



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**Análisis geoquímico de conchas del rudista
Titanosarcolites sp. en un depósito fosilífero del Cretácico
Superior de Chiapas, México**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

B I O L O G A

P R E S E N T A:

LUCÍA NADAL URÍAS



**DIRECTOR DE TESIS:
DR. PEDRO GARCÍA BARRERA
2015**

Ciudad Universitaria, D. F.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

1. Datos del alumno

Nadal

Urías

Lucía

56 59 93 66

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias

Biología

305501769

2. Datos del tutor

Dr.

Pedro

García

Barrera

3. Datos del sinodal 1

Dr.

Jaime

Urrutia

Fucugauchi

4. Datos del sinodal 2

Dr.

Marcelo

Aguilar

Piña

5. Datos del sinodal 3

Dr.

Juan Francisco

Sánchez

Beristain

6. Datos del sinodal 4

M. en C.

Daniel

Navarro

Santillán

7. Datos del trabajo escrito

Análisis geoquímico de conchas del rudista Titanosarcollites sp. en un depósito fosilífero del Cretácico

Superior de Chiapas, México

60 p

2015

Agradecimientos

A mi asesor, el Dr. Pedro García Barrera por brindarme los recursos, el apoyo y el tiempo necesarios para la realización de este trabajo.

Al Dr. Jaime Urrutia, al Dr. Marcelo Aguilar, al Dr. Francisco Beristain y al Ma. en C. Daniel Navarro por su tiempo en leer esta tesis y por sus aportaciones que permitieron mejorarla.

A mis compañeros del Museo de Paleontología por sus consejos y por lo que aprendí de su experiencia.

Agradezco enormemente a la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Ciencias que me dieron educación y cultura.

TABLA DE CONTENIDOS

RESUMEN	3
INTRODUCCIÓN	4
ANTECEDENTES	5
<i>Contexto paleogeográfico, paleoclimático y paleoecológico del Cretácico Superior (Maastrichtiano)</i>	5
<i>Consideraciones taxonómicas, ecológicas y estructurales de los rudistas</i>	9
<i>La geoquímica como herramienta para el análisis paleoambiental</i>	12
<i>Fundamentos teóricos del análisis geoquímico</i>	18
OBJETIVOS	23
ÁREA DE ESTUDIO	24
MARCO GEOLÓGICO	25
<i>General</i>	25
<i>Particular</i>	27
METODOLOGÍA	28
<i>Metodología de campo</i>	28
<i>Metodología de gabinete</i>	28
<i>Análisis Geoquímico por Espectrometría Plasma-Masa Inductivamente Acoplada con Ablación Láser</i> <i>(LA-ICP-MS)</i>	29
<i>Procesamiento de datos y análisis estadístico</i>	30

RESULTADOS, INTERPRETACIÓN Y DISCUSIÓN

<i>Conservación del material y comparación de mineralogía original</i>	31
<i>Reemplazamiento del material original por un silicato</i>	34
<i>Elementos presentes en mayor proporción</i>	36
<i>Elementos presentes en menor proporción</i>	38
<i>Escenarios hipotéticos de reemplazamiento y silificación</i>	40
<i>Consideraciones estratigráficas e interpretación sedimentológica de los estratos</i>	42
CONCLUSIONES	49
REFERENCIAS	51
ANEXO 1	59

RESUMEN

El presente trabajo comprendió el análisis geoquímico por Espectrometría Plasma-Masa Inductivamente Acoplada con Ablación Láser (LA-ICP-MS), de 6 ejemplares de una nueva especie de rudista del género *Titanosarcolites* descrita por Oviedo (2005). Los ejemplares fueron recolectados al noroeste de Tuxtla Gutiérrez, en el estado de Chiapas, México, en un afloramiento de la parte alta de la Formación Ocozocoautla correspondiente a una edad Maastrichtiense, Cretácico Superior.

A partir de los datos geoquímicos obtenidos, se determinó que las concentraciones de estroncio (Sr) y manganeso (Mn) describían cambios en la mineralogía original de las conchas, indicando la presencia de un material diagenetizado lo cual imposibilitó la obtención de datos paleoambientales a partir de datos geoquímicos. Por otro lado se identificó la presencia de un silicato, denotada por la correlación negativa que mostró el silicio (Si) con el calcio (Ca). De igual forma se estableció que el silicato estaba acompañado de aluminio (Al), hierro (Fe), magnesio (Mg) y titanio (Ti).

Finalmente se realizaron algunas consideraciones estratigráficas sobre los estratos observados durante la salida de campo. A partir de este análisis y de una interpretación sedimentológica, se lograron identificar al menos tres eventos de cambios importantes en la composición biótica y en las características sedimentológicas que podrían estar representando, cambios en la profundidad, aumentos en el aporte de terrígenos, o la acción de ambos en la columna. La identificación de estos cambios, que muestran un patrón de ritmicidad, permite reconocer al Maastrichtiano en Chiapas como un periodo de fluctuaciones ambientales importantes para los ecosistemas marinos.

INTRODUCCIÓN

Lyell (1837) es de los primeros en proponer un clima excepcionalmente cálido para el periodo Cretácico a partir de la descripción de los depósitos de calizas de creta de Dinamarca y Suecia. Desde entonces los estudios que comprenden una reconstrucción paleoambiental han evolucionado enormemente en cuanto a metodologías y posibilidades. No obstante, Lyell estaba en lo correcto, el Cretácico es un periodo que representa uno de los mejores modelos de calentamiento global a los que podemos acceder como paleontólogos (Skelton, 2003). Dentro de este periodo, el Maastrichtiano representa un intervalo de tiempo interesante debido a las importantes fluctuaciones ambientales que se dieron en los ecosistemas marinos, principalmente en términos de temperatura y nivel del mar (Barrera y Savin, 1999; Miller *et al.*, 2003; Hay, 2008).

La geoquímica se ha convertido en las últimas décadas en una herramienta invaluable para dilucidar factores ambientales a los que se vieron sujetos en su momento histórico los organismos estudiados en el campo de la paleobiología (Zachos *et al.*, 2001; deMenocal, 2004; Kerr, 2005; Anbar *et al.*, 2007; Monge *et al.*, 2015). La obtención de datos geoquímicos en este trabajo se realizó utilizando la técnica de Espectrometría de Masas Inductivamente acoplada a Plasma (ICP-MS, por sus siglas en inglés), la cual se acopló a un sistema de ablación por láser (LA-ICP-MS). Esta metodología permitió la obtención de datos de alta resolución gracias a los bajos límites de detección que exhibe. Por otro lado, el reducido uso de rudistas en el campo de la geoquímica (Al-Aasm, 1984; Al-Aasm y Veizer, 1986; Opdyke *et al.*, 1995; Steuber, 1996, 1999; Steuber *et al.*, 1998, 2005; Huang *et al.*, 2006; Huck *et al.*, 2012; y Steuber y Schlüter, 2012; Sánchez-Beristain *et al.*, 2015), así como la falta de trabajos de esta índole realizados con material proveniente de México, incentivaron fuertemente la elaboración del presente trabajo.

El análisis geoquímico se realizó sobre restos fósiles de una nueva especie de rudista del género *Titanosarcolites* descrita por Oviedo (2005), la cual presenta conchas con un marco mineralógico interesante por presentar dos formas de carbonato de calcio diferentes, la aragonita y la calcita baja en magnesio (Mg). A partir de este material se obtuvieron datos geoquímicos, sobre los cuales posteriormente se llevó a cabo un análisis con la finalidad de establecer el grado de conservación de las muestras. Finalmente se realizó una interpretación sedimentológica y estratigráfica que denota cambios ambientales importantes en el mar epicontinental de Chiapas durante el Maastrichtiano, con el cual se busca complementar el registro paleoambiental del Cretácico Superior en México.

ANTECEDENTES

Contexto paleogeográfico, paleoclimático y paleobiológico del Cretácico Superior (Maastrichtiano)

Los abundantes datos geológicos, geoquímicos y sedimentológicos obtenidos sobre el Periodo Cretácico (145 a 65 Ma. de acuerdo a Cohen *et al.* 2013) a nivel mundial, nos permiten saber que fue un periodo geológico de condiciones ambientales extremadamente diferentes a las presentes hoy en día (Hay, 2008). Las diferencias más notables se dan en términos de la geografía, el clima, y el nivel del mar, así como de la composición biológica, tanto terrestre como marina. El Periodo Cretácico se caracteriza también por haber tenido importantes fluctuaciones climáticas y eustáticas, las cuales están ampliamente evidenciadas en los depósitos geológicos de todo el periodo (Skelton, 2003).

Probablemente una de las condiciones más características del Periodo Cretácico fue la predominancia de un clima cálido y homogéneo a nivel global, con gradientes latitudinales de temperatura mucho más bajos a los que se observan hoy en día (Frakes, 1999). El consenso general en cuanto a la causa de este clima cálido es que este fue resultado de concentraciones muy altas de gases invernadero, como el CO₂ y posiblemente CH₄, que además tenían un efecto exacerbado por las grandes cantidades de vapor generadas como consecuencia de las altas temperaturas (Hay, 2008).

El contexto paleogeográfico del Cretácico está determinado por la separación del supercontinente Pangea, proceso que se inicia durante el Jurásico Inferior, y que durante el Jurásico Superior resulta en la formación de Laurasia, en el norte (compuesta por Norteamérica y la mayor parte de Eurasia), y Gondwana, en el sur (compuesta por Sudamérica, África, Arabia, India, Madagascar, Antártica y Australia), con la presencia del mar de Tethys, un mar ecuatorial que permitía el flujo de las corrientes oceánicas entre ambas masas continentales (Hallam, 1994). Durante el Cretácico la configuración paleogeográfica anteriormente dominada por la presencia de estos dos supercontinentes se modificó a una con un mayor número de masas continentales las cuales llegaban a latitudes más altas (Figura 1). Esto tuvo como consecuencia la formación de los océanos Atlántico, Pacífico e Índico, permaneciendo un pequeño océano Tethys entre India y Eurasia (Skelton, 2003).

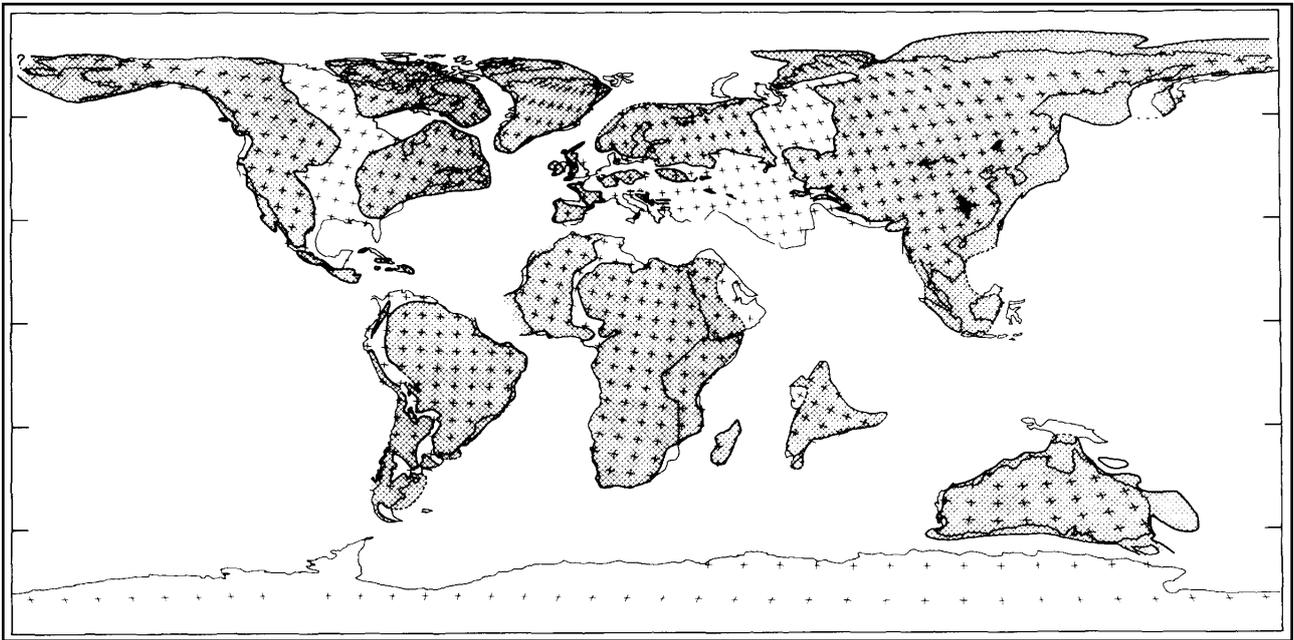


Figura 1. Distribución paleogeográfica de las masas continentales durante el Maastrichtiano (Cretácico Superior), en donde la reconstrucción de la posición relativa de los continentes se muestra conforme a paleolatitudes. Las áreas terrestres se encuentran sombreadas y las marcas de latitud que se muestran a los lados representan incrementos de 30° a partir del Ecuador (0°). Tomado de Barron (1987).

