s0021-9797(78)80009-5)
- Deditius, A. P., Utsunomiya, S., Renock, D., Ewing, R. C., Ramana, C. V., Becker, U., & Kesler, S. E. (2008). A proposed new type of arsenian pyrite: Composition, nanostructure and geological significance. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(12), 2919–2933. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.03.014>
- Díaz, E. (2016). *Caracterización hidrogeoquímica de los flujos de agua subterránea que alimentan el sistema hídrico del sureste del Salar de Atacama, región de Antofagasta, Chile* [Tesis de Maestría en Recursos Hídricos]. Universidad Nacional de La Pampa.
- Dirección General de Aguas (DGA). (2004). *Diagnóstico y clasificación de los cursos y cuerpos de agua según objetivos de calidad, Cuenca Salar Atacama*. Repositorio Ministerio de Medio Ambiente (mma.gob.cl).
- Dorador, C., Fink, P., Hengst, M., Icaza, G., Villalobos, A. S., Vejar, D., Meneses, D., Zadjelovic, V., Burmann, L., Moelzner, J., & Harrod, C. (2018). Microbial community composition and trophic role along a marked salinity gradient in Laguna Puilar, Salar de Atacama, Chile. *Antonie van Leeuwenhoek*, 111(8), 1361–1374. <https://doi.org/10.1007/s10482-018-1091-z>
- Dunai, T. J., González López, G. A., & Juez-Larré, J. (2005). Oligocene-Miocene age of aridity in the Atacama Desert revealed by exposure dating of erosion-sensitive landforms. *Geology*, 33(4), 321–324. <https://doi.org/10.1130/G21184.1>
- Dupraz, C., Reid, R. P., Braissant, O., Decho, A. W., Norman, R. S., & Visscher, P. T. (2009). Processes of carbonate precipitation in modern microbial mats. *Earth-Science Reviews*, 96(3), 141–162. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2008.10.005>
- Dupraz, C., & Visscher, P. T. (2005). Microbial lithification in marine stromatolites and hypersaline mats. *Trends in Microbiology*, 13(9), 429–438. <https://doi.org/10.1016/j.tim.2005.07.008>
- 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(4), 745–765. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3091.2004.00649.x>
- Duverger, A., Berg, J. S., Busigny, V., Guyot, F., Bernard, S., & Miot, J. (2020). Mechanisms of Pyrite Formation Promoted by Sulfate-Reducing Bacteria in Pure Culture. *Frontiers in Earth Science*, 8, 1–15. <https://doi.org/10.3389/feart.2020.588310>
- Fang, Y., Chen, Z. Q., Kershaw, S., Yang, H., & Luo, M. (2017). Permian–Triassic boundary microbialites at Zuodeng Section, Guangxi Province, South China: Geobiology and palaeoceanographic implications. *Global and Planetary Change*, 152, 115–128. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2017.02.011>
- Farías, M. E. (2020). *Microbial Ecosystems in Central Andes Extreme Environments: Biofilms, Microbial Mats, Microbialites and Endoevaporites*. Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-36192-1>

- Fariás, M. E., Contreras, M., Rasuk, M. C., Kurth, D., Flores, M. R., Poiré, D. G., Novoa, F., & Visscher, P. T. (2014). Characterization of bacterial diversity associated with microbial mats, gypsum evaporites and carbonate microbialites in thalassic wetlands: Tebenquiche and La Brava, Salar de Atacama, Chile. *Extremophiles*, *18*(2), 311–329. <https://doi.org/10.1007/s00792-013-0617-6>
- Fariás, M. E., Rascovan, N., Toneatti, D. M., Albarracín, V. H., Flores, M. R., Poiré, D. G., Collavino, M. M., Aguilar, O. M., Vazquez, M. P., & Polerecky, L. (2013). The Discovery of Stromatolites Developing at 3570 m above Sea Level in a High-Altitude Volcanic Lake Socompa, Argentinean Andes. *PLoS ONE*, *8*(1). <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0053497>
- Fariás, M. E., Rasuk, M. C., Gallagher, K. L., Contreras, M., Kurth, D., Fernandez, A. B., Poiré, D., Novoa, F., & Visscher, P. T. (2017). Prokaryotic diversity and biogeochemical characteristics of benthic microbial ecosystems at La Brava, a hypersaline lake at Salar de Atacama, Chile. *PLoS ONE*, *12*(11). <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0186867>
- Fernández-Gómez, B., Richter, M., Schüller, M., Pinhassi, J., Acinas, S. G., González, J. M., & Pedrós-Alió, C. (2013). Ecology of marine bacteroidetes: A comparative genomics approach. *ISME Journal*, *7*(5), 1026–1037. <https://doi.org/10.1038/ismej.2012.169>
- Fleischer, M. (1955). Minor Elements in Some Sulfide Minerals. En A. Bateman (Ed.), *Economic Geology, Fiftieth Anniversary Volume: 1905-1955*. <https://doi.org/10.5382/av50.24>
- Foster, J. S., Reid, R. P., Visscher, P. T., & Dupraz, C. (2019). Editorial: Characterizing Modern Microbialites and the Geobiological Processes Underlying Their Formation. *Frontiers in Microbiology*, *10*, 1–2. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2019.02299>
- Gischler, E., Gibson, M. A., & Oschmann, W. (2008). Giant holocene freshwater microbialites, Laguna Bacalar, Quintana Roo, Mexico. *Sedimentology*, *55*(5), 1293–1309. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3091.2007.00946.x>
- Gomes, M. L., Klatt, J. M., Dick, G. J., Grim, S. L., Rico, K. I., Medina, M., Ziebis, W., Kinsman-Costello, L., Sheldon, N. D., & Fike, D. A. (2022). Sedimentary pyrite sulfur isotope compositions preserve signatures of the surface microbial mat environment in sediments underlying low-oxygen cyanobacterial mats. *Geobiology*, *20*(1), 60–78. <https://doi.org/10.1111/gbi.12466>
- Grey, K., Moore, L. S., Burne, R. V., Piersorp, B. K., & Bauld, J. (1990). Lake thetis, western australia: An example of saline lake sedimentation dominated by benthic microbial processes. *Marine and Freshwater Research*, *41*(2), 275–300. <https://doi.org/10.1071/MF9900275>
- Hawes, I., Sumner, D. Y., Andersen, D. T., & Mackey, T. J. (2011). Legacies of recent environmental change in the benthic communities of Lake Joyce, a perennially ice-covered Antarctic lake. *Geobiology*, *9*(5), 394–410. <https://doi.org/10.1111/j.1472-4669.2011.00289.x>
- Hellige, K., Pollok, K., Larese-Casanova, P., Behrends, T., & Peiffer, S. (2012). Pathways of ferrous iron mineral formation upon sulfidation of lepidocrocite surfaces. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *81*, 69–81. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.12.014>

- Hu, S. Y., Evans, K., Rempel, K., Guagliardo, P., Kilburn, M., Craw, D., Grice, K., & Dick, J. (2018). Sequestration of Zn into mixed pyrite-zinc sulfide framboids: A key to Zn cycling in the ocean? *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *241*, 95–107. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.08.039>
- Huerta-Diaz, M. A., Delgadillo-Hinojosa, F., Siqueiros-Valencia, A., Valdivieso-Ojeda, J., Reimer, J. J., & Segovia-Zavala, J. A. (2012). Millimeter-scale resolution of trace metal distributions in microbial mats from a hypersaline environment in Baja California, Mexico. *Geobiology*, *10*(6), 531–547. <https://doi.org/10.1111/gbi.12008>
- Huerta-Diaz, M. A., & Morse, J. W. (1992). Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *56*(7), 2681–2702.
- Iniesto, M., Moreira, D., Benzerara, K., Reboul, G., Bertolino, P., Tavera, R., & López-García, P. (2022). Planktonic microbial communities from microbialite-bearing lakes sampled along a salinity-alkalinity gradient. *Limnology and Oceanography*, *67*(12), 2718–2733. <https://doi.org/10.1002/lno.12233>
- Iniesto, M., Moreira, D., Reboul, G., Deschamps, P., Benzerara, K., Bertolino, P., Saghāi, A., Tavera, R., & López-García, P. (2021). Core microbial communities of lacustrine microbialites sampled along an alkalinity gradient. *Environmental Microbiology*, *23*(1), 51–68. <https://doi.org/10.1111/1462-2920.15252>
- Julien, C., Laurent, E., Legube, B., Thomassin, J. H., Mondamert, L., & Labanowski, J. (2014). Investigation on the iron-uptake by natural biofilms. *Water Research*, *50*, 212–2020. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.12.008>
- Kazmierczak, J., & Kempe, S. (2006). Genuine modern analogues of Precambrian stromatolites from caldera lakes of Niuafu'ou Island, Tonga. *Naturwissenschaften*, *93*(3), 119–126. <https://doi.org/10.1007/s00114-005-0066-x>
- Kempe, S., & Kazmierczak, J. (1994). The Role of Alkalinity in the Evolution of the Ocean Chemistry, Organization of Living systems and Biocalcification Processes. *Bulletin de Institut Oceanographique, Monaco*, *13*, 61–117.
- Kielak, A. M., Barreto, C. C., Kowalchuk, G. A., van Veen, J. A., & Kuramae, E. E. (2016). The ecology of Acidobacteria: Moving beyond genes and genomes. *Frontiers in Microbiology*, *7*, 1–16. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2016.00744>
- Konhauser, K. (2006). *Introduction to Geomicrobiology* (Vol. 10). John Wiley & Sons.
- Lara, J., González, L. E., Ferrero, M., Díaz, G. C., Pedrós-Alió, C., & Demergasso, C. (2012). Enrichment of arsenic transforming and resistant heterotrophic bacteria from sediments of two salt lakes in Northern Chile. *Extremophiles*, *16*(3), 523–538. <https://doi.org/10.1007/s00792-012-0452-1>
- Lee, J. Z., Burow, L. C., Woebken, D., Craig Everroad, R., Kubo, M. D., Spormann, A. M., Weber, P. K., Pett-Ridge, J., Bebout, B. M., & Hoehler, T. M. (2014). Fermentation couples Chloroflexi and sulfate-reducing bacteria to Cyanobacteria in hypersaline microbial mats. *Frontiers in Microbiology*, *5*, 1–17. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2014.00061>