Las diferencias entre el arreglo de las cuencas oceánicas durante el Cretácico, la ausencia de capas de hielo de volumen considerable como consecuencia de las altas temperaturas, así como los altos niveles eustáticos de los mares, tienen como implicación que las corrientes oceánicas diferían enormemente de las actuales. Lo anterior comprometió no solo al sistema climático del Cretácico, sino también a la oxigenación de las aguas profundas de mares y océanos de este periodo, las cuales parecen haber pasado por periodos de anoxia (Jenkyns, 1980; Wilson y Norris, 2001).

Asociado a las altas temperaturas registradas para el periodo Cretácico, los altos niveles eustáticos de los mares, tienen como consecuencia la formación de nuevos mares epicontinentales caracterizados por cubrir grandes extensiones y presentar profundidades menores a los 100 metros (Barron, 1987; Miller y Foote, 2009). Uno de estos mares epicontinentales caracterizó a la zona de México (Figura 2) durante todo el periodo, convirtiéndose hacia el norte en el Mar Interior Occidental de América del Norte (Nicholls y Russell, 1990).

Estos mares epicontinentales cretácicos están evidenciados en el registro sedimentológico, por la presencia de plataformas carbonatadas de gran extensión formadas a latitudes bajas. México pertenece a la plataforma carbonatada del Nuevo Mundo, en la cual se incluyen también a la parte sur de Estados Unidos y al Caribe. Por otro lado a la plataforma carbonatada del Viejo Mundo, la componen el Mediterráneo y regiones del Oriente Medio. Ambas presentan

cambios importantes con periodos de crecimiento seguidos de interrupciones a nivel global (Simo *et al.*, 1995). En el caso del Golfo de México la subsidencia lenta que comenzó en el Jurásico Medio y que continúa hoy en día también favoreció la formación de varios kilómetros de espesor de sedimentos carbonatados en las plataformas someras que bordeaban la cuenca (Padilla, 2007).

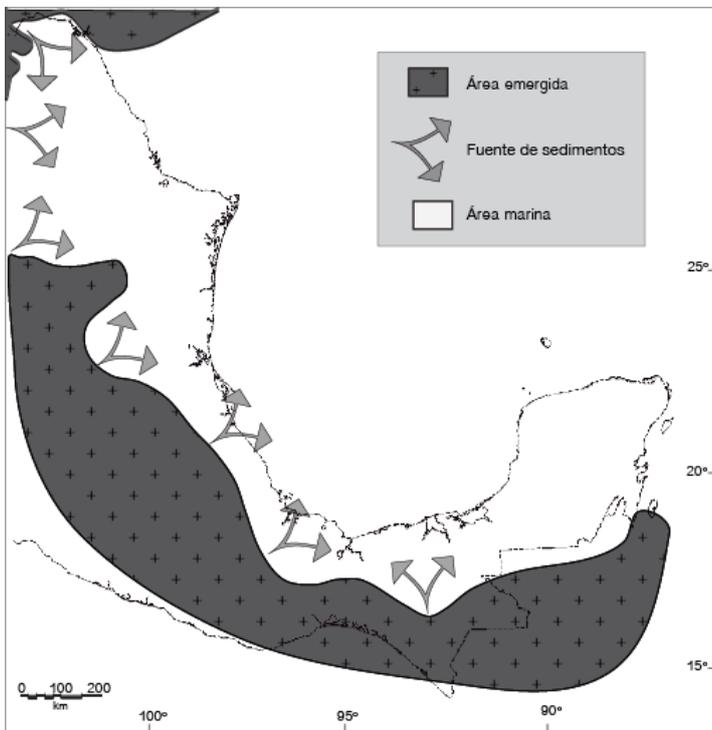


Figura 2. Paleogeografía del sureste mexicano durante Turoniano-Maastrichtiano. Las áreas emergidas se muestran sombreadas, y las flechas muestran el aporte de sedimentos provenientes del occidente y del sur. Las fronteras del país se muestran como referencia. Modificado de Padilla (2007).

Estos sistemas biosedimentarios fueron resultado de la actividad de una biota distintiva de organismos bentónicos con conchas calcáreas. Dentro de estas congregaciones de organismos destacan algas con esqueletos calcáreos, foraminíferos bentónicos, moluscos bivalvos y gasterópodos, así como corales y otras formas de organismos coloniales. Entre los moluscos bivalvos más abundantes, en especial para el Cretácico Superior, se encuentran los rudistas (orden *Hippuritoida*). Este grupo de moluscos bivalvos heterodontos dominó el Mar de Tethys durante el Cretácico formando grandes asociaciones (Skelton, 2003).

Dichas asociaciones se daban generalmente en forma de arrecifes tropicales contruidos predominantemente por corales y rudistas. Hubo un cambio importante de una dominancia de corales como los constructores de arrecifes en el Cretácico Inferior tanto en el área del Tethys como en la del Caribe (Höfling y Scott, 2002), a una dominancia de rudistas como los bioconstructores durante el Cretácico Superior (Johnson *et al.*, 2002). Sin embargo, la diversidad coralina se mantuvo estable y en muchas zonas del Tethys y del Caribe coexistieron de manera exitosa formando complejas formaciones arrecifales (Baron-Szabo *et al.*, 2006). La diversidad más alta y el nivel más alto de endemismo para este grupo de organismos se da durante el Maastrichtiano (Hallam, 1994).

El caso del Cretácico Superior (Cenomaniano a Maastrichtiano) es interesante ya que es un periodo de gran variabilidad en los sistemas oceánicos (Barrera y Savin, 1999). De acuerdo a Miller *et al.* (2003) lo anterior es especialmente cierto en el caso de los cambios en el nivel del mar, los cuales se reportan en términos de decenas de metros y en escalas temporales de menos de 1 Ma., a pesar de las altas temperaturas que pudieron haber existido. Por otro lado Dubicka y Peryt (2012) también reportan cambios eustáticos en el nivel del mar basándose en un análisis de cambios en las asociaciones de foraminíferos planctónicos y bentónicos, entre los cuales destacan *Heterohelix striata*, *Guembelitra cretacea*, *Bolivina decurrens* y *Globorotalites hiltermanni*. Los cambios de temperatura hacia finales de este periodo también parecen haber sido relevantes, siendo generalizada la opinión de que las temperaturas más cálidas ocurrieron a mediados del Cretácico, dando paso a un marcado declive en la temperatura durante el Maastrichtiano (Hallam, 1994; Hay, 2008).

Consideraciones taxonómicas, ecológicas y estructurales de los rudistas

Los rudistas son un grupo de organismos extintos que forman el Orden Hippuritoida, fueron moluscos bivalvos grandes, de conchas gruesas, exclusivamente marinos y con valvas de formas asimétricas. Fueron animales gregarios ampliamente distribuidos durante el Cretácico, que vivían fijados al sustrato y podían encontrarse en parches, en bancos o formando arrecifes (García-Barrera, 2006). Este grupo de organismos aparece por primera vez durante el Jurásico Superior y se extingue en el límite Cretácico/Paleógeno, teniendo un alcance estratigráfico aproximado de 80 Ma. La máxima diversidad morfológica se da durante el Cretácico Inferior bajo condiciones ambientales favorables, mientras que la mayor diversidad específica se da durante el Cretácico Superior (Martinell *et al.*, 2009). Los rudistas prosperaron en ambientes marinos someros tropicales y subtropicales, y su alta plasticidad morfológica les permitió adaptarse a diferentes condiciones ambientales, convirtiéndolos en uno de los grupos dominantes durante el Cretácico (Ortega, 2011).

La microestructura de la concha de los hippuritoideos refleja las características observadas en la Clase Bivalvia, ya que también presentan una concha formada por dos formas distintas de carbonato de calcio, las cuales consisten en una serie de capas internas de aragonita y una capa externa de calcita baja en Mg (LMC por sus siglas en inglés) (Steuber, 1999). Tanto la calcita como la aragonita están formadas por cristales de carbonato de calcio (CaCO_3), y se diferencian por la morfología de los cristales que son romboédricos en la calcita y ortorrómbicos en la aragonita, y también en que esta última presenta un grado más alto de dureza que la calcita. La diferencia en la estructura cristalina los convierte en polimorfos y les confiere diferentes características, una de las más notables es la mayor inestabilidad que presenta la

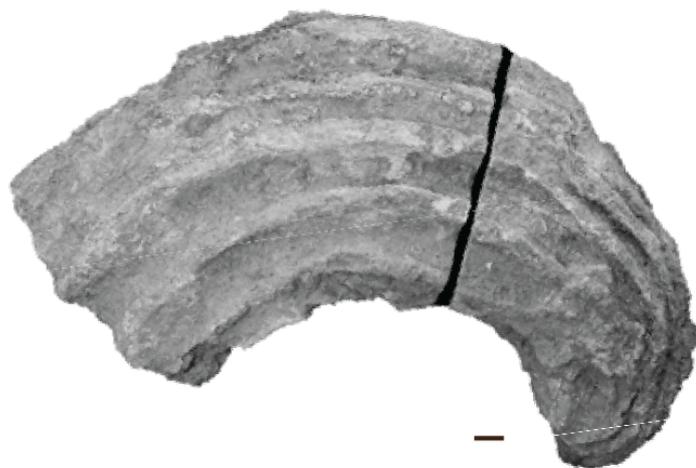


Figura 3. Vista dorsal de la valva izquierda de "*Titanosarcolites* sp. nov. 1 pendiente de denominación". Barra de escala = 1cm. Tomado de Oviedo (2005).

aragonita en comparación con la calcita, en donde la primera es 16% más soluble en cualquier solvente, que la segunda (Curl, 1962). La LMC a su vez es más estable que la calcita alta en Mg (HMC), y ambas se diferencian entre sí por la concentración de $MgCO_3$ que presentan. Cuando estos minerales presentan valores menores a 4 mol% de $MgCO_3$ son considerados como LMC, mientras que cuando presentan valores mayores a 4 mol% de $MgCO_3$ son considerados como HMC (Flügel, 2010). A pesar de la estabilidad relativa que presenta la LMC sobre la aragonita y la HMC, esta también puede sufrir procesos de recristalización (Al-Aasm y Veizer, 1986).

En el caso de los rudistas la aragonita proveía de fuerza a la concha y servía como sitio de anclaje de la musculatura y otros tejidos, mientras que la LMC proveía de estabilidad al organismo y estaba en contacto directo con el ambiente. En los rudistas más primitivos las capas aragoníticas ocupaban el mayor porcentaje mientras que la calcita estaba limitada a una capa muy delgada, en representantes más tardíos esta proporción se mantuvo prácticamente igual, y finalmente la calcita se convierte en el polimorfo de mayor proporción en los ejemplares de mayor tamaño (Ortega, 2011). La diferencia que existe en la estabilidad de estos dos carbonatos de calcio tiene como resultado que las capas internas de aragonita se hayan convertido, en la mayoría de los fósiles, a LMC debido a la estabilización mineralógica (Steuber, 1999).