- Lin, Q., Wang, J., Algeo, T. J., Sun, F., & Lin, R. (2016). Enhanced framboidal pyrite formation related to anaerobic oxidation of methane in the sulfate-methane transition zone of the northern South China Sea. *Marine Geology*, 379, 100–108. <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2016.05.016>
- López-García, P., Kazmierczak, J., Benzerara, K., Kempe, S., Guyot, F., & Moreira, D. (2005). Bacterial diversity and carbonate precipitation in the giant microbialites from the highly alkaline Lake Van, Turkey. *Extremophiles*, 9(4), 263–274. <https://doi.org/10.1007/s00792-005-0457-0>
- Madigan, M., Bender, K., Buckley, D., Sattley, W. M., & Stahl, D. (2019). Brock Biology of Microorganisms. En *Pearson* (15ª ed.). Pearson.
- Marin-Carbonne, J., Decraene, M.-N., Havas, R., Remusat, L., Pasquier, V., Alléon, J., Zeyen, N., Bouton, A., Bernard, S., Escrig, S., Marin-Carbonne, J., Havas, R., Bouton, A., Olivier, N., Vennin, E., Meibom, A., Benzerara, K., & Thomazo, C. (2022). Early precipitated micropyrith in microbialites: a time capsule of microbial sulfur cycling. *Geochemical Perspectives Letters*, 21, 7–12. <https://doi.org/10.7185/geochemlet.2209i>
- Melgarejo, J. C., Proenza, J. A., Galí, S., & Llovet, X. (2010). Técnicas de caracterización mineral y su aplicación en exploración y explotación minera. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 62(1), 1–23. <https://doi.org/10.18268/BSGM2010v62n1a1>
- Mitzscherling, J., Genderjahn, S., Schleicher, A. M., Bartholomäus, A., Kallmeyer, J., & Wagner, D. (2023). Clay-associated microbial communities and their relevance for a nuclear waste repository in the Opalinus Clay rock formation. *MicrobiologyOpen*, 12(4). <https://doi.org/10.1002/mbo3.1370>
- Molina Arias, M. (2017). ¿Qué significa realmente el valor de p? *Pediatría de Atención Primaria*, 19(76), 377–381.
- Moore, L. S., & Burne, R. V. (1987). Microbialites: organosedimentary deposits of benthic microbial communities. *Palaios*, 2(3), 241–254. <https://doi.org/10.2307/3514674>
- Morse, J. W., & Rickard, D. (2004). Chemical Dynamics of Sedimentary Acid Volatile Sulfide. *Environmental Science and Technology*, 38(7), 131A-136A.
- Mpodozis, C., Arriagada, C., Basso, M., Roperch, P., Cobbold, P., & Reich, M. (2005). Late Mesozoic to Paleogene stratigraphy of the Salar de Atacama Basin, Antofagasta, Northern Chile: Implications for the tectonic evolution of the Central Andes. *Tectonophysics*, 399(1–4), 125–154. <https://doi.org/10.1016/j.tecto.2004.12.019>
- Muñoz-Pardo, J. F., Ortiz-Astete, C. A., Mardones-Pérez, L., & de Vidts-Sabelle, P. (2004). Funcionamiento hidrogeológico del acuífero del núcleo del salar de Atacama, Chile. *Ingeniería Hidráulica en México*, 19(3), 69–81.
- Murphy, C. L., Biggerstaff, J., Eichhorn, A., Ewing, E., Shahan, R., Soriano, D., Stewart, S., VanMol, K., Walker, R., Walters, P., Elshahed, M. S., & Youssef, N. H. (2021). Genomic characterization of three novel Desulfobacterota classes expand the metabolic and phylogenetic diversity of the phylum. *Environmental Microbiology*, 23(8), 4326–4343. <https://doi.org/10.1111/1462-2920.15614>

- Muyzer, G., & Stams, A. J. M. (2008). The ecology and biotechnology of sulphate-reducing bacteria. *Nature Reviews Microbiology*, 6(6), 441–454. <https://doi.org/10.1038/nrmicro1892>
- Novoselov, A. A., Silva, D., & de Souza Filho, C. R. (2020). Authigenic titanite in weathered basalts: Implications for paleoatmospheric reconstructions. *Geoscience Frontiers*, 11(6), 2183–2196. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2020.03.012>
- Ortega, R. M. M., Pendás, L. C. T., Ortega, M. M., Abreu, A. P., & Cánovas, A. M. (2009). El coeficiente de correlación de los rangos de Spearman caracterización. *Revista Habanera de Ciencias Médicas*, 8(2).
- Ortiz, C., Aravena, R., Briones, E., Suárez, F., Tore, C., & Muñoz, J. F. (2014). Sources of surface water for the Soncor ecosystem, Salar de Atacama basin, northern Chile. *Hydrological Sciences Journal*, 59(2), 336–350. <https://doi.org/10.1080/02626667.2013.829231>
- Osman, J. R., Viedma, P., Mendoza, J., & Cotoras, D. (2020). Bacterial and Geochemical Composition of Thrombolites from Lake Sarmiento, Torres del Paine National Park of Chilean Patagonia. *Geomicrobiology Journal*, 37(4), 376–388. <https://doi.org/10.1080/01490451.2019.1709107>
- Osman, J. R., Viedma, P., Mendoza, J., Fernandes, G., DuBow, M. S., & Cotoras, D. (2021). Prokaryotic diversity and biogeochemical characteristics of field living and laboratory cultured stromatolites from the hypersaline Laguna Interna, Salar de Atacama (Chile). *Extremophiles*, 25(4), 327–342. <https://doi.org/10.1007/s00792-021-01232-1>
- Palandri, J. L., & Kharaka, Y. K. (2004). A compilation of rate parameters of water-mineral interaction kinetics for application to geochemical modeling. En *USGS Open File Report* (Vols. 2004–1068).
- Pananont, P., Mpodozis, C., Blanco, N., Jordan, T. E., & Brown, L. D. (2004). Cenozoic evolution of the northwestern Salar de Atacama Basin, northern Chile. *Tectonics*, 23(6), 1–19. <https://doi.org/10.1029/2003TC001595>
- Parkhurst, D. L., & Appelo, C. A. J. (2013). Description of input and examples for PHREEQC Version 3 — A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. En *U.S. Geological Survey Techniques and Methods* (Vol. 6, pp. 1–497).
- Parnell, J., Perez, M., Armstrong, J., Bullock, L., Feldmann, J., & Boyce, A. J. (2018). Geochemistry and metallogeny of Neoproterozoic pyrite in oxic and anoxic sediments. *Geochemical Perspectives Letters*, 7, 12–16. <https://doi.org/10.7185/geochemlet.1812>
- Peres-Neto, P. R., Jackson, D. A., & Somers, K. M. (2005). How many principal components? stopping rules for determining the number of non-trivial axes revisited. *Computational Statistics and Data Analysis*, 49(4), 974–997. <https://doi.org/10.1016/j.csda.2004.06.015>
- Picard, A., Gartman, A., Clarke, D. R., & Girguis, P. R. (2018). Sulfate-reducing bacteria influence the nucleation and growth of mackinawite and greigite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 220, 367–384. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.10.006>
- R Core Team. (2023). R: A language and Environment for statistical computing. En *Vienna, Austria*. R Foundation for Statistical Computing.