El género *Titanosarcolites* (Trechmann, 1924) pertenece a la Familia Antilocaprinidae (Mac Gillavry, 1937), la cual está restringida al Cretácico Superior de la zona del Caribe, y en la que el hábito principal de vida era el recumbente, además de que presentaban un patrón característico de cavidades y canales en una o en ambas valvas (Martinell *et al.*, 2009). Por su parte el género *Titanosarcolites* está compuesto por organismos en los cuales las dos valvas se encuentran curvadas en un mismo plano, con las puntas apuntándose entre ellas. Esta morfología es interpretada como un hábito de vida recumbente en donde ambas valvas se encontraban recostadas sobre el sustrato, y en el cual los organismos se encontraban acostados sobre su lado anteroventral en el piso marino (Stephenson, 1938).

La nueva especie "*Titanosarcolites* sp. nov. 1 pendiente de denominación" descrita por Oviedo (2005) y a la cual pertenecen las muestras utilizadas para fines del estudio geoquímico de este trabajo, presenta una concha grande, alargada, equivalva y curvada hacia el lado dorsal (Figura 3). Oviedo (2005) identifica también como esta especie, a organismos previamente clasificados como *T. giganteus* por Chubb (1971), así como a organismos clasificados por Mac Gillavry (1937) como *T. alatus*, y finalmente a ejemplares descritos por Pons *et al.* (2005). De acuerdo a lo anterior

"*Titanosarcolithes* sp. nov. 1 pendiente de denominación" se encuentra no solo en el sur de México, sino también en Jamaica, Cuba y República Dominicana, es decir que la distribución de esta especie corresponde a la zona del Caribe. En cuanto a la composición de la estructura interna de esta nueva especie y basándose en el radio de las valvas, se le atribuye un porcentaje aproximado del 5% a la capa externa de calcita baja en Mg, mientras que un 50% corresponde a la mineralogía aragonítica de las capas internas y finalmente un 45% forma parte de la cavidad interna del bivalvo, similar a lo reportado por Al-Aasm (1984) para otros hipuritoideos.

ANTECEDENTES

La geoquímica como herramienta para el análisis paleoambiental

Los estudios geoquímicos tienen sus inicios durante el Siglo XVIII con el desarrollo paralelo de la geología y la química. Es durante esta época que los trabajos de Antoine Lavoisier, Humphry Davy, John Dalton, entre otros, sobre la naturaleza de los elementos químicos contribuyeron fuertemente al debate geológico sobre la composición de la Tierra (Kvenvolden, 2006). Es el químico suizo C. F. Schönbein, el que en 1838 acuña por primera vez el término geoquímica. Sin embargo, no es hasta el Siglo XX (1910 a 1925), con el establecimiento de importantes laboratorios en varias instituciones geológicas, que la geoquímica se constituye como una disciplina independiente (McSween *et al.*, 2003).

Durante el Siglo XX la geoquímica tiene una serie de fuertes impulsos gracias a importantes avances tecnológicos, entre los que destacan los trabajos de von Laue (1912) sobre la difracción de sustancias cristalinas y su estructura atómica interna; así como los trabajos de Victor M. Goldschmidt y colaboradores en la década de 1920, en los cuales se determinó la estructura de un gran número de minerales, a partir de las cuales se formularon una serie de principios relacionados con la distribución de los elementos en compuestos naturales (Fortescue, 1980).

Por otro lado, el desarrollo de la espectrometría de masas de alta precisión, a finales de la década de 1930, trajo consigo el desarrollo de la química de isótopos. A partir de los trabajos realizados por Harold Urey y colaboradores, en la década de 1940, los isótopos estables se volvieron herramientas ampliamente usadas en geoquímica ambiental.

Desde entonces cada avance tecnológico ha tenido un gran impacto en el desarrollo de la geoquímica, la cual se ha consolidado fuertemente como una herramienta de gran importancia en varios campos de investigación, siendo uno de ellos la paleontología (Kvenvolden, 2006).

En paleontología, la reconstrucción de paleoambientes representa uno de los aspectos más importantes a considerarse cuando se está trabajando un yacimiento fósil. A nivel local nos ayuda a comprender el grado y las

formas de conservación de los fósiles, así como la naturaleza del yacimiento, mientras que a un nivel más general nos brinda información importante sobre los cambios ambientales globales. En este sentido la geoquímica representa una herramienta invaluable para los estudios paleoambientales, ya que provee datos sólidos sobre diferentes factores ambientales y climáticos. En los casos en los que se estudian paleoambientes marinos la geoquímica nos permite determinar condiciones como temperatura, salinidad, condiciones redox, y profundidad entre otros.

El estudio de paleoambientes a partir de las evidencias geoquímicas se basa en un alto grado de conservación del material del cual se está obteniendo la muestra, y la calidad y veracidad de los datos que se obtengan estarán siempre condicionadas por esta conservación, que a su vez está condicionada por el grado de diagénesis que presenta el material. La diagénesis, definida como cualquier cambio químico, físico, o biológico, que sufre un sedimento tras su deposición inicial (Marshak, 2012), es capaz de alterar la composición química original de los materiales fósiles, volviendo poco certeras a las inferencias ambientales que se pueden hacer a partir de los datos geoquímicos (Higginson, 2009).

Los datos de geoquímica provenientes de material diagenetizado, a pesar de no ser una fuente de información confiable para una reconstrucción paleoambiental, presentan posibilidades de estudio en cuanto al material que reemplazó al material original, así como a la serie de procesos que sufrió el material en cuestión. Por una parte pueden arrojar datos sobre la incorporación de elementos durante eventos postdeposicionales, así como sobre los índices de partición de distintos elementos en diferentes materiales (Al-Aasm y Veizer, 1986). Por otro lado este tipo de material también representa una fuente de información sobre los efectos que tienen distintos procesos diagenéticos sobre la composición elemental e isotópica de las muestras (Al-Aasm, 1984).

Debido a que el estado de diagénesis de un material a partir del cual se quieren obtener datos geoquímicos determina el tipo de datos y de interpretaciones que se podrán obtener y llevar a cabo, analizar el grado y características de la diagénesis es el primer paso a realizar en un estudio de esta naturaleza. Existen varios métodos para determinar el grado de diagénesis que presenta un material, y la elección de uno u otro depende de las posibilidades que presenta el material que se quiere estudiar, algunos factores como la cantidad de material con la que se cuenta, la fragilidad del material, etc., son importantes en este aspecto. Algunos de estos métodos implican la realización de láminas delgadas

y su posterior tinción, o la simple observación de cortes de las muestras bajo el microscopio electrónico; mientras que otros, también ampliamente utilizados, se basan en un análisis por fluorescencia de rayos-X. De igual forma, los mismos datos resultantes de un estudio geoquímico completo, se utilizan para obtener de manera cuantitativa una medida de la diagénesis del material (McSween *et al.*, 2003).

Las metodologías que utilizan técnicas de láminas delgadas, se basan en determinar de manera visual la composición del material; si se observa una composición correspondiente con la mineralogía original, las probabilidades de que el material tenga un bajo grado de diagénesis son altas. Por otro lado la observación del material bajo el microscopio electrónico tiene el objetivo de observar las estructuras microscópicas que presenta el material. En este caso si se logran observar estructuras prismáticas fibrosas, que corren de manera paralela entre ellas, es un buen indicador de un bajo grado de diagénesis. Finalmente los datos geoquímicos pueden arrojar información sobre el grado de diagénesis, particularmente las concentraciones de estroncio (Sr) y de manganeso (Mn) son buenos indicadores de diagénesis en conchas de carbonato formadas por organismos marinos, debido a la tasa diferencial a la que dichos elementos se incorporan a carbonatos de origen inorgánico y de origen biológico (Steuber, 1999).

El material no diagenetizado presenta abundantes posibilidades para realizar un estudio geoquímico, y en las últimas décadas se ha ampliado el uso y el conocimiento del comportamiento de diferentes elementos para ser utilizados como proxies de distintas condiciones ambientales. Entendiendo a un proxy como un indicador que provee medidas indirectas de un proceso (Higginson, 2009), algunos de los proxies relevantes y actuales para ambientes marinos son los siguientes:

(i) Algunos metales de transición, en particular hierro (Fe) (Canfield *et al.*, 1992), uranio (U), vanadio (V) y molibdeno (Mo) (Tribovillard *et al.*, 2006) han sido ampliamente utilizados como proxies de condiciones paleoredox. Lo anterior debido a que las transformaciones químicas y las especiaciones que pueden sufrir, están fuertemente ligadas a la presencia o ausencia de O₂ (Severmann y Anbar, 2009).

(ii) En términos de paleoproduktividad varios proxies son utilizados dependiendo de las particularidades del material con el que se trabaja. Por un lado el contenido de materia orgánica ha servido para reconstruir productividad debido a la relación directa que guardan estos dos (Paytan, 2009). Más generalizado es el uso

del fósforo (P) como proxy de paleoproductividad, esto gracias a que el P es un nutriente importante y se incorpora al fitoplancton a una tasa constante (Delaney, 1998). Finalmente también el níquel (Ni) y el cobre (Cu) han sido utilizados como proxies de condiciones de paleoproductividad (Tribovillard *et al.*, 2006)

(iii) El uso de boro (B) como proxy indicador de paleosalinidad, sigue siendo ampliamente utilizado desde su publicación por Frederickson y Reynolds (1960). El boro es un excelente indicador de salinidad ya que su concentración aumenta de manera lineal conforme aumenta la salinidad del agua. También se ha popularizado el uso de biomarcadores, en donde los patrones de distribución de los hidrocarburos pueden ser interpretados para reflejar condiciones de paleosalinidad de acuerdo a como estas afectan las reacciones degradativas a las que se ven sujetos estos compuestos (Barakat y Rullkötter, 1997).

(iv) Existen varios proxies bien establecidos de paleotemperaturas, el primero y aun ampliamente utilizado se basa en el análisis de isótopos estables de oxígeno (O). El uso de isótopos de oxígeno como paleotermómetros se basa, de manera general y al igual que el resto de estudios geoquímicos que utilizan isótopos, en la diferencia de comportamiento que presentan los distintos isótopos de un elemento entre si, bajo las mismas condiciones (Weinelt, 2009). También se utilizan biomarcadores relacionados con la productividad y el crecimiento de algas marinas a temperaturas específicas (Müller *et al.*, 1998). Finalmente en las últimas décadas se ha desarrollado el uso de concentraciones de Mg como paleotermómetro (Nürnberg *et al.*, 1996).

El característico tamaño grande, así como el grosor de la concha de los rudistas del Cretácico Superior promete muestras de una alta resolución temporal para el análisis geoquímico (Steuber, 1999). Por otro lado la naturaleza bimineralítica (calcita baja en Mg y aragonita) y en capas de las conchas de los rudistas plantea un escenario interesante para estudiar la estabilización mineralógica de ambos carbonatos, así como para analizar los cambios en la tasa de partición de otros elementos en las diferentes capas de la concha (Al-Aasm y Veizer, 1986). Los análisis geoquímicos en conchas de rudistas son relativamente recientes, entre las publicaciones más relevantes cabe mencionar las siguientes:

- (i) Al-Aasm (1984) y posteriormente Al-Aasm y Veizer (1986), analizan los cambios en la concentración de elementos traza y la estabilización diagenética de los diferentes componentes de la concha de rudistas de las familias Hippuritidae, Radiolitidae, Requiiniidae, Caprinidae y Monopleuridae. Ambos trabajos concluyen que las magnitudes de la repartición de elementos traza difieren para cada componente estructural.
- (ii) Opdyke *et al.* (1995) llevan a cabo un análisis geoquímico, diagenético y petrográfico sobre muestras de un arrecife de rudistas del Cretácico Superior. Dicho trabajo calculó temperaturas cercanas a las de la superficie oceánica de los trópicos modernos utilizando isótopos de oxígeno, además de concluir que la sedimentación en las aguas someras del Cretácico Superior estaba dominada por calcita y no por aragonita.
- (iii) Steuber (1996, 1999) y Steuber *et al.* (1998) determinan variaciones estacionales de paleotemperatura y paleosalinidad a partir de un análisis de isótopos estables ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) en diferentes especies de rudistas, y proponen promedios de vida y tasas de crecimiento para los organismos observados.
- (iv) Steuber y Rauch (2005) identifican cambios importantes en los valores de Mg/Ca de agua marina en conchas de rudistas (Requiiniidae, Polyconitidae, Radiolitidae, Hippuritidae), proponiendo que estos son resultado de variaciones en la actividad tectónica del Cretácico Inferior.
- (v) Huang *et al.* (2006) analizan concentraciones de Mn, Sr, SiO_2 , Al_2 , así como valores de $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ y $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ presentes en las conchas de diferentes especies de rudistas, en base a lo cual interpretan la historia diagenética de los fósiles.
- (vi) Huck *et al.* (2012) reconstruyen la evolución de temperaturas superficiales marinas durante el Barremiano-Aptiano a partir de un análisis de geoquímica de isótopos agrupados de carbono en conchas de rudistas (*Toucasia*, *Requenia*).