- Rasuk, M. C., Kurth, D., Flores, M. R., Contreras, M., Novoa, F., Poire, D., & Farias, M. E. (2014). Microbial Characterization of Microbial Ecosystems Associated to Evaporites Domes of Gypsum in Salar de Llamara in Atacama Desert. *Microbial Ecology*, *68*(3), 483–494. <https://doi.org/10.1007/s00248-014-0431-4>
- Rech, J. A., Currie, B. S., Michalski, G., & Cowan, A. M. (2006). Neogene climate change and uplift in the Atacama Desert, Chile. *Geology*, *34*(9), 761–764. <https://doi.org/10.1130/G22444.1>
- Rickard, D. (1969). The microbiological formation of iron sulfides. *Stockholm Contributions to Geology*, *20*, 49–66.
- Rickard, D. (2012). Sedimentary Pyrite. En *Developments in Sedimentology* (Vol. 65, pp. 233–285). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-52989-3.00006-4>
- Rickard, D., & Luther, G. W. (1997). Kinetics of pyrite formation by the H₂S oxidation of iron (II) monosulfide in aqueous solutions between 25 and 125°C: The mechanism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *61*(1), 135–147. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(96\)00322-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(96)00322-5)
- Rickard, D., Mussmann, M., & Steadman, J. A. (2017). Sedimentary sulfides. *Elements*, *13*(2), 117–122. <https://doi.org/10.2113/gselements.13.2.117>
- Riding, R. (2011). Microbialites, stromatolites, and thrombolites. En J. Reitner & V. Thiel (Eds.), *Encyclopedia of Geobiology* (Número 9781402092114, pp. 635–654). Encyclopedia of Earth Sciences Series, Springer. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-9212-1_196
- Risacher, F., Alonso, H., & Salazar, C. (2003). The origin of brines and salts in Chilean salars: A hydrochemical review. *Earth-Science Reviews*, *63*(3–4), 249–293. [https://doi.org/10.1016/S0012-8252\(03\)00037-0](https://doi.org/10.1016/S0012-8252(03)00037-0)
- Saccò, M., White, N. E., Harrod, C., Salazar, G., Aguilar, P., Cubillos, C. F., Meredith, K., Baxter, B. K., Oren, A., Anufrieva, E., Shadrin, N., Marambio-Alfaro, Y., Bravo-Naranjo, V., & Allentoft, M. E. (2021). Salt to conserve: a review on the ecology and preservation of hypersaline ecosystems. *Biological Reviews*, *96*(6), 2828–2850. <https://doi.org/10.1111/brv.12780>
- Salas, J., Guimerà, J., Cornellà, O., Aravena, R., Guzmán, E., Tore, C., Von Igel, W., & Moreno, R. (2010). Hidrogeología del sistema lagunar del margen este del Salar de Atacama (Chile). *Boletín Geológico y Minero*, *121*(4), 357–372.
- Samylina, O. S., Zaitseva, L. V., Grouzdev, D. S., Patutina, E. O., & Prokin, A. A. (2022). Microbialites of the Soda-Saline Laguna de Los Cisnes (Isla Grande, Tierra del Fuego, Chile). *Paleontological Journal*, *56*(4), 448–461. <https://doi.org/10.1134/S0031030122040104>
- Sancho-Tomás, M., Somogyi, A., Medjoubi, K., Bergamaschi, A., Visscher, P. T., Van Driessche, A. E. S., Gérard, E., Farias, M. E., Contreras, M., & Philippot, P. (2018). Distribution, redox state and (bio)geochemical implications of arsenic in present day microbialites of Laguna Brava, Salar de Atacama. *Chemical Geology*, *490*, 13–21. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.04.029>
- Sancho-Tomás, M., Somogyi, A., Medjoubi, K., Bergamaschi, A., Visscher, P. T., van Driessche, A. E. S., Gérard, E., Farias, M. E., Contreras, M., & Philippot, P. (2020). Geochemical

- evidence for arsenic cycling in living microbialites of a High Altitude Andean Lake (Laguna Diamante, Argentina). *Chemical Geology*, 549, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119681>
- Santos, F., Peña, A., Nogales, B., Soria-Soria, E., García del Cura, M. Á., González-Martín, J. A., & Antón, J. (2010). Bacterial diversity in dry modern freshwater stromatolites from Ruidera Pools Natural Park, Spain. *Systematic and Applied Microbiology*, 33(4), 209–221. <https://doi.org/10.1016/j.syapm.2010.02.006>
- Schneider, D., Arp, G., Reimer, A., Reitner, J., & Daniel, R. (2013). Phylogenetic Analysis of a Microbialite-Forming Microbial Mat from a Hypersaline Lake of the Kiritimati Atoll, Central Pacific. *PLoS ONE*, 8(6). <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0066662>
- Schoonen, M. (2004). Mechanisms of sedimentary pyrite formation. *Geological Society of America*, 379, 117–134.
- Sforna, M. C., Daye, M., Philippot, P., Somogyi, A., van Zuilen, M. A., Medjoubi, K., Gérard, E., Jamme, F., Dupraz, C., Braissant, O., Glunk, C., & Visscher, P. T. (2017). Patterns of metal distribution in hypersaline microbialites during early diagenesis: Implications for the fossil record. *Geobiology*, 15(2), 259–279. <https://doi.org/10.1111/gbi.12218>
- Shukla, S. K., & Subba Rao, T. (2017). The first recorded incidence of *Deinococcus radiodurans* R1 biofilm formation and its implications in heavy metals bioremediation. *bioRxiv*.
- Solari, M. (2015). The unexplored geobiological heritage of Chile: key to understand the past and future. *XIV Congreso Geológico Chileno, Octubre*, 1–5.
- Solari, M., Hervé, F., Le Roux, J. P., Airo, A., & Sial, A. N. (2010). Paleoclimatic significance of lacustrine microbialites: A stable isotope case study of two lakes at Torres del Paine, southern Chile. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 297(1), 70–82. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2010.07.016>
- Spadafora, A., Perri, E., Mckenzie, J. A., & Vasconcelos, C. Óg. (2010). Microbial biomineralization processes forming modern Ca:Mg carbonate stromatolites. *Sedimentology*, 57(1), 27–40. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3091.2009.01083.x>
- Tapia, J., Davenport, J., Townley, B., Dorador, C., Schneider, B., Tolorza, V., & von Tümpling, W. (2018). Sources, enrichment, and redistribution of As, Cd, Cu, Li, Mo, and Sb in the Northern Atacama Region, Chile: Implications for arid watersheds affected by mining. *Journal of Geochemical Exploration*, 185, 33–51. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2017.10.021>
- Tejeda, I., Cienfuegos, R., Muñoz, J. F., & Durán, M. (2003). Numerical Modeling of Saline Intrusion in Salar de Atacama. *Journal of Hydrologic Engineering*, 8(1), 25–34. <https://doi.org/10.1061/ASCE1084-069920038:125>
- Thiel, J., Byrne, J. M., Kappler, A., Schink, B., & Pester, M. (2019). Pyrite formation from FeS and H₂S is mediated through microbial redox activity. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 116(14), 6897–6902. <https://doi.org/10.1073/pnas.1814412116>

- Vasconcelos, C., Warthmann, R., McKenzie, J. A., Visscher, P. T., Bittermann, A. G., & van Lith, Y. (2006). Lithifying microbial mats in Lagoa Vermelha, Brazil: Modern Precambrian relics? *Sedimentary Geology*, *185*(3–4), 175–183. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2005.12.022>
- Vignale, F. A., Kurth, D., Lencina, A. I., Poiré, D. G., Chihuailaf, E., Muñoz-Herrera, N. C., Novoa, F., Contreras, M., Turjanski, A. G., & Farías, M. E. (2021). Geobiology of Andean Microbial Ecosystems Discovered in Salar de Atacama, Chile. *Frontiers in Microbiology*, *12*, 1–14. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2021.762076>
- Visscher, P. T., Gallagher, K. L., Bouton, A., Farias, M. E., Kurth, D., Sancho-Tomás, M., Philippot, P., Somogyi, A., Medjoubi, K., Vennin, E., Bourillot, R., Walter, M. R., Burns, B. P., Contreras, M., & Dupraz, C. (2020). Modern arsenotrophic microbial mats provide an analogue for life in the anoxic Archean. *Communications Earth and Environment*, *1*(1), 1–10. <https://doi.org/10.1038/s43247-020-00025-2>
- Visscher, P. T., & Stolz, J. F. (2005). Microbial mats as bioreactors: Populations, processes, and products. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, *219*(1–2), 87–100. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2004.10.016>
- Wagman, D. D., Evans, W. H., Parker, V. B., Schumm, R. H., Halow, I., Bailey, S. M., Churney, K. L., & Nuttall, R. L. (1982). The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties. En *Journal of Physical and Chemical Reference Data* (Vol. 11).
- Wan, M., Shchukarev, A., Lohmayer, R., Planer-Friedrich, B., & Peiffer, S. (2014). Occurrence of surface polysulfides during the interaction between ferric (Hydr)oxides and aqueous sulfide. *Environmental Science and Technology*, *48*(9), 5076–5084. <https://doi.org/10.1021/es405612f>
- Wang, K., Zhai, D., Liu, J., & Wu, H. (2021). LA-ICP-MS trace element analysis of pyrite from the Dafang gold deposit, South China: Implications for ore genesis. *Ore Geology Reviews*, *139*, 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2021.104507>
- Warden, J. G., Casaburi, G., Omelon, C. R., Bennett, P. C., Breecker, D. O., & Foster, J. S. (2016). Characterization of microbial mat microbiomes in the modern thrombolite ecosystem of lake Clifton, western Australia using shotgun metagenomics. *Frontiers in Microbiology*, *7*, 1–14. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2016.01064>
- White, R. A., Chan, A. M., Gavelis, G. S., Leander, B. S., Brady, A. L., Slater, G. F., Lim, D. S. S., & Suttle, C. A. (2016). Metagenomic analysis suggests modern freshwater microbialites harbor a distinct core microbial community. *Frontiers in Microbiology*, *6*, 1–14. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2015.01531>
- Zhou, C., Yang, Z., Sun, H., Koua, K. A. D., & Lyu, C. (2022). LA-ICP-MS trace element analysis of sphalerite and pyrite from the Beishan Pb-Zn ore district, south China: Implications for ore genesis. *Ore Geology Reviews*, *150*, 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2022.105128>

9. ANEXOS

Anexo 1. Tabla comparativa de trabajos de microbialitos en Chile.

| | Osman et al. 2021 | Farías et al. 2014, Farías et al. 2017 | Farías et al. 2014 | Osman et al. 2020, Solari et al. 2010 | Solari et al. 2010 | Samylina et al. 2022 |
|-------------------------------|---|---|---|---|--------------------------------------|---|
| Ubicación | Laguna Interna, Salar de Atacama, Chile | Laguna La Brava, Salar de Atacama, Chile | Laguna Tebenquiche, Salar de Atacama, Chile | Lago Sarmiento, Parque Nacional Torres del Paine, Chile | Lago Amarga, Torres del Paine, Chile | Laguna de Los Cines, Isla Grande, Tierra del Fuego, Chile |
| Tipo | Estromatolitos | - | - | Trombolitos | Estromatolitos | Domos |
| Ambiente | Hipersalino | Hipersalino | Hipersalino | Sub-Salino | Mesosalino | Soda-Salino |
| Salinidad (g/L) | - | 70,8 | 102,0 | 1,9 | 26,1 | >50 |
| T° del agua (°C) | 8,2 | 24,6 | 21,5 - 31 | 6,1 – 12,2 | 11,7 | 16,4 |
| pH del agua | 8,1 | 7,9 | 7,4 – 8,6 | 8,3 – 8,7 | 9,1 | 9,42 |
| Ca⁺² (mg/L) | 791 | 812 | 1164 | 33,3 | 14,7 | 12,5 |
| Mg⁺² (mg/L) | 862 | 2568 | 2705 | 68,1 | 1729,3 | 750 |
| CO₃ (mg/L) | <0,02 | - | - | - | 2148 | 6300 |
| Si (mg/L) | 63,3 | 32 | 96 | 5,20 | 8,9 | - |
| Na (mg/L) | 7524 | 17810 | 40640 | 632 | 3661,6 | 17230 |
| Cl (mg/L) | 14310 | 43057 | 64290 | 256 | 8084,4 | 35000 |
| K (mg/L) | 1334 | 6072 | 5121 | 21,7 | 187,6 | 550 |
| SO₄ (mg/L) | 2192 | 565 | 20388 | 308 | 359,9 | 4441 |
| Fosfato total | <0,01 | 1,7 | 1,41 | - | 86,1 µg/L | - |
| Amonio | 0,61 | 0,24 | - | - | 38,7 µg/L | - |
| Bicarbonato | 277,4 | - | - | 1005 | 10227,7 | 12505 |

| | Osman et al. 2021 | Farias et al. 2014, Farias et al. 2017 | Farias et al. 2014 | Osman et al. 2020, Solari et al. 2010 | Solari et al. 2010 | Samylna et al. 2022 |
|--------------------------------------|---|---|---|---|----------------------------------|--|
| Minerales principales | Aragonito (32%) Halita (5,29%) Calcita magnésica (1,87%) Yeso (0,75%) Fase amorfa indeterminada (60,10%) | Aragonito (100%) | Yeso | Calcita magnésica (87,8%) | Aragonito | Monohidrocalcita Calcita magnésica. |
| Filos microbianos principales | <i>Proteobacteria</i> (48 - 54%) <i>Planctomycetes</i> (7,6 – 11,83%) <i>Chloroflexi</i> (1,3 – 4,81%) <i>Bacteroidetes</i> (3 – 17,69%) <i>Archaea</i> (43%) | <i>Proteobacteria</i> (41.8%) <i>Chloroflexi</i> <i>Firmicutes</i> <i>Verrumicrobia</i> (11,8%) <i>Spirochaetes</i> <i>Planctomycetes</i> | <i>Bacteroidetes</i> <i>Proteobacteria</i> | <i>Proteobacteria</i> (30%) <i>Verrumicrobia</i> (29%) <i>Planctomycetes</i> <i>Bacteroidetes</i> (15%) | <i>Cyanobacteria</i> | <i>Proteobacteria</i> <i>Actinobacteria</i> <i>Cyanobacteria</i> <i>Chlorophyta</i> |
| Causas de formación | Por bacterias reductoras de sulfatos pertenecientes a los géneros <i>Desulfotignum</i> , <i>Desulfopila</i> , <i>Spirochaeta</i> | 1. Factor abiótico, debido a elevadas concentraciones de Mg en la solución. 2. Por la unión de Ca ²⁺ y Mg ²⁺ a las EPS. 3. Por bacterias reductoras de sulfatos pertenecientes al orden <i>Desulfovibrionales</i> . | 1. Factor abiótico, debido a elevadas concentraciones de Mg en la solución. 2. Por la unión de Ca ²⁺ y Mg ²⁺ a las EPS. 3. Por bacterias oxidadoras de sulfuro que causan la precipitación de yeso. | 1. Por <i>Alphaproteobacteria</i> que provoca la fijación de carbono. 2. Por BSO de los órdenes <i>Rhodobacterales</i> , <i>Rhizobiales</i> . 3. BSR: <i>Deltaproteobacteria</i> . 4. <i>Bacteroidetes</i> degradan EPS. | Por unión de cationes a las EPS. | 1. Por unión de cationes a las EPS. 2. Factor abiótico, por la razón Mg/Ca en el agua, la alcalinidad, salinidad y el pH. |

Anexo 2. Análisis de aguas superficiales.

| Parámetros en Agua Superficial | Unidad | Chaxa | Barros Negros | Aguas de Quelana | Puilar |
|---------------------------------------|-------------------------|--------------|----------------------|-------------------------|---------------|
| Arsénico total | mg/L | 1,60 | 2,30 | 4,30 | 2,70 |
| Calcio total | mg/L | 720,10 | 1288,50 | 989,00 | 160,70 |
| Cloruro | mg/L | 32445,00 | 46118,00 | 60659,00 | 7892,15 |
| Conductividad | mS/cm | 87,60 | 114,80 | 139,00 | 25,00 |
| Dureza total | - | 9987,10 | 15827,60 | 14996,50 | 2443,90 |
| Fosfato | mg/L | <0,04 | <0,04 | <0,04 | <0,04 |
| Magnesio total | mg/L | 1990,70 | 3065,50 | 3045,20 | 496,50 |
| Nitrógeno amoniacal | mg/L | 0,19 | 0,15 | 0,07 | <0,02 |
| Potasio total | mg/L | 2978,50 | 4720,30 | 7022,90 | 885,80 |
| Silicio disuelto | mg Si/L | 13,70 | 13,20 | 8,24 | 23,70 |
| Sodio total | mg/L | 19404,70 | 33191,00 | 22806,70 | 4481,80 |
| Sulfato | mg/L | 3540,00 | 6027,00 | 5188,00 | 977,65 |
| Turbiedad | NTU | 19,00 | 4,00 | 12,00 | 9,00 |
| Alcalinidad | mg/L | 546,00 | 510,00 | 388,00 | 324,00 |
| Bicarbonatos | mg CaCO ₃ /L | 426,00 | 489,00 | 216,00 | 184,00 |
| Carbonatos | mg CaCO ₃ /L | 120,00 | 212,00 | 172,00 | 140,00 |

Anexo 3. Código de modelo *PHREEQC* para la laguna Chaxa.

```

1  DATABASE C:\phreeqc\database\LLNL_DIFF.DAT
2  TITLE Microbialite of Chaxa pond at 25°C
3
4  SOLUTION_SPECIES
5
6  H2O + 0.01e- = H2O-0.01 # D.L.Parkhurst -This causes a redox aqueous species to be present with a
7  concentration always near 1e-9.
8  log_k -9
9
10 PHASES
11 Cr(OH)3(s)
12 Cr(OH)3 + 3.000H+ = 1.000Cr+3 + 3.000H2O
13     log_k     9.353
14     delta_h -115.301 #kJ/mol #Internal calculation
15     -analytic -5.4711646E+2 -7.9193855E-2 3.333245E+4 1.9538296E+2 -1.3492986E+6
16     #References = LogK/DGf: 87rai/sas; DHf/DHr: Internal calculation; S°: 74nau/ryz; V°: Default value;
17
18 Mackinawite
19 FeS + 1.000H+ = 1.000Fe+2 + 1.000HS-
20     log_k     -3.540
21     delta_h -10.805 #kJ/mol #Internal calculation
22     -analytic -9.7649376E+2 -1.5351306E-1 5.3325155E+4 3.5339847E+2 -3.0749343E+6
23     #References = LogK/DGf: 08bla; DHf/DHr: Internal calculation; S°: 08bla; V°: 63wyc;
24     #Range: 0-300
25
26 SOLUTION 0 Laguna Chaxa
27     temp     25.0
28     pH       7.93 charge
29     pe       12.7 O2(g) -0.68
30     units   mol/kgw
31     Ag       1e-7 #Valor voluntario
32     Al       1.0 Kaolinite 0.0
33     As       2.275e-05
34     C(4)     1.0 CO2(g) -3.4 #Gases atmosféricos
35     Ca       1.914e-02
36     Cl       9.747e-01
37     Cr       1e-7 #Valor voluntario
38     Cu       1e-7 #Valor voluntario
39     Fe       1.0 Goethite 0.0
40     K        8.114e-02
41     Mg       8.724e-02
42     Mn       1e-7 #Valor voluntario
43     N        1.122e-05
44     Na       8.990e-01
45     Ni       1e-7 #Valor voluntario
46     P        6.877e-07
47     S(6)     3.926e-02
48     Si       2.429e-04
49     Zn       1e-7 #Valor voluntario