- (vii) Steuber y Schlüter (2012) establecen edades y detallan biozonas para la fauna rudista del Tethys Mediterráneo, a partir de un análisis de los cambios en los valores de isótopos de Sr de agua marina reflejados en la concha de rudistas provenientes de varias localidades mediterráneas.
- (viii) Sánchez-Beristain *et al.* (2015) llevan a cabo el primer análisis de conchas de rudistas utilizando la técnica de Espectrometría Plasma-Masa Inductivamente Acoplada con Ablación Láser (LA-ICP-MS), misma que se utiliza en este trabajo, con muestras obtenidas tanto de la especie *Biradiolites rudissimus* Trechmann, como de "*Titanosarcolites* sp. nov. 1 pendiente de denominación" (Oviedo, 2005).

ANTECEDENTES

Fundamentos teóricos del análisis geoquímico

El estroncio (Sr) es un elemento que se encuentra de manera natural en cuerpos de agua, y su aporte es de origen tanto hidrotermal, como continental, siendo este último el más relevante actualmente (Claude y Hamelin, 2007). Sus aplicaciones en el campo de la geoquímica abarcan una gama muy amplia de parámetros que van desde la interpretación de datos de temperaturas, tasas de crecimiento en animales con conchas, y tasas de precipitación, salinidad y diagénesis, entre otros (Steuber, 1999). Su utilidad reside en las variaciones sustanciales de la concentración de dicho elemento que se observan entre rocas sedimentarias y las aguas superficiales, y subterráneas, a partir de las cuales se da la sedimentación, así como del comportamiento de fraccionamiento conocido que presenta el elemento (Banner, 1995).

Desde hace más de cinco décadas se propuso la aplicación del Sr como un elemento traza para el análisis de diagénesis en carbonatos, y se basa en la forma en que dicho elemento se incorpora a los carbonatos (Holland *et al.*, 1964; Kinsmann, 1969).

Los elementos traza como el Sr, pueden ser incorporados a los minerales por varias vías (Banner, 1995):

- (i) como impurezas en forma de inclusiones fluidas o minerales
- (ii) por oclusión de defectos en la red cristalina
- (iii) por absorción a superficies crecientes del cristal
- (iv) por sustitución sólido-solución de un elemento mayor que sea constituyente estructural y esencial del mineral

La incorporación de Sr a los carbonatos se da de manera más significativa por la última vía, en donde el catión Sr^{2+} sustituye al calcio (Ca^{2+}) en la estructura del CaCO_3 , esto como resultado de que ambos iones presentan tamaños y cargas similares. Dado que la incorporación de este elemento está estrechamente ligada al tipo de sistema cristalino que presenta el mineral, la tasa de incorporación de Sr varía para diferentes carbonatos (Banner, 1995).

Prueba de lo anterior es el hecho de que la calcita y la aragonita precipitadas experimentalmente a partir de soluciones idénticas, presentan marcadas diferencias en su concentración de Sr, debido a diferencias en sus estructuras cristalinas. Más específicamente, el sitio del Ca^{2+} es de mayor tamaño en la estructura ortorrómbica de la aragonita, a comparación del tamaño del sitio del Ca en la estructura romboédrica o trigonal que presenta la calcita. Esta diferencia en el tamaño del sitio del Ca resulta en que la aragonita presenta una tasa de sustitución de Ca por Sr mayor que la calcita, y por lo tanto tiene una concentración mayor de este último elemento. Para el caso de la aragonita biótica estos valores oscilan entre las 6,000 y las 12,000 ppm (Mastandrea y Russo, 1995).

Además del sistema cristalino del mineral, existen otros factores que tienen un impacto directo sobre la incorporación de cationes a carbonatos. Estudios experimentales han demostrado que la tasa de precipitación de los carbonatos tiene un efecto importante en la concentración de Sr que se observa en la calcita. Cuando las tasas de precipitación son altas, la sustitución de Ca^{2+} por Sr^{2+} aumenta debido a una disminución en la habilidad de la red cristalina de calcita para distinguir entre dos cationes de la misma carga. En el caso de la calcita biótica o biogénica la tasa de secreción esquelética afecta el comportamiento de partición del elemento traza (Banner, 1995).

A pesar de que la tasa de incorporación de materia orgánica al carbonato, es decir el incremento en crecimiento, varía significativamente entre organismos, es ampliamente aceptado que la mayoría de la fauna marina produce incrementos en su exoesqueleto calcáreo en una escala de tiempo que va desde las 24 horas hasta los 15 días (Carpenter y Lohmann, 1992). Esto resulta en que las tasas de precipitación de calcita biótica sean muy superiores a las que presenta la calcita abiótica. Como resultado directo de lo anterior, la calcita biótica moderna contiene concentraciones mucho más elevadas de Sr que la calcita abiótica moderna, en promedio se observa una diferencia de 1250 p.p.m. entre ambos tipos de calcita. Dada esta diferencia tan sustantiva, las concentraciones de Sr encontradas en calcita pueden ser utilizadas para distinguir entre una calcita de origen biótico y una de origen abiótico. La calcita marina precipitada de manera experimental o biótica que presente un contenido de Sr en un rango de entre 1000 y 3000 p.p.m. debe de ser interpretada como el resultado de una precipitación controlada cinéticamente (Carpenter y Lohmann, 1992).

Otro factor que afecta la concentración de Sr en carbonatos es la concentración de otros cationes, entre los cuales

resalta el Mg^{2+} . La incorporación de este ion relativamente pequeño Mg^{2+} , resulta en la expansión de los sitios de Ca en la estructura cristalina del carbonato, lo cual a su vez resulta en un incremento en la sustitución de Sr. Por lo que la calcita baja en Mg (LMC) tiene concentraciones de Sr más bajas que la calcita alta en Mg (Banner, 1995).

Durante la diagénesis de los carbonatos, las concentraciones de Sr se modifican como resultado de un fraccionamiento. En esta diagénesis se lleva a cabo una estabilización mineralógica como resultado de una serie de procesos de disolución-reprecipitación en aguas que pueden ser de origen marino o meteórico. El proceso de recristalización en estas aguas usualmente requiere incrementos en presión y temperatura y se da tras eventos de enterramiento (Veizer, 1983).

Las aguas subterráneas son las soluciones diagenéticas más frecuentes y, de manera general, son químicamente comparables particularmente en las proporciones de elementos traza y Ca, a las aguas meteóricas superficiales; mientras que las proporciones Sr/Ca, Mg/Ca y Na/Ca de las aguas subterráneas son menores a las del agua de mar, y las proporciones Mn/Ca y Fe/Ca son mayores (Veizer, 1983). Las aguas de origen meteórico están generalmente saturadas con respecto a la LMC, pero insaturadas con respecto a la calcita alta en Mg y a la aragonita. Lo anterior resulta en que dichas aguas tienden a disolver a estos dos últimos minerales para precipitar calcita baja en Mg diagenetizada (dLMC por sus siglas en inglés) (Veizer, 1983).

Los procesos de disolución-reprecipitación que implica la conversión de calcita alta en Mg a dLMC, así como de aragonita a dLMC, tienden a cambiar la composición de elementos traza de la dLMC hacia un equilibrio con el agua diagenética involucrada en su formación. Conforme mayor sea la diferencia en las proporciones de elemento traza y Ca del agua de mar y de las aguas subterráneas mayor será el desplazamiento en la composición de la calcita baja en Mg diagenetizada (Gillikin *et al.*, 2005).

Cuando el agua pasa por un sistema de poros interconectados de $CaCO_3$ esta adquiere las proporciones de los elementos traza y Ca del carbonato, hasta saturarse y precipitar dLMC. Este proceso continuo de disolución-reprecipitación conserva esencialmente el importe de Ca, pero no así la proporción elemento traza/Ca adquirido. Siguiendo un fraccionamiento gobernado por las preferencias de los carbonatos para incorporar a su red cristalina diferentes cationes, la dLMC precipitada sólo aceptará una fracción de los cationes de mayor tamaño que el Ca,

mientras que presentará preferencia por incorporar cationes de menor tamaño. Por lo tanto la cantidad de Sr incorporado a la dLMC será sólo una fracción del presente en el carbonato original, mientras que el remanente permanecerá disuelto en el agua intersticial (Veizer, 1983).

Varios factores pueden afectar la magnitud de los cambios en las concentraciones de los elementos traza en carbonatos diagenetizados, sin embargo, los desplazamientos siempre se dan en las mismas direcciones, por lo que las tendencias generales del reparticionamiento de elementos traza durante la diagénesis se mantienen. Las concentraciones de Mn, Fe, Zn, Cu y Co incrementan, mientras que las concentraciones de Na, Sr, U, Mg y Ba disminuyen, y un incremento en el grado de equilibrio diagenético, es decir múltiples recristalizaciones, solo magnifica los desplazamientos de dichos elementos (Veizer, 1983).

Particularmente el Sr y el Mn parecen ser los elementos traza más adecuados para buscar evidencia de diagénesis en carbonatos, gracias a que sustituyen fácilmente al Ca en la red de CaCO_3 , presentan tendencias de fraccionamiento opuestas, y su proporción con Ca en aguas de mar y en aguas meteóricas difiere por órdenes de magnitud. Como reflejo de lo anterior, conforme se aumenta el grado de alteración diagenética, Sr y Mn deben de exhibir una correlación negativa (Veizer, 1983).

Las correlaciones positivas o negativas entre elementos como el Sr, que presentan un fraccionamiento en carbonatos bióticos como resultado de una discriminación por parte del organismo, con elementos como aluminio (Al), cuya distribución esta mediada íntegramente por reacciones abióticas, pueden también ser un buen indicador de un proceso diagenético (White, 2013).

En conjunto esta serie de parámetros, permiten discernir si un carbonato sufrió un proceso diagenético de recristalización o no, y por lo tanto si es útil para un análisis geoquímico que busque establecer las condiciones ambientales originales bajo las que fue precipitado.

Existen otros elementos cuya presencia puede denotar el reemplazamiento del material original por un nuevo mineral, uno de ellos es el Silicio (Si) el cual se encuentra en forma de sílice (SiO_2), y que por lo general está asociado a otros elementos para formar silicatos. Las principales fuentes de sílice en los sedimentos son: (1) testas y componentes

esqueléticos de organismos como los , (2) aporte por vía fluvial de soluciones producto de la erosión continental en climas semi-áridos, y (3) por aporte hidrotermal de sistemas volcánicos (Flügel, 2010).

Las correlaciones entre el Si y otros elementos son útiles para desestimar la presencia del primero como resultado de un proceso biológico. Las correlaciones positivas entre Si y Al indican un origen terrígeno siliciclástico del primero, ya que no se conoce una importancia biológica para el segundo y se asume un origen de la corteza terrestre (Sánchez-Beristain y López-Esquivel, 2011).

La silicificación selectiva o total es una característica común en fósiles, y la materia orgánica muy probablemente juega un papel muy importante en el proceso de silicificación de estos ya que provee sitios de nucleación para la precipitación inicial de sílice (Maliva y Siever, 1988). En ambientes marinos el proceso de silificación se puede dar tanto en sedimentos marinos profundos, como en sedimentos marinos someros (Flügel, 2010).

El silicato cristalizado puede estar acompañado por un número considerable de elementos, algunos de ellos en cantidades muy pequeñas. En carbonatos fósiles existen dos factores que definen esta composición y el tipo de silicato que se forma, en primer lugar la composición de la solución a partir de la cual se precipita este, y por otro lado la estructura de la mineralogía original de la concha del organismo (Maliva y Siever, 1988).

OBJETIVOS

General

Reconstrucción paleoambiental de un depósito arrecifal del Maastrichtiano (Cretácico Superior) a partir de un análisis geoquímico y de una interpretación sedimentológica

Particulares

- a) Determinar el estado de conservación del material, así como los cambios sufridos por los distintos tipos de mineralogía original presentes en las conchas de los rudistas, a partir de una interpretación de los datos geoquímicos.
- b) Establecer las condiciones y cambios ambientales que prevalecieron en un ambiente arrecifal que se encontraba bajo condiciones globales considerablemente más cálidas que las actuales.
- c) Contribuir al estudio de los cambios ambientales registrados en las facies marinas del Cretácico Superior en México a partir de datos geoquímicos.

ÁREA DE ESTUDIO

La columna estratigráfica estudiada se encuentra a 45 km al oeste de la ciudad de Tuxtla Gutiérrez, y al Norte del poblado de Ocozocoautla, en el estado de Chiapas, en la región del Sureste de México (Figura 4).

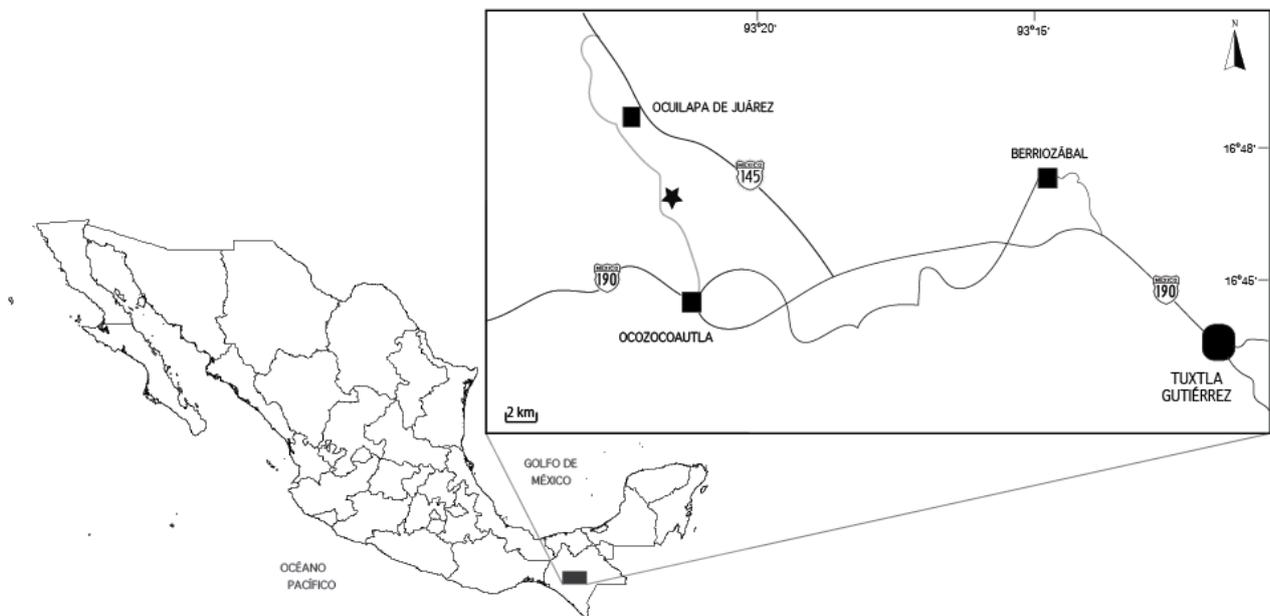


Figura 4. Mapa de localización de la localidad en el estado de Chiapas, México. La estrella señala la localidad de Rancho la Peregrina (P-748 en Oviedo, 2005).

Los ejemplares recolectados durante este estudio provienen de la localidad conocida como Rancho la Peregrina. Identificada por Oviedo (2005) como la localidad P-748 y perteneciente a las Calizas del Cretácico Superior o Formación Ocozocoautla, esta se encuentra en un corte de carretera ubicado en el kilómetro 7.5 en un transecto que corre de Norte a Sur y que conecta la carretera federal 190 con la carretera federal 145 (Figura 4). Las coordenadas tomadas en la localidad utilizando el Sistema de Posicionamiento Global (GPS) corresponden a la latitud $16^{\circ} 48' 39.89''$ N y a la longitud $93^{\circ} 22' 12''$ W.

General

La Formación Ocozocoautla aflora al noroeste de Tuxtla Gutiérrez y esta compuesta principalmente por intercalaciones de calizas con areniscas (Figura 5). Por debajo de ella se encuentra de manera discordante la Formación Sierra Madre y la cubren sedimentos del Paleoceno de la Formación Soyaló, a pesar de que esta última no se encuentra presente en el área de estudio (Vega *et al.*, 2001).

Sapper (1894) es el primero en hacer un reconocimiento geológico de la región chiapaneca y documenta rocas terrígenas en los alrededores del poblado de Ocozocoautla. Page y Pike (1921) son quienes le dan el nombre de Gravas Ocozocoautla a los afloramientos de conglomerados al oeste del poblado. Dicha sucesión es después definida por Gutiérrez-Gil (1956) como "la Serie Ocozocoautla". Poco después Chubb (1959) divide la sucesión en cinco formaciones diferentes y les asigna una edad Campaniana-Maastrichtiana basada en el contenido de foraminíferos, la cual es más tarde confirmada (Sanchez-Montes de Oca, 1969; Ayala-Castañares, 1963; Alencáster, 1971). Sánchez-Montes de Oca (1973) cuestiona la división propuesta por Chubb (1959) argumentando que las variaciones litológicas observadas corresponden a cambios de facies dentro de la misma formación.

Michaud (1984) divide a la formación en tres miembros diferentes, un miembro inferior arenoso, un miembro medio margoso y un miembro superior calcáreo. El miembro arenoso es el más joven y está conformado por 70 metros de conglomerados, seguidos por 160 metros de areniscas. El miembro margoso presenta 50 metros de limos calcareos, seguidos de 60 metros de calizas arenosas, y culmina con 150 metros de alternancia de limos con limos calcáreos. El miembro calcáreo está constituido por una sección de aproximadamente 100 metros de calizas arenosas (Michaud, 1984; Vega *et al.*, 2001).

La Formación Ocozocoautla presenta una gran riqueza de organismos fósiles, la cual ha sido reflejada en varios trabajos. Dicha fauna pertenece a un ambiente marino de aguas someras con gran aporte de material detrítico (Michaud, 1984). El ambiente de transición, claramente observado por las sucesiones litológicas que plantean un marco transgresivo, está sugerido como un ambiente general de litoral y un delta con barreras biogénicas a nivel local

por Oviedo (2005). Mientras que los cambios litológicos laterales dentro de la misma formación indican cambios en la profundidad de la cuenca, de ambientes someros en el Este, a ambientes de plataforma externa en el Noroeste (Vega *et al.*, 2001).

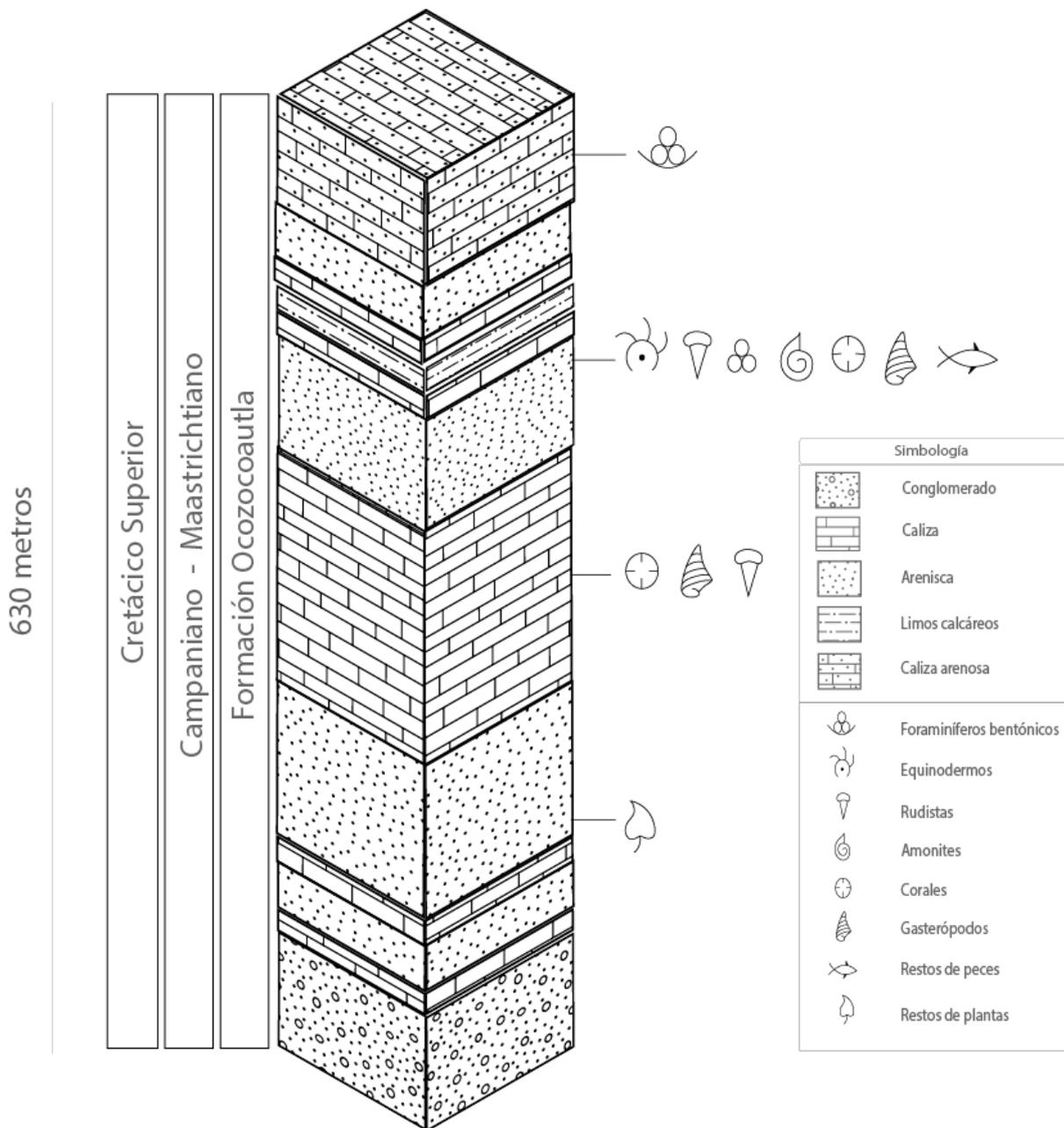


Figura 5. Columna estratigráfica de la Formación Ocozocoautla, modificada de Michaud (1984) y Vega *et al.* (2001). La formación presenta un espesor total de 630 metros, y esta compuesta por una base de conglomerados de cuarzo; seguida por capas de areniscas rojas con presencia de restos de invertebrados y de plantas intercaladas por estratos mas delgados de calizas; por encima se encuentra una sección gruesa de calizas estratificadas con restos de gasterópodos, corales y los rudistas *Macgillavria nicholasi* (Whitfield); seguida de areniscas grises con presencia de fósiles de rudistas, amonites, echinodermos, peces, y foraminíferos planctónicos como *Globirineloides prairiehillensis* (Pessagno), *Globotruncana aegyptiaca* (Nakkady), *G. arca* (Cushman), *G. bulloides* (Vogler), *Heterohelix globulosa* (Ehrenberg) y *Rugoglobigerina hexacamerata* (Brönnimann), entre otros; finalmente las últimas capas están constituidas de arenisca calcárea con presencia de foraminíferos bentónicos (*Chubbina jamaicensis* Robinson).