```

```

51 SOLUTION 1 Chaxa lake
52 temp 25.0
53 pH 7.93
54 pe 12.7
55 units mol/kgw
56 Ag 1e-7
57 Al 2.199e-08
58 As 2.275e-05
59 C 1.414e-03
60 Ca 1.914e-02
61 Cl 9.747e-01
62 Cr 1e-7
63 Cu 1e-7
64 Fe 3.505e-12
65 K 8.114e-02
66 Mg 8.724e-02
67 Mn 1e-7
68 N 1.122e-05
69 Na 8.990e-01
70 Ni 1e-7
71 P 6.877e-07
72 S 3.926e-02
73 Si 2.429e-04
74 Zn 1e-7
75
76 SOLUTION 2-5 Pore fluid in microbialite
77 temp 25.0
78 pH 7.93
79 pe 12.7
80 units mol/kgw
81 Ag 1e-7
82 Al 2.199e-08
83 As 2.275e-05
84 C 1.414e-03
85 Ca 1.914e-02
86 Cl 9.747e-01
87 Cr 1e-7
88 Cu 1e-7
89 Fe 3.505e-12
90 K 8.114e-02
91 Mg 8.724e-02
92 Mn 1e-7
93 N 1.122e-05
94 Na 8.990e-01
95 Ni 1e-7
96 P 6.877e-07
97 S 3.926e-02
98 Si 2.429e-04
99 Zn 1e-7
101 SOLUTION 6 Pore fluid in the core of microbialite
102 temp 25.0
103 pH 7 charge
104 pe 12.7 H2S(g) -2
105 units mol/kgw
106 Ag 1e-7
107 Al 2.199e-08
108 As 2.275e-05
109 C 1.414e-03
110 Ca 1.914e-02
111 Cl 9.747e-01
112 Cr 1e-7
113 Cu 1e-7
114 Fe 3.505e-12
115 K 8.114e-02
116 Mg 8.724e-02
117 Mn 1e-7
118 N 1.122e-05
119 Na 8.990e-01
120 Ni 1e-7
121 P 6.877e-07
122 S(-2) 1.0 H2S(g) -2
123 Si 2.429e-04
124 Zn 1e-7

```

```

126 EQUILIBRIUM_PHASES 0-1
127 Gypsum          0.0  1.0
128 Kaolinite       0.0  1.0
129
130 EQUILIBRIUM_PHASES 2-6
131 Acanthite       0.0  0.0
132 Alabandite      0.0  0.0
133 Aragonite       0.0  0.0
134 Arsenopyrite    0.0  0.0
135 #Calcite        0.0  0.0
136 Cr(OH)3(s)     0.0  0.0
137 Goethite        0.0  0.0001
138 Gypsum          0.0  0.0
139 Mackinawite     0.0  0.0  0.0
140 Millerite       0.0  0.0
141 #Pyrite         0.0  0.0
142 Sphalerite      0.0  0.0
143
144 KINETICS 2-6
145 Aragonite  dissolve_only
146     -parms 3442 -0.3 1 1 1 5617 -5.81 1 1 8461 -3.48 1 1 1 # Palandri and Kharaka, 2004
147     -m0 10 # mol
148     -m 10 # mol
149     -step_divide 1
150     -steps 8640
151     -bad_step_max 100000
152
153
154 RATES
155 Aragonite
156 -start
157     10 SR_arag = SR("Aragonite")
158     20 dis_rate = exp(PARM(1)/1.9872041*(1/298.15-1/TK)) * 10^PARM(2) * ACT("H+")^PARM(3) * (1 - SR_arag) + exp(
159     PARM(6)/1.9872041*(1/298.15-1/TK)) * 10^PARM(7) * (1 - SR_arag)
160     30 S = 1201.04 # m^2 mol-1 - 12 m2 g-1
161     40 moles = dis_rate * S * TIME
162     50 SAVE moles
163 -end
164
165 INCREMENTAL_REACTIONS true
166
167 TRANSPORT
168 -cells 6
169 -shifts 20 #2 dias
170 -time_step 8640 #seg
171 -flow_direction diffusion_only
172 -boundary_conditions constant closed
173 -lengths 1 #m
174 -dispersivities 1*0 5*0
175 -correct_disp true
176 -initial_time 0
177 -print_cells 1-6
178 -print_frequency 1
179 -punch_cells 1-6
180 -punch_frequency 1
181 -warnings false
182 -multi_D true 2e-09 0.3 0 0.8
183 -porosities 1
184
185 END

```

Anexo 4. Minerales encontrados mediante microscopía.

| Muestra | Tipo | Aragonito | Mg-Calcita | Yeso | AlOx | Pb mineral | Pirita | Pirita+Mn | Pirita+Zn | Pirita+As | Aragonito | Aragonito+Ni | Aragonito+Cr | Aragonito+Sr |
|---------|-------------------|-----------|------------|------|------|------------|--------|-----------|-----------|-----------|-----------|--------------|--------------|--------------|
| QL-1 | Tapete microbiano | 4,8 | 0,8 | 5,6 | 1 | 1 | 0,21 | | | | | | | |
| QL-2 | Tapete microbiano | 86,8 | 0,4 | 0 | 1 | 1 | 0,21 | | | | 0,02 | 0,11 | | |
| QL-3 | Tapete microbiano | 63,6 | 12,6 | 9,3 | 1 | | | | | | | 0,30 | | 0,17 |
| SQL-2 | Sedimento | 84,8 | 0,4 | 0 | | | | | | | 0,21 | | | |
| SQL-3 | Sedimento | 71,1 | 4,5 | 3,2 | | | 0,11 | | | | 0,33 | | | |
| BRN-2 | Endoevaporito | 23,7 | 0 | 66,5 | | | 0,03 | 0,02 | | | 0,09 | 0,08 | | |
| SBRN-1 | Sedimento | 11,2 | 0 | 77,1 | | | 0,09 | | | | 0,23 | | | |
| HA-1 | Estromatolito | 95,4 | 0,8 | 0 | | | | 0,50 | | | 0,13 | | | |
| HA-2 | Estromatolito | 98,3 | 0 | 0 | | | | 0,45 | 0,41 | 0,09 | 0,05 | 0,09 | | |
| HA-3 | Estromatolito | 80,6 | 0,5 | 0 | 1 | 1 | 0,16 | 0,01 | | | 0,23 | | | |
| SHA-1 | Sedimento | 93,1 | 0,8 | 0 | | | 0,45 | | | | 0,05 | | | 0,08 |
| SHA-2 | Sedimento | 94 | 0,5 | 0 | | | 0,21 | 0,06 | | | 0,26 | | | |
| SHA-3 | Sedimento | 86,5 | 0,6 | 0 | | | | 0,23 | 0,23 | | 0,09 | 0,32 | 0,14 | |
| PL-1 | Tapete microbiano | 80,5 | 3,8 | 0 | | | | | | | 0,05 | | | |
| PL-2 | Estromatolito | 83,7 | 2,9 | 0 | 1 | | | | 0,02 | | 0,09 | 0,15 | 0,02 | |
| PL-3 | Tapete microbiano | 40,7 | 38,9 | 0 | | 1 | | | | | 0,01 | 0,23 | | |
| SPL-2 | Sedimento | 92,7 | 0,8 | 0 | | | | | | | 0,23 | | | |
| SPL-3 | Sedimento | 95,7 | 1,2 | 0 | | | | | | | 0,25 | 0,15 | | |

Anexo 3. Minerales encontrados mediante microscopía.

| Muestra | Tipo | EPS | EPS+Ag | EPS+Sn | EPS+Cr | EPS+As | EPS+Zn | EPS+Fe | Yeso | Yeso+Mn | Yeso+Ni | FeOx | FeOx+Mn | FeOx+Cr | FeOx+Zn | FeOx+Pb | FeOx+Cu | Cu mineral | Silvita | Halita | Vivanita | Barita | Titanita |
|---------|-------------------|------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|------|---------|---------|------|---------|---------|---------|---------|---------|------------|---------|--------|----------|--------|----------|
| QL-1 | Tapete microbiano | 0,14 | | | | | | | | | | 0,21 | | | | | | | | | | | |
| QL-2 | Tapete microbiano | 0,24 | 0,09 | 0,04 | | | | | 0,04 | | | | | | | | | | | | | | |
| QL-3 | Tapete microbiano | 0,11 | 0,04 | | 0,04 | | | 0,02 | | 0,04 | | | 0,02 | 0,02 | 0,04 | 0,02 | | | | | | | |
| SQL-2 | Sedimento | 0,03 | | | | | | | 0,03 | | | 0,08 | 0,03 | | 0,03 | | 0,03 | | | | | | |
| SQL-3 | Sedimento | 0,06 | | | | | | | | | | | 0,28 | | | | | | | | | | |
| BRN-2 | Endoevaporito | | | | | | | | 0,06 | 0,09 | | | | | 0,05 | | | 1,00 | 1,00 | 1,00 | | | |
| SBRN-1 | Sedimento | 0,05 | | | | | | | 0,23 | | | 0,27 | | | | | | 1,00 | | | | | |
| HA-1 | Estromatolito | | | | | | | | | | | 0,09 | | | | | | | | 1,00 | | | |
| HA-2 | Estromatolito | 0,05 | | | 0,01 | | | | | | | 0,06 | | | | | | | | 1,00 | 1,00 | | |
| HA-3 | Estromatolito | 0,01 | | | | | | | | | | 0,04 | | | | | | 1,00 | 1,00 | | | | |
| SHA-1 | Sedimento | | | | | | | | 0,03 | | | 0,10 | 0,03 | | | 0,03 | | | | | | 1,00 | |
| SHA-2 | Sedimento | 0,04 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 1,00 |
| SHA-3 | Sedimento | | | | 0,14 | | 0,09 | | | 0,14 | 0,05 | | | | | | | | | | | | |
| PL-1 | Tapete microbiano | | | | | | | | | | | | | | | | | 1,00 | | | | 1,00 | |
| PL-2 | Estromatolito | 0,16 | 0,12 | | 0,02 | | | | | | | 0,01 | | | 0,03 | | | | | | | | 1,00 |
| PL-3 | Tapete microbiano | 0,13 | 0,09 | | | 0,07 | | | | | | | | | | | | | | | | 1,00 | 1,00 |
| SPL-2 | Sedimento | 0,23 | | | | | | 0,03 | | | | | | | | | | | 1,00 | | | | 1,00 |
| SPL-3 | Sedimento | 0,05 | | | | | | | | | | | | | | | | | 1,00 | | | | |