Particular

La sección estratigráfica estudiada pertenece a la sección superior de la Formación Ocozocoautla, miembro margoso según la clasificación de Michaud (1984), y tiene un espesor promedio de 3.5 metros (Figura 6). En orden ascendente

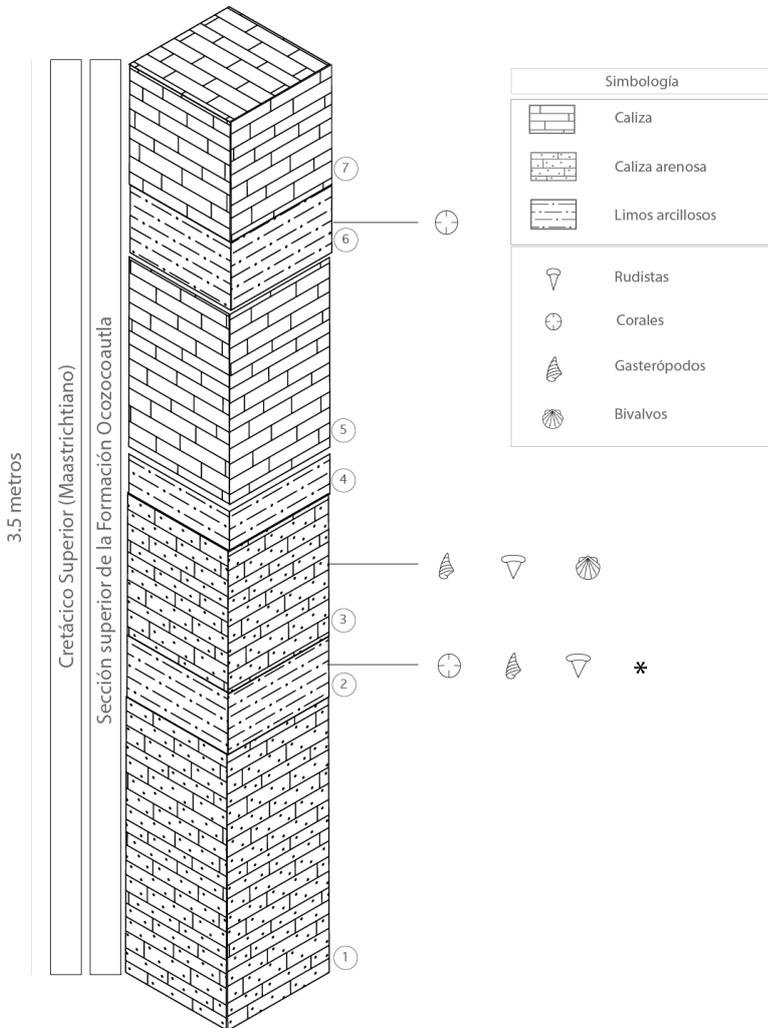


Figura 6. Columna estratigráfica local, observada en la localidad de Rancho la Peregrina (P-748 en Oviedo, 2005) perteneciente a la sección superior de la Formación Ocozocoautla, miembro margoso según la clasificación de Michaud (1984) (Maastrichtiano, Cretácico Superior). En la base de cada estrato, del lado derecho, se localiza la numeración pertinente. Se indica con un asterisco el estrato en donde se recolectaron las muestras de "*Titanosarcollites* sp. nov. 1 pendiente de denominación" (Oviedo, 2005) utilizadas para el estudio geoquímico.

la columna local está compuesta por:

(1) Estrato de 1 metro de espesor de caliza arenosa compacta, de color gris claro que intemperiza a gris oscuro, contiene pedacería de conchas de 3 a 4 mm de longitud.

(2) Estrato limo-arcilloso de color gris verdoso, con una base compuesta casi en su totalidad de matriz a la cual le sigue una capa de roca poco consolidada con poca matriz y con muy alta abundancia de corales escleractinios aplanados. Es a esta capa a la cual pertenecen las muestras de rudistas "*Titanosarcollites* sp. nov. 1 pendiente de denominación" (Oviedo, 2005) recolectadas.

(3) Estrato de caliza arenosa compacta con abundantes fragmentos de gran tamaño de bivalvos (no rudistas), bivalvos rudistas y gasterópodos.

(4) Estrato limo-arcilloso poco consolidado de color verdoso sin presencia de organismos fósiles.

(5) Estrato de caliza consolidada con abundantes fragmentos de rudistas en fragmentos pequeños.

(6) Estrato limo-arcilloso poco consolidado que intemperiza a amarillo, contiene corales cerebro pendientes de determinación.

(7) Estrato de caliza consolidada de color gris verdoso con fragmentos de conchas poco abundantes.

Metodología de campo

a) Descripción de la columna estratigráfica local

Durante la salida a campo se realizó una revisión detallada de la columna estratigráfica local en un corte de la carretera que corre de Norte a Sur y que conecta la carretera federal 190 con la carretera federal 145 (Figura 4), en el cual se pueden apreciar con claridad los diferentes estratos que componen esta sección de la columna de 3.5 metros de espesor (Figura 5), perteneciente a la parte superior de la Formación Ocozocoautla. Además de la descripción detallada de la columna se tomaron muestras representativas de cada uno de los estratos para futura referencia.

b) Recolección de ejemplares

La recolecta de ejemplares que se realizó en la localidad de Rancho la Peregrina se llevó a cabo durante un día. Los ejemplares se recolectaron en un plano horizontal el cual representa a la segunda capa de la columna de abajo hacia arriba (Figura 6), la cual se encuentra expuesta en la mayor parte de la localidad. Se recolectaron únicamente los ejemplares que mostraban una buena conservación aparente, entre los que predominaron los ejemplares de rudistas del género *Titanosarcolites*, aunque también fueron recolectados varios ejemplares de gasterópodos y de corales.

Metodología de gabinete

a) Clasificación del material

El material recolectado en campo fue clasificado posteriormente en el Taller de Paleobiología de la Facultad de Ciencias, UNAM. Se llevó a cabo una revisión detallada de las características de las conchas de los ejemplares recolectados en campo, y a partir de esta preselección se eligieron únicamente los ejemplares que presentaban una mejor conservación.

b) Corte y láminas delgadas

A los ejemplares seleccionados en la etapa de clasificación se les realizaron cortes transversales para obtener secciones de 1.5 cm de espesor. Dichos cortes fueron después pulidos y más tarde se les realizaron láminas delgadas a cada uno de ellos, con la finalidad de establecer con más claridad el estado de conservación del material. Se observaron las láminas delgadas al microscopio de contraste de fases y campo oscuro (Carl Zeiss, Axiostar) en aumentos desde 40x hasta 100x y se seleccionaron las contrapartes pulidas de 6 ejemplares de rudistas para el análisis geoquímico.

Análisis Geoquímico por Espectrometría Plasma-Masa Inductivamente Acoplada con Ablación Láser (LA-ICP-MS)

La Espectrometría de Masas Inductivamente acoplada a Plasma (ICP-MS, por sus siglas en inglés) es una técnica derivada de los métodos clásicos de análisis por espectrometría de masas, y su utilidad radica en la alta precisión de las mediciones obtenidas y en los bajos límites de detección que presenta (Jenner *et al.*, 1990). El equipo utilizado para obtener las mediciones geoquímicas de este trabajo fue un espectrómetro de masas ICP-MS RDC II (Perkin-Elmer, Canadá), el cual es un equipo de alta resolución cuyos límites de detección se encuentran en o por debajo del rango de ppm. La particularidad de esta técnica radica en que las muestras son introducidas en plasma argón en forma de aerosol. Conforme las partículas de la muestra viajan por el plasma, las moléculas se disocian y los átomos absorben energía hasta perder un electrón para formar iones con una sola carga, los cuales son dirigidos hacia el espectrómetro de masas. En el espectrómetro los iones son separados de acuerdo a su masa, utilizando voltajes y radio frecuencias que permiten que los iones de un determinado radio masa/carga lleguen al detector, y expulsando a los iones con un radio masa/carga diferente. El equipo permite cambiar las condiciones de voltaje y radio frecuencias para permitir el paso de iones con diferentes radios masa/carga y cubrir el rango de masas en su totalidad. Los iones que salen del espectrómetro de masas golpean al primer dínodo de un multiplicador de electrones que sirve como detector. El impacto de los iones libera una cascada de electrones la cual es amplificada hasta generar un pulso cuantificable. El software compara las intensidades de los pulsos medidos, con las intensidades de los estándares para determinar la concentración de cada elemento (Thomas, 2013).

Para el análisis de las muestras previamente pulidas, se acopló el espectrómetro de masas ICP-MS PDC II (Perkin-Elmer, Canadá) a un láser de ablación Excimer de 193 nm COMPEX 110 (Lambda, Physik, Göttingen, Alemania) equipado con un potenciador de forma del haz óptico GEOLAS (MicroLas, Göttingen, Alemania) con un diámetro de línea de ablación de 120 micras. El uso de un láser de ablación hace posible el análisis de las muestras sin la necesidad de una disolución previa y por lo tanto con cantidades de muestra muy pequeñas, aumentando la resolución de los datos obtenidos por el espectrómetro de masas (Sánchez-Beristain *et al.*, 2015).

Las mediciones se realizaron con el método de "ablación en línea" (ver Anexo 1) y se evaluaron 35 isótopos, en tiempos de barrido de 0.65 segundos para todas las muestras, con diferencias en los tiempos de duración de las mediciones de acuerdo a la longitud deseada. La normalización y cuantificación se llevaron a cabo con el estándar NBS610, y el estándar interno para los isótopos fue ^{43}Ca , asumiendo una concentración constante en carbonatos de 400000 ppm. Los análisis geoquímicos fueron realizados en el Departamento de Geoquímica del Centro de Geociencias de la Universidad de Göttingen en Alemania, bajo la dirección del Dr. Klaus Simon. Para mayores detalles en cuanto a los parámetros utilizados tanto por el espectrómetro de masas ICP-MS RDC II (Perkin-Elmer, Canadá), como por el láser de ablación Excimer de 193 nm COMPEX 110 (Lambda, Physik, Göttingen, Alemania) se refiere a los lectores a la metodología presentada por Sánchez-Beristain *et al.* (2015).

Procesamiento de datos y análisis estadístico

Se llevó a cabo una primer selección de datos de acuerdo a los valores de Sr y de Mn que indican una baja huella diagenética, esto es valores arriba de 1000 ppm para Sr, y valores de Mn no mayores al 10% de la concentración de Sr para ese punto (Flügel, 2010). Es decir, que para un punto con una concentración de Sr de 2,500 ppm, el valor de Mn no debía ser mayor que 250 ppm. Una vez identificados los puntos de los transectos que presentaban estas características, se llevó a cabo una segunda selección. Esta segunda selección consistió en establecer segmentos de más de 50 datos seguidos, identificados antes con baja huella diagenética, esto con la finalidad de tener la mayor confianza posible de buena conservación. A partir de los segmentos encontrados se obtuvieron promedios, así como coeficientes de correlación para identificar posibles relaciones entre las concentraciones de diferentes elementos.

RESULTADOS, INTERPRETACIÓN Y DISCUSIÓN

Conservación del material y comparación de mineralogía original

De acuerdo a lo establecido en la metodología de procesamiento de datos, se identificaron 21 segmentos de más de 50 datos seguidos, de valores superiores a los 1000 ppm de Sr y de valores de Mn inferiores al 10% del valor de Sr (Tabla 1). El segmento más corto está conformado por 52 puntos y corresponde al segmento A del transecto 3.1, mientras que el segmento más largo está conformado por 166 puntos y corresponde al segmento B del transecto 4.2 (Anexo).

Dado que las conchas de rudistas están compuestas por una capa externa de calcita y subsecuentes capas internas de aragonita, y a que estos dos tipos de carbonatos difieren en la concentración de Sr que presentan (Banner, 1995), se identificó la mineralogía original a partir a la posición en la que se encuentra cada segmento a lo largo del transecto. De acuerdo al porcentaje de la concha en donde se localizó cada transecto se determinó si la mineralogía original correspondía a calcita baja en Mg (LMC) característica de la capa externa del molusco, si correspondía a aragonita (A) característica de las capas internas, o bien si correspondía a la parte de la cavidad del molusco (C), espacio que es rellenado tras la muerte del organismo (Tabla 1).

Transecto	Sección	n	Mineralogía original	Promedio Sr 88 (ppm)	Desviación estándar (Sr)	Promedio Mn 55 (ppm)	Desviación estándar (Mn)
1.1	a	63	C	1355.177825	±178.9498985	117.1969246	±30.90821744
	b	54	C	1331.156148	±139.8802153	152.9614556	±21.5556393
1.2	a	137	LMC	4107.04169	±1642.651953	76.4060099	±35.29186759
	b	111	A	1806.32278	±565.1204227	100.324817	±30.05926472
	c	66	A	1899.20467	±349.3672074	119.256355	±42.55295033
	d	102	A	3140.03426	±1326.6916	82.7407458	±31.78753477
	e	65	A	2058.28628	±520.7672274	103.111056	±28.76175178
2.1	a	55	A	1572.78027	±330.7085662	53.6590735	±19.94295881
2.2	a	54	LMC	1311.7082	±202.8604698	23.9285463	±5.383366561
3.1	a	52	A	1372.54325	±223.7415242	32.438906	±13.22879556
	b	78	A	2331.26178	±976.2033488	31.1085363	±16.36044893
	c	77	A	1928.62656	±694.2306127	23.7965896	±10.31618389
3.2	a	70	C	1524.57263	±315.3082949	69.975121	±38.37762644
	b	68	C	1303.00485	±189.0908068	83.1362075	±29.96045911
	a	66	C	1699.25161	±484.8495883	44.2290961	±14.84832552

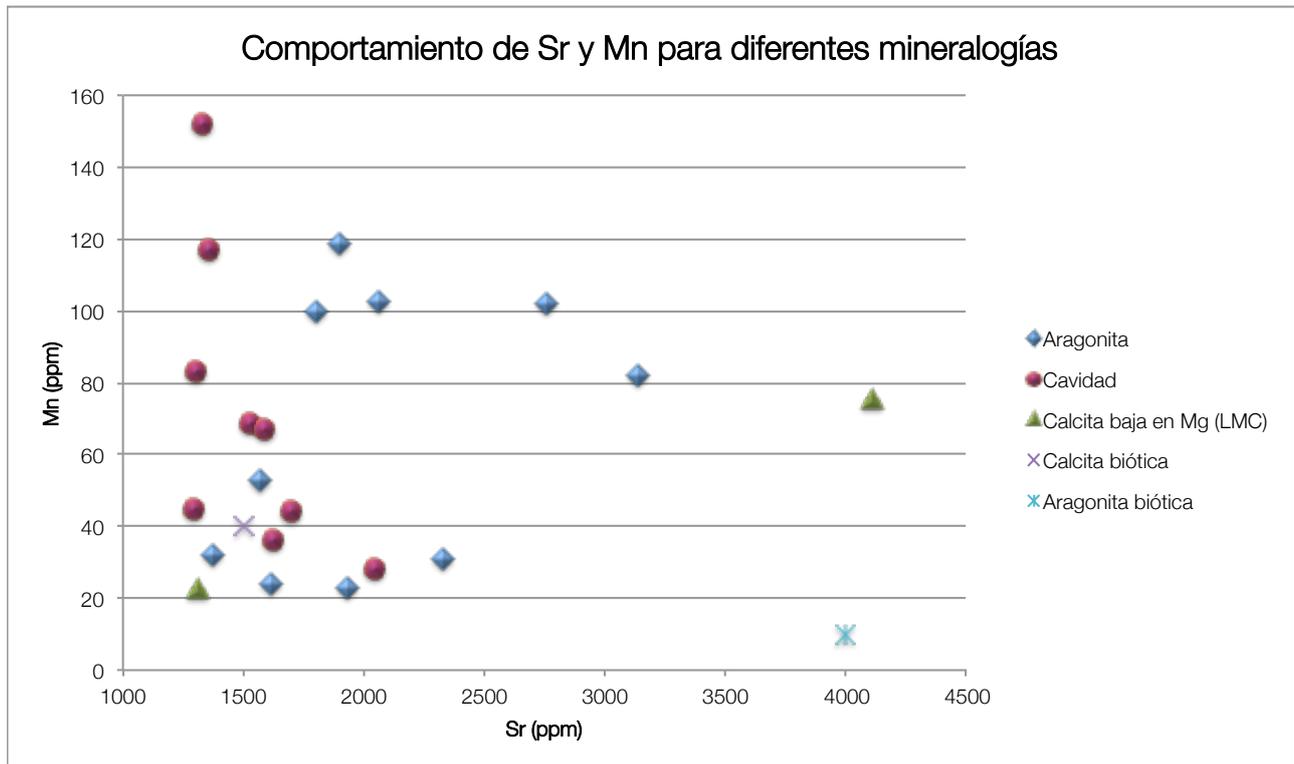
4.2	b	166	C	1621.89242	±362.0745952	36.3404678	±13.75670626
	c	55	C	1294.01081	±237.504353	45.1280922	±20.66774282
5.1	a	87	C	2044.77146	±780.850607	28.160101	±14.40351272
5.2	a	73	A	1617.93858	±377.8349909	24.472192	±14.06202943
6.2	a	143	A	2756.94144	±943.0336812	102.921143	±60.46970173
	b	59	C	1583.23769	±388.2769874	67.1782649	±18.57150472

Tabla 1. Resultados de los promedios de Sr⁸⁸ y Mn⁵⁵, así como sus respectivas desviaciones estándar, de los 21 segmentos seleccionados, mostrando el número de datos (n) que contiene cada uno, y la mineralogía original. El máximo valor de Sr se presenta en la muestra 1.2 a (4107 ppm), también con la desviación estándar más alta para este elemento. El valor mínimo para Sr lo presenta la muestra 4.2c (1294 ppm). Para el Mn el valor máximo se da en la muestra 1.1b (152 ppm), y el valor mínimo en la muestra 3.1c (23 ppm).

Los valores altos (>1000 ppm) de Sr y menores al 10% de este valor para Mn sugieren una buena conservación del material para la calcita baja en Mg (Carpenter y Lohmann, 1992; Banner, 1995; Steuber, 1999; Flügel, 2010). Sin embargo los valores de Sr para las secciones que corresponden a una mineralogía original de aragonita, se encuentran muy por debajo de los valores normales de Sr para aragonita biótica, los cuales por lo general se encuentran entre 4000 y 12000 ppm (Gráfica 1), siendo que la aragonita incorpora Sr con más facilidad que la calcita (Veizer, 1983). Lo anterior implica que durante el proceso de diagénesis la aragonita de las capas internas de la concha del molusco fue convertida a dLMC. Este proceso es común en prácticamente todos los fósiles de rudistas, debido a la inestabilidad de la estructura de la aragonita, la cual tiende a disolverse con mayor facilidad (Steuber, 1999). Por otro lado la estabilidad de la calcita baja en Mg (LMC por sus siglas en inglés) explica que sus valores de Sr se hayan mantenido cercanos a los observados para calcita biótica actual. Sin embargo sólo dos secciones corresponden a esta mineralogía original, lo cual podría deberse al hecho de que la capa de LMC, al ser la capa externa, se encuentra más expuesta que las capas de aragonita. También es una sección de mineralogía original LMC la que corresponde a el valor más alto de Sr (transecto 1.2a) con 4107 ppm, y es esta misma muestra la que presenta la desviación estándar más alta para las concentraciones de este elemento. Lo anterior sugiere que estos altos valores de Sr posiblemente son producto a una inclusión de origen meteórico y no así de una buena conservación del material.

No hay que olvidar que los datos con los que se trabajó corresponden a segmentos dentro de los transectos, y que la mayor parte de estos últimos presentaba valores bajos de Sr (<1000); por lo que se parte del hecho de que las conchas fósiles sufrieron una modificación que alteró las concentraciones químicas de las mismas casi en su totalidad, dejando

solo pequeños segmentos con poca alteración química. Esta diagénesis química parcial podría sugerir un ambiente diagenético cerrado, en el cual la disolución de las conchas no se daba con tanta velocidad (Al-Aasm y Veizer, 1986).



Grafica 1. Se muestran los promedios de concentraciones de Sr y Mn para los transectos de la Tabla 1, divididos de acuerdo a su posición dentro del transecto en: aragonita, LMC o cavidad. La cruz morada representa valores promedio de concentración de Mn y Sr para calcita biótica, y la estrella azul representa concentraciones promedio de Mn y Sr para aragonita biótica. Los valores de Mn para calcita y aragonita bióticas tomados de Al-Aasm y Veizer (1986). Los valores de Sr para calcita y aragonita bióticas, tomados de Mastandrea y Russo (1995).

Otra posibilidad es que las aguas meteóricas que participaron durante la diagénesis presentaban una proporción Sr/Ca no tan baja, lo cual permitió que los valores de Sr de algunos segmentos no disminuyeran tanto durante la recristalización (Banner, 1995). Sin embargo, si el caso anterior fuera cierto se observarían valores de Sr altos y con una desviación estándar baja a lo largo de todo el transecto. Este no es el caso, por lo que tentativamente podríamos hablar de una diagénesis parcial, ayudada por un sistema diagenético cerrado y por la porosidad de la concha del molusco.

A pesar de la conversión de aragonita a dLMC, como se muestra en la Gráfica 1, algunos de los transectos que corresponden a la sección de la concha con esta mineralogía original muestran una tendencia a presentar valores más

altos de Sr que el transecto 2.2a que corresponde a una mineralogía original de LMC. Lo anterior apoya nuevamente la idea de un sistema diagenético cerrado, en donde la dLMC aun conserva concentraciones relativamente altas de Sr, probablemente como un reflejo de las altas concentraciones de Sr que presentaba la aragonita.

La mayoría de los transectos que corresponden a la sección de la cavidad del molusco presentan valores de Sr por debajo de 2,000 ppm, colocándolos a la izquierda de los valores correspondientes a la LMC y a la aragonita en la gráfica 1, sin embargo las concentraciones de Sr siguen siendo altas (arriba de 1,000 ppm) para un carbonato abiótico. La cementación de la cavidad interna del molusco se da tras el enterramiento inicial, y estos valores de Sr podrían deberse o bien a una cementación de la cavidad a gran velocidad que hubiera permitido la incorporación de altas concentraciones de Sr; o bien a la disolución y recristalización de este primer cemento por aguas meteóricas que arrastraban concentraciones de Sr pertenecientes a las capas de aragonita y LMC.

Reemplazamiento del material original por un silicato

Se descarta que las muestras hayan sufrido un proceso de dolomitización ya que los valores de Mg no son suficientemente altos como para indicar la presencia de este mineral y las correlaciones positivas con elementos como el Fe, el cual normalmente sustituye en cierta medida al Mg en dolomitas, indican otro tipo de relación entre los elementos (Flügel, 2010).

Sin embargo las concentraciones de Si y Al sugieren un proceso de silicificación, en mayor o menor medida, en cinco de las secciones (1.1b, 3.2a, b, 4.2c, y 6.2a). Las correlaciones negativas que presentan estos transectos entre Ca y Si, y entre Ca y Al (Tabla 2), son el indicativo más certero de que estas muestras fueron objeto de dicho proceso (Sánchez-Beristain y López-Esquivel, 2011).