Anexo 5. Base de datos utilizada en RStudio. Incluye valores relativos de minerales y abundancia de filos de bacterias.

| Muestra | Tipo | Pirita | Pirita+Mn | Pirita+Zn | Pirita+As | Proteobacteria | Bacteroidota | Cyanobacteria | Planctomycetota | Desulfobacterota | Gemmatimonadota | Acidobacteriota | Chloroflexota | Verrucomicrobiota | Spirochaetota | Myxococcota | Deinococcota | Actinobacteriota | Firmicutes | Patensibacteria |
|---------|-------------------|--------|-----------|-----------|-----------|----------------|--------------|---------------|-----------------|------------------|-----------------|-----------------|---------------|-------------------|---------------|-------------|--------------|------------------|------------|-----------------|
| QL-1 | Tapete microbiano | 0,21 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,26 | 0,15 | 0,03 | 0,07 | 0,11 | 0,01 | 0,01 | 0,08 | 0,02 | 0,12 | 0,01 | 0,00 | 0,01 | 0,01 | 0,00 |
| QL-2 | Tapete microbiano | 0,21 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,27 | 0,14 | 0,03 | 0,07 | 0,13 | 0,01 | 0,01 | 0,07 | 0,02 | 0,12 | 0,01 | 0,00 | 0,01 | 0,00 | 0,00 |
| QL-3 | Tapete microbiano | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,07 | 0,08 | 0,03 | 0,16 | 0,15 | 0,00 | 0,02 | 0,17 | 0,04 | 0,07 | 0,01 | 0,01 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| SQL-2 | Sedimento | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,31 | 0,05 | 0,04 | 0,00 | 0,05 | 0,00 | 0,00 | 0,02 | 0,01 | 0,02 | 0,00 | 0,00 | 0,01 | 0,11 | 0,18 |
| SQL-3 | Sedimento | 0,11 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,25 | 0,13 | 0,01 | 0,00 | 0,15 | 0,00 | 0,01 | 0,13 | 0,00 | 0,05 | 0,00 | 0,00 | 0,02 | 0,09 | 0,00 |
| BRN-2 | Endoevaporito | 0,03 | 0,02 | 0,00 | 0,00 | 0,35 | 0,21 | 0,06 | 0,06 | 0,10 | 0,00 | 0,01 | 0,03 | 0,01 | 0,08 | 0,00 | 0,00 | 0,01 | 0,00 | 0,00 |
| SBRN-1 | Sedimento | 0,09 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,29 | 0,20 | 0,01 | 0,00 | 0,12 | 0,00 | 0,00 | 0,02 | 0,00 | 0,03 | 0,00 | 0,01 | 0,01 | 0,23 | 0,00 |
| HA-1 | Estromatolito | 0,00 | 0,50 | 0,00 | 0,00 | 0,48 | 0,16 | 0,09 | 0,09 | 0,04 | 0,03 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,00 | 0,02 | 0,01 | 0,01 | 0,00 | 0,00 |
| HA-2 | Estromatolito | 0,00 | 0,45 | 0,41 | 0,09 | 0,50 | 0,21 | 0,09 | 0,06 | 0,01 | 0,00 | 0,01 | 0,02 | 0,02 | 0,01 | 0,03 | 0,01 | 0,01 | 0,00 | 0,00 |
| HA-3 | Estromatolito | 0,16 | 0,01 | 0,00 | 0,00 | 0,24 | 0,20 | 0,08 | 0,03 | 0,14 | 0,13 | 0,00 | 0,00 | 0,02 | 0,05 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,00 | 0,00 |
| SHA-1 | Sedimento | 0,45 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,63 | 0,04 | 0,01 | 0,00 | 0,18 | 0,00 | 0,00 | 0,02 | 0,00 | 0,02 | 0,00 | 0,00 | 0,01 | 0,02 | 0,00 |
| SHA-2 | Sedimento | 0,21 | 0,06 | 0,00 | 0,00 | 0,42 | 0,08 | 0,01 | 0,00 | 0,17 | 0,00 | 0,00 | 0,05 | 0,00 | 0,03 | 0,00 | 0,01 | 0,02 | 0,04 | 0,00 |
| SHA-3 | Sedimento | 0,00 | 0,23 | 0,23 | 0,00 | 0,44 | 0,09 | 0,06 | 0,00 | 0,21 | 0,00 | 0,00 | 0,03 | 0,00 | 0,03 | 0,00 | 0,01 | 0,01 | 0,04 | 0,00 |
| PL-1 | Tapete microbiano | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,28 | 0,17 | 0,05 | 0,03 | 0,11 | 0,02 | 0,01 | 0,14 | 0,01 | 0,03 | 0,04 | 0,01 | 0,02 | 0,00 | 0,00 |
| PL-2 | Estromatolito | 0,00 | 0,00 | 0,02 | 0,00 | 0,29 | 0,20 | 0,04 | 0,04 | 0,15 | 0,02 | 0,01 | 0,07 | 0,01 | 0,05 | 0,01 | 0,02 | 0,02 | 0,00 | 0,00 |
| PL-3 | Tapete microbiano | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,34 | 0,26 | 0,05 | 0,01 | 0,10 | 0,02 | 0,01 | 0,06 | 0,01 | 0,05 | 0,01 | 0,01 | 0,03 | 0,00 | 0,00 |
| SPL-2 | Sedimento | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,77 | 0,06 | 0,00 | 0,00 | 0,04 | 0,00 | 0,00 | 0,02 | 0,00 | 0,02 | 0,00 | 0,00 | 0,01 | 0,03 | 0,00 |
| SPL-3 | Sedimento | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,70 | 0,05 | 0,01 | 0,00 | 0,06 | 0,00 | 0,00 | 0,02 | 0,00 | 0,02 | 0,00 | 0,01 | 0,01 | 0,04 | 0,00 |

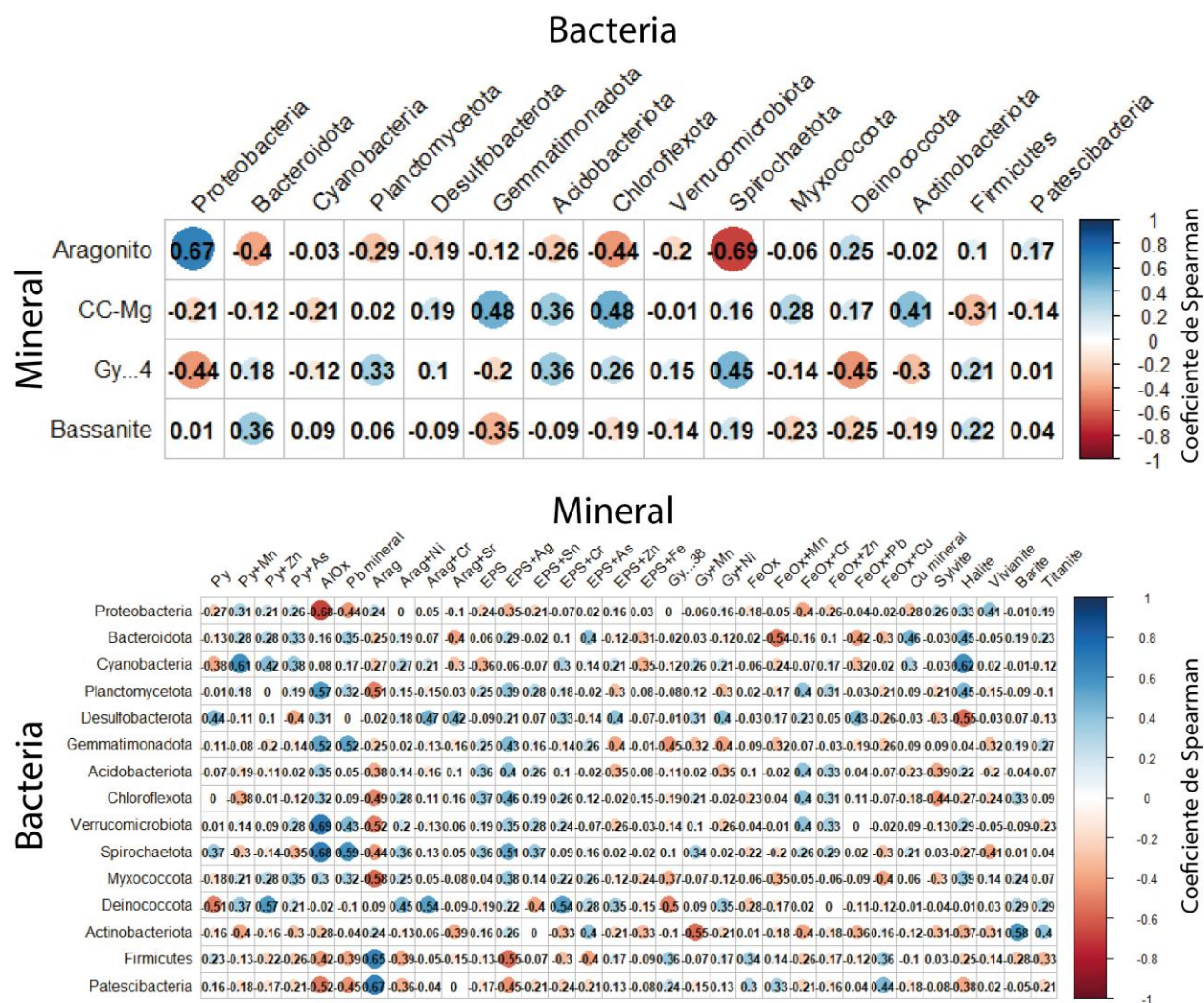
Anexo 6. Resultados de análisis ICP-OES.

| Muestra/Elemento | Al | As | Ca | Co | Cu | Fe | K | Mg | Mn | Mo | Na | Ni | Si | P |
|------------------|---------|---------|-----------|-------|-------|---------|----------|----------|--------|--------|----------|-------|--------|--------|
| mg/kg | | | | | | | | | | | | | | |
| BRN-1 | 383,30 | 118,20 | 225103,00 | < 7,6 | 15,68 | 392,80 | 1906,00 | 5878,00 | 88,94 | < 28,3 | 6345,00 | < 4,0 | 43,22 | 7771 |
| BRN-2 | 199,70 | 30,61 | 226095,00 | < 7,6 | 4,18 | 392,10 | 2015,00 | 7082,00 | 24,34 | < 28,3 | 6892,00 | < 4,0 | 86,55 | 9467 |
| SBRN-1 | 529,30 | 131,60 | 216169,00 | < 7,6 | 19,46 | 408,30 | 2952,00 | 3635,00 | 66,79 | < 28,3 | 11612,00 | < 4,0 | 41,8 | 7264 |
| SBRN-2 | 731,50 | 62,88 | 243389,00 | < 7,6 | 8,21 | 943,80 | 3632,00 | 11898,00 | 41,91 | < 28,3 | 13372,00 | < 4,0 | 84,09 | 19495 |
| SQL-1 | 1248,00 | 429,80 | 55417,00 | < 7,6 | 17,33 | 531,30 | 15994,00 | 92953,00 | 61,88 | < 28,3 | 23799,00 | < 4,0 | 191,3 | 98502 |
| SQL-2 | 1878,00 | 174,40 | 202475,00 | < 7,6 | 22,13 | 597,90 | 8035,00 | 39264,00 | 18,79 | < 28,3 | 19606,00 | < 4,0 | 72,73 | 55245 |
| SQL-3 | 2620,00 | 625,60 | 190807,00 | < 7,6 | 68,82 | 1014,00 | 9395,00 | 30944,00 | 71,94 | < 28,3 | 22222,00 | < 4,0 | 544 | 38433 |
| QL-1 | 652,70 | 76,25 | 16308,00 | < 7,6 | 15,35 | 270,90 | 19584,00 | 77797,00 | 24,97 | < 28,3 | 34029,00 | < 4,0 | 35,96 | 96678 |
| QL-2 | 956,40 | 160,80 | 139988,00 | < 7,6 | 41,86 | 502,80 | 7662,00 | 40142,00 | 15,57 | < 28,3 | 14978,00 | < 4,0 | 183,4 | 58152 |
| QL-3 | 382,20 | 116,90 | 125635,00 | < 7,6 | 16,51 | 201,60 | 6898,00 | 78267,00 | 44,43 | < 28,3 | 15381,00 | < 4,0 | 39,49 | 82651 |
| SPL-1 | 1174,00 | 500,60 | 157292,00 | < 7,6 | 8,92 | 348,50 | 4233,00 | 84171,00 | 9,79 | < 28,3 | 11107,00 | < 4,0 | 397,8 | 79009 |
| SPL-2 | 2712,00 | 710,20 | 155241,00 | < 7,6 | 9,30 | 821,80 | 4151,00 | 89308,00 | 19,30 | < 28,3 | 7614,00 | < 4,0 | 397,3 | 106697 |
| SPL-3 | 1576,00 | 287,50 | 217046,00 | < 7,6 | 7,10 | 359,10 | 2780,00 | 42994,00 | 11,14 | < 28,3 | 4807,00 | < 4,0 | 556,5 | 68655 |
| PL-1 | 1709,00 | 718,20 | 99590,00 | < 7,6 | 26,37 | 613,00 | 8632,00 | 94088,00 | 17,34 | < 28,3 | 16198,00 | < 4,0 | 529,2 | 112937 |
| PL-2 | 2935,00 | 633,80 | 103788,00 | < 7,6 | 31,75 | 967,70 | 7463,00 | 83560,00 | 25,14 | < 28,3 | 10148,00 | < 4,0 | 593 | 118969 |
| PL-3 | 3848,00 | 1976,00 | 77775,00 | < 7,6 | 52,63 | 1332,00 | 8360,00 | 86009,00 | 32,26 | < 28,3 | 10176,00 | < 4,0 | 1092 | 130746 |
| HA-1 | 578,20 | 74,24 | 342985,00 | < 7,6 | 7,15 | 994,20 | 1778,00 | 3818,00 | 120,35 | < 28,3 | 6826,00 | < 4,0 | 201,8 | 9447 |
| HA-2 | 396,00 | 70,11 | 356757,00 | < 7,6 | 37,16 | 840,60 | 1505,00 | 3254,00 | 63,60 | < 28,3 | 6447,00 | < 4,0 | 216,6 | 7321 |
| HA-3 | 1477,00 | 92,10 | 215324,00 | < 7,6 | 43,73 | 3370,00 | 9395,00 | 18223,00 | 70,65 | < 28,3 | 26065,00 | < 4,0 | 327,1 | 43022 |
| SHA-1 | 1339,00 | 56,49 | 329093,00 | < 7,6 | 15,23 | 1413,00 | 2745,00 | 7500,00 | 59,33 | < 28,3 | 10339,00 | < 4,0 | 276,2 | 13270 |
| SHA-2 | 1396,00 | 63,14 | 333177,00 | < 7,6 | 18,23 | 1489,00 | 2724,00 | 3917,00 | 44,51 | < 28,3 | 9830,00 | < 4,0 | 237,30 | 16274 |
| SHA-3 | 704,80 | 74,21 | 278155,00 | < 7,6 | 15,58 | 1431,00 | 7218,00 | 10580,00 | 52,85 | < 28,3 | 18843,00 | < 4,0 | 189,00 | 22582 |

Anexo 7. Valores p y rho para cada filo microbiano – mineral.

| Filo | Mineral | Valor rho | Valor P | Filo | Mineral | Valor rho | Valor P |
|-------------------------|-----------|-----------|---------|--------------------------|-----------|-----------|---------|
| <i>Proteobacteria</i> | Pirita | -0,27 | 0,28 | <i>Verrucomicrobiota</i> | Pirita | 0,01 | 0,96 |
| | Pirita+Mn | 0,31 | 0,21 | | Pirita+Mn | 0,14 | 0,57 |
| | Pirita+Zn | 0,21 | 0,40 | | Pirita+Zn | 0,09 | 0,74 |
| | Pirita+As | 0,26 | 0,30 | | Pirita+As | 0,28 | 0,25 |
| <i>Bacteroidota</i> | Pirita | -0,13 | 0,62 | <i>Spirochaetota</i> | Pirita | 0,37 | 0,13 |
| | Pirita+Mn | 0,28 | 0,26 | | Pirita+Mn | -0,30 | 0,23 |
| | Pirita+Zn | 0,28 | 0,26 | | Pirita+Zn | -0,14 | 0,59 |
| | Pirita+As | 0,33 | 0,18 | | Pirita+As | -0,35 | 0,15 |
| <i>Cyanobacteria</i> | Pirita | -0,38 | 0,12 | <i>Myxococcota</i> | Pirita | -0,18 | 0,48 |
| | Pirita+Mn | 0,61 | 0,01 | | Pirita+Mn | 0,21 | 0,40 |
| | Pirita+Zn | 0,42 | 0,08 | | Pirita+Zn | 0,28 | 0,26 |
| | Pirita+As | 0,38 | 0,13 | | Pirita+As | 0,35 | 0,15 |
| <i>Planctomycetes</i> | Pirita | -0,01 | 0,97 | <i>Deinococcota</i> | Pirita | -0,51 | 0,03 |
| | Pirita+Mn | 0,18 | 0,46 | | Pirita+Mn | 0,37 | 0,13 |
| | Pirita+Zn | 0,00 | 0,99 | | Pirita+Zn | 0,57 | 0,01 |
| | Pirita+As | 0,19 | 0,46 | | Pirita+As | 0,21 | 0,40 |
| <i>Desulfobacterota</i> | Pirita | 0,44 | 0,07 | <i>Actinobacteriota</i> | Pirita | -0,16 | 0,54 |
| | Pirita+Zn | -0,11 | 0,66 | | Pirita+Mn | -0,40 | 0,10 |
| | Pirita+Zn | 0,10 | 0,69 | | Pirita+Zn | -0,16 | 0,53 |
| | Pirita+As | -0,40 | 0,10 | | Pirita+As | -0,30 | 0,22 |
| <i>Gemmatimonadota</i> | Pirita | -0,11 | 0,67 | <i>Firmicutes</i> | Pirita | 0,23 | 0,36 |
| | Pirita+Mn | -0,08 | 0,76 | | Pirita+Mn | -0,13 | 0,62 |
| | Pirita+Zn | -0,20 | 0,43 | | Pirita+Zn | -0,22 | 0,39 |
| | Pirita+As | -0,14 | 0,58 | | Pirita+As | -0,26 | 0,30 |
| <i>Acidobacteriota</i> | Pirita | -0,07 | 0,78 | <i>Patescibacteria</i> | Pirita | 0,16 | 0,52 |
| | Pirita+Mn | -0,19 | 0,45 | | Pirita+Mn | -0,18 | 0,49 |
| | Pirita+Zn | -0,11 | 0,66 | | Pirita+Zn | -0,17 | 0,49 |
| | Pirita+As | 0,02 | 0,93 | | Pirita+As | -0,21 | 0,41 |
| <i>Chloroflexota</i> | Pirita | 0,00 | 1,00 | | | | |
| | Pirita+Mn | -0,38 | 0,12 | | | | |
| | Pirita+Zn | 0,01 | 0,98 | | | | |
| | Pirita+As | -0,12 | 0,64 | | | | |

Anexo 8. Matriz de correlación de Spearman para minerales y bacterias.



Anexo 9. Proporciones de clases de bacterias en microbialitos.

| | HA-1 | HA-2 | HA-3 | BRN-2 | QL-1 | QL-2 | QL-3 | PL-1 | PL-2 | PL-3 |
|----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| <i>Alphaproteobacteria</i> | 24,85% | 29,94% | 12,17% | 15,87% | 10,63% | 9,62% | 4,67% | 10,14% | 14,60% | 15,08% |
| <i>Gammaproteobacteria</i> | 23,19% | 19,95% | 12,50% | 19,78% | 15,87% | 18,26% | 2,84% | 18,23% | 14,92% | 20,13% |
| <i>Cyanobacteria</i> | 8,79% | 9,32% | 7,77% | 6,24% | 2,82% | 2,58% | 3,15% | 5,19% | 4,34% | 5,55% |
| <i>Phycisphaerae</i> | 5,49% | 4,79% | 1,60% | 3,78% | 4,20% | 4,41% | 11,15% | 2,07% | 3,06% | 0,23% |
| <i>Bacteroidia</i> | 6,73% | 9,72% | 9,68% | 7,36% | 10,92% | 10,99% | 5,80% | 14,84% | 17,24% | 19,91% |
| <i>Rhodothermia</i> | 8,80% | 11,39% | 10,12% | 13,74% | 3,73% | 2,38% | 0,52% | 1,47% | 1,57% | 4,55% |
| <i>Desulfovibriona</i> | 1,43% | 0,73% | 3,13% | 3,94% | 1,50% | 2,51% | 1,51% | 0,72% | 1,86% | 0,58% |
| <i>Myxococotta</i> | 2,29% | 0,74% | 0,04% | 0,05% | 0,10% | 0,12% | 0,07% | 0,17% | 0,06% | 0,07% |
| <i>Deinococci</i> | 0,72% | 0,91% | 1,33% | 0,10% | 0,18% | 0,09% | 0,12% | 0,74% | 1,69% | 1,40% |
| <i>Planctomycetes</i> | 2,60% | 1,26% | 1,17% | 1,61% | 1,65% | 1,24% | 2,81% | 0,60% | 0,61% | 0,47% |
| <i>Gemmatimonadetes</i> | 2,70% | 0,24% | 0,47% | 0,25% | 0,47% | 0,97% | 0,43% | 1,58% | 1,99% | 1,57% |
| <i>Anaerolineae</i> | 0,96% | 1,33% | 12,29% | 1,80% | 8,08% | 6,50% | 14,96% | 11,56% | 6,75% | 4,99% |
| <i>Spirochaeta</i> | 0,16% | 1,09% | 5,03% | 7,50% | 10,75% | 10,48% | 6,96% | 2,26% | 4,57% | 5,08% |
| Otros | 11,29% | 8,59% | 22,70% | 17,98% | 29,10% | 29,85% | 45,01% | 30,43% | 26,74% | 20,39% |

Anexo 10. Proporciones de *Archaea* y *Eukarya* en microbialitos.

| ARCHAEA | | | | | | | | | | |
|--------------------------|-------------|-------------|-------------|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | HA-1 | HA-2 | HA-3 | BRN-2 | QL-1 | QL-2 | QL-3 | PL-1 | PL-2 | PL-3 |
| <i>Halobacteriota</i> | 53,5% | 58,0% | 16,5% | 57,1% | 41,2% | 21,6% | 11,5% | 13,9% | 30,8% | 24,0% |
| <i>Thermoplasmatota</i> | 18,6% | 15,4% | 32,8% | 23,2% | 28,5% | 34,0% | 16,1% | 27,9% | 12,7% | 14,2% |
| <i>Asgardarchaeota</i> | 1,9% | 2,4% | 33,9% | 1,3% | 15,1% | 5,0% | 41,8% | 22,7% | 6,7% | 8,3% |
| <i>Thermoproteota</i> | 8,5% | 7,6% | 4,5% | 1,8% | 3,9% | 5,6% | 4,0% | 3,4% | 4,9% | 4,4% |
| <i>Nanoarchaeota</i> | 6,7% | 5,1% | 7,3% | 11,9% | 5,8% | 23,6% | 14,7% | 26,1% | 37,5% | 39,3% |
| <i>Methanobacteriota</i> | 4,5% | 5,4% | 2,3% | 2,0% | 2,9% | 5,0% | 2,6% | 2,5% | 3,4% | 5,0% |
| Otros | 6,4% | 6,1% | 2,7% | 2,7% | 2,7% | 5,3% | 9,2% | 3,5% | 4,0% | 4,7% |
| EUKARYOTA | | | | | | | | | | |
| | HA-1 | HA-2 | HA-3 | BRN-2 | QL-1 | QL-2 | QL-3 | PL-1 | PL-2 | PL-3 |
| <i>Apicomplexa</i> | 0,3% | 0,4% | 0,5% | 0,0% | 1,0% | 3,0% | 6,0% | 0,0% | 0,0% | 0,0% |
| <i>Ascomycota</i> | 2,0% | 1,0% | 4,0% | 45,0% | 15,0% | 17,0% | 37,0% | 1,0% | 1,0% | 1,0% |
| <i>Basidiomycota</i> | 1,0% | 0,6% | 1,0% | 3,0% | 0,4% | 3,0% | 3,0% | 0,0% | 0,0% | 0,0% |
| <i>Bacillariophyta</i> | 80,0% | 86,0% | 79,0% | 10,0% | 48,0% | 35,0% | 2,0% | 98,0% | 98,0% | 98,0% |
| <i>Chlorophyta</i> | 1,0% | 1,0% | 2,0% | 8,0% | 4,0% | 4,0% | 6,0% | 0,0% | 0,0% | 0,0% |
| <i>Chytridiomycota</i> | 0,4% | 0,3% | 0,5% | 0,0% | 1,0% | 2,0% | 2,0% | 0,0% | 0,0% | 0,0% |
| <i>Mucoromycota</i> | 0,3% | 0,3% | 0,5% | 0,0% | 0,8% | 2,0% | 0,0% | 0,0% | 0,0% | 0,0% |
| <i>Stramenopiles</i> | 0,6% | 0,9% | 0,7% | 3,0% | 0,0% | 0,6% | 2,0% | 0,0% | 0,0% | 0,0% |
| <i>Cryptista</i> | 1,0% | 1,0% | 1,0% | 3,0% | 3,0% | 3,0% | 2,0% | 0,0% | 0,0% | 0,0% |
| Otros | 13,4% | 8,5% | 10,8% | 28,0% | 26,8% | 30,4% | 40,0% | 1,0% | 1,0% | 1,0% |

Anexo 11. Valores del Coeficiente de Spearman y p para arqueas

| Mineral | Dominio | Filo | Coeficiente de Spearman | Valor p |
|----------------|----------------|-------------------------|--------------------------------|----------------|
| Pirita | <i>Archaea</i> | <i>Thermoplasmatota</i> | 0,75 | 0,01 |
| | | <i>Poseidonii</i> | -0,55 | 0,10 |
| Pirita + Mn | <i>Archaea</i> | <i>Halobacteria</i> | 0,74 | 0,01 |
| | | <i>Methanosarcinia</i> | 0,73 | 0,02 |
| | | <i>Archaeoglobi</i> | 0,52 | 0,12 |
| | | <i>Nanoarchaeia</i> | -0,66 | 0,04 |
| | | <i>Lokiarchaeia</i> | -0,68 | 0,03 |
| Pirita + Zn | <i>Archaea</i> | <i>Methanomicrobia</i> | 0,59 | 0,07 |