Transecto	Sección	Mineralogía original	Promedio Ca (CPS)	Promedio Si (ppm)	Promedio Al (ppm)	Correlación Ca-Si	Correlación Ca-Al
1.1	a	C	128892.9	56625.7	28866.4	0.299	0.067
	b	C	143690.7	61792.3	28626.7	-0.540	-0.708
1.2	a	LMC	99035.2	211.1	8.0	-0.014	-0.108
	b	A	156811.7	3393.1	193.7	0.114	0.140
	c	A	92106.5	NEGATIVO	7.7	-0.100	0.010
	d	A	93438.7	NEGATIVO	5.2	-0.033	-0.070

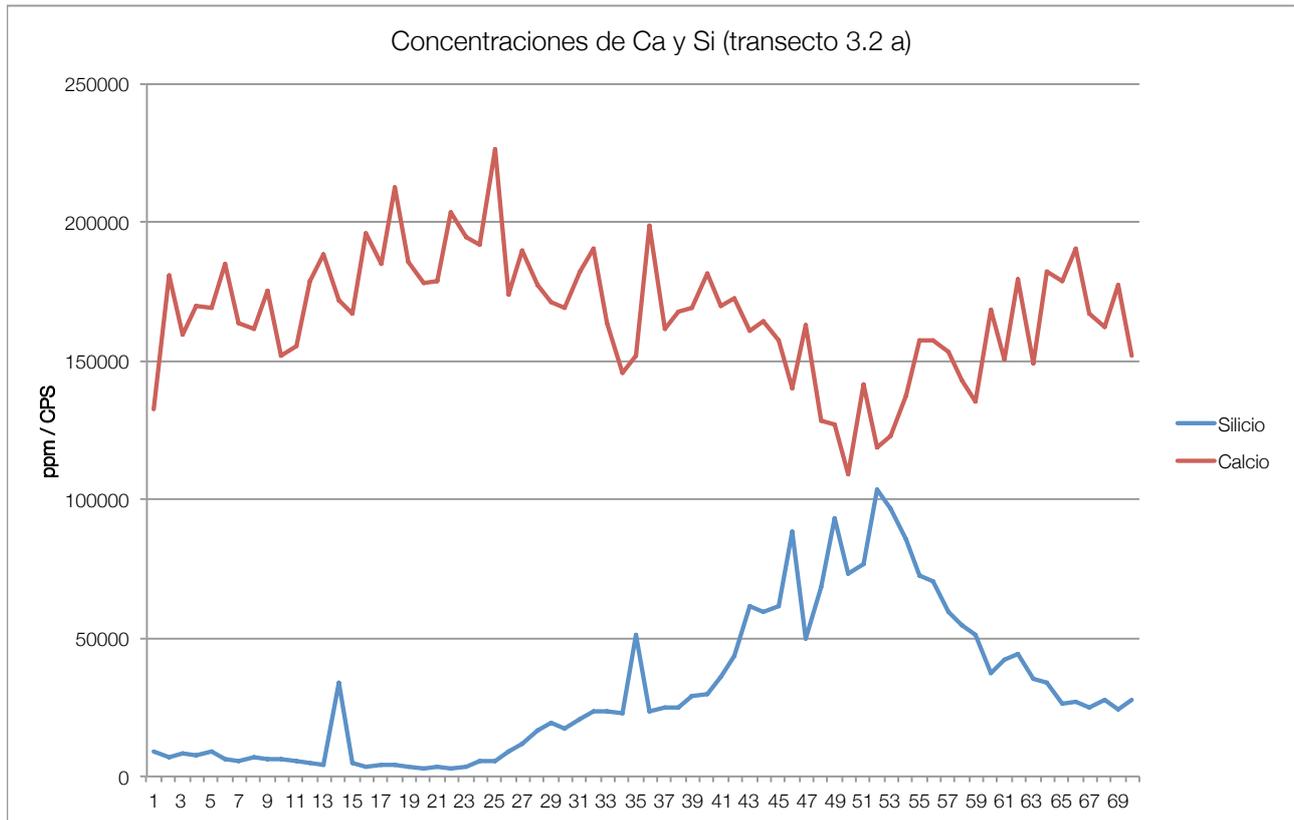
	e	A	93632.9	NEGATIVO	5.3	0.023	0.030
2.1	a	A	104593.2	23207.8	13604.5	-0.341	-0.288
2.2	a	LMC	109005.0	823.5	485.2	0.186	0.263
3.1	a	A	140310.4	6717.9	206.9	0.061	0.003
	b	A	90176.5	528.0	9.5	-0.253	-0.090
	c	A	97393.5	589.2	8.7	-0.383	0.090
3.2	a	C	166768.2	30949.0	14696.9	-0.707	-0.698
	b	C	147405.2	48514.1	21539.2	-0.642	-0.747
4.2	a	C	127892.1	613.4	49.9	-0.043	0.049
	b	C	123162.5	554.9	34.0	0.070	-0.054
	c	C	170182.8	16527.7	8361.1	-0.580	-0.607
5.1	a	C	119664.7	303.1	18.9	-0.188	-0.088
5.2	a	A	104103.0	77.9	5.6	-0.144	-0.031
6.2	a	A	197531.5	57192.1	20983.2	-0.651	-0.685
	b	C	93417.6	7554.5	3364.6	0.079	0.344

Tabla 2. Resultados de las concentraciones promedio de Ca, Si y Al, así como de las correlaciones entre Ca y Si y entre Ca y Al, para los 21 segmentos. En rojo se señalan los segmentos que parecen haber sufrido un proceso de silicificación más notable, de acuerdo a las correlaciones negativas significativas (menores a -0.6) que muestran entre Si y Ca, y Al y Ca respectivamente. Los datos negativos se consideraron como concentraciones por debajo del límite de detección del espectrómetro de masas ICP-MS RDC II. Los valores de Si y Al están dados en ppm, mientras que los valores de Ca están dados en CPS (Conteos por Segundo) una medida de intensidad de señal utilizada en espectrometría de masas.

Las correlaciones negativas que se muestran en la tabla 2 indican un proceso de silicificación parcial en donde el carbonato de calcio esta siendo reemplazado por un aluminosilicato. Sin embargo, no parece ser un reemplazamiento total ya que las concentraciones de Ca siguen siendo mucho más altas que las de Si, las cuales a su vez son aproximadamente del doble que las de aluminio. Las concentraciones de Ca son particularmente altas en los transectos en los que también son altas las concentraciones de Si y de Al. Esto probablemente se debe a que el Ca es uno de los elementos comúnmente acompañante de algunos aluminosilicatos (Haese, 2006), y/o a que existe un remanente de dLMC en las muestras. Lo anterior es la causa de que las correlaciones negativas de la tabla 2 no sean menores de -0.74 (3.2a), si el Ca presente en las muestras perteneciera exclusivamente a dLMC las correlaciones negativas serían muy cercanas a -1, mientras que si el Ca presente formara parte exclusivamente de un aluminosilicato las correlaciones serían más cercanas a 1.

A pesar de que estos valores de correlación negativa entre Ca y Si no son menores a -0.74 (3.2a), el comportamiento de estos dos elementos y la correlación que guardan entre sí, son claros indicadores de un proceso de silicificación. La Gráfica 2 muestra las concentraciones de Ca y de Si a lo largo del transecto 3.2a, uno de los que presenta los indicadores de silicificación más importantes. La correlación negativa que guardan los dos elementos en cuestión es

evidente, así como el hecho de que las concentraciones de Ca y de Si tienen fluctuaciones significativas (100,000 ppm) a lo largo del transecto, lo cual también se le puede adjudicar a un reemplazamiento parcial.



Gráfica 2. Comportamiento de las concentraciones (ppm) de Ca y Si a lo largo del transecto 3.2a de 70 mediciones, mostrando una correlación negativa evidente (-0.7 en la Tabla 2). Los valores de Si están dados en ppm, mientras que los valores de Ca están dados en CPS (Conteos Por Segundo) una medida de intensidad de señal utilizada en espectrometría de masas. Con un valor máximo de Si de 103,229 ppm (punto 52) y un valor mínimo de Ca de 109,054 CPS (punto 50). La diferencia de concentración entre Ca y Si más grande se da en el punto 25 con 221,211 ppm de diferencia.

Las altas concentraciones de Si y de Al en algunos de los transectos sugieren la presencia de un aluminosilicato, y las altas concentraciones de Ca en estos transectos indican que este aluminosilicato podría pertenecer al grupo de los feldspatos. Los minerales pertenecientes a este último grupo forman el 60% de la corteza terrestre y se caracterizan por presentar iones de sodio, potasio y/o calcio, situados en los espacios dentro de la matriz de aluminio-silicio. Al igual que las micas, los feldspatos se encuentran siempre acompañados por un gran número de otros elementos en concentraciones traza (Fuller, 1966).

Elementos presentes en mayor proporción

Se identificaron cuatro elementos que en promedio están presentes en concentraciones por arriba de los 1000 ppm y que tienen correlaciones positivas significativas con el Si (Tabla 3). Dichos elementos son, ordenados de mayor a

menor concentración, Al, Fe, Mg y titanio (Ti), y dadas las correlaciones de la tabla 3, y las proporciones en las que se encuentran, se considera que son junto con el Si y el Ca los principales componentes del silicato presente en algunas de las muestras.

Los transectos 2.1a, 3.2a, b, 4.2c y 6.2a, presentan las correlaciones más significativas (mayores a 0.75) en todas las columnas de la Tabla 3, por lo que se considera que son los que presentan el mayor grado de silicificación. Mientras que el resto de los transectos presentan un espectro de valores de correlación, generalmente positiva, los cuales pueden considerarse como muestras sin silicificación para los valores más bajos, o bien como muestras con una presencia no significativa del silicato, para valores un poco más altos.

Transecto	Sección	Mineralogía original	Correlación Si-Al	Correlación Si-Fe	Correlación Si-Mg	Correlación Si-Ti
1.1	a	C	0.77	0.53	0.64	0.51
	b	C	0.54	0.31	0.75	0.45
1.2	a	LMC	-0.09	-0.08	0.04	-0.13
	b	A	0.60	0.44	0.01	0.15
	c	A	0.02	0.09	0.05	-0.02
	d	A	0.07	-0.08	-0.08	0.00
	e	A	0.20	-0.12	-0.21	-0.08
2.1	a	A	0.92	0.73	0.81	0.75
2.2	a	LMC	0.81	0.52	-0.14	0.36
3.1	a	A	0.35	0.21	0.17	0.03
	b	A	0.03	0.23	0.07	0.07
	c	A	-0.18	0.25	0.38	-0.09
3.2	a	C	0.95	0.89	0.92	0.94
	b	C	0.85	0.81	0.80	0.82
4.2	a	C	0.25	0.26	0.31	-0.09
	b	C	-0.06	-0.02	-0.03	0.11
	c	C	0.97	0.94	0.84	0.91
5.1	a	C	-0.07	-0.18	0.18	0.01
5.2	a	A	0.01	-0.15	-0.11	-0.06
6.2	a	A	0.98	0.81	0.95	0.96
	b	C	0.59	0.46	0.22	0.42

Tabla 3. Resultados de las correlaciones obtenidas entre Si y elementos que se encuentran en concentraciones arriba de las 1000 ppm y que se relacionan con el silicato (Al, Mg, Fe, Ti). En rojo se muestran las correlaciones positivas más significativas, por lo que se considera la composición de las muestras 2.1a, 3.2a, b, 4.2c y 6.2a como resultado de un proceso de silicificación.

Elementos presentes en menor proporción

Por otro lado hay cuatro elementos, V, Ni, cromo (Cr) y bario (Ba), que se encuentran presentes en concentraciones traza (< 200 ppm en promedio) y que mantienen correlaciones positivas muy altas con el Si (Tabla 4). Nuevamente se repiten las correlaciones positivas altas en los mismos transectos que presentan correlaciones altas para elementos de mayor concentración y Si, mientras que en el resto de los transectos la mayoría de las correlaciones se encuentran cercanas al cero.

Es importante mencionar que en la mayoría de los transectos en los que las correlaciones de las Tablas 3 y 4, son cercanas a cero, las concentraciones de Si y de los demás elementos asociados son muy bajas, por lo que se asume que no hay presencia de un silicato. Esto además implicaría que cuando si hay presencia de dichos elementos, estos están asociados a un mismo mineral, es decir que por ejemplo el V encontrado en las muestras esta siempre acompañando a un silicato.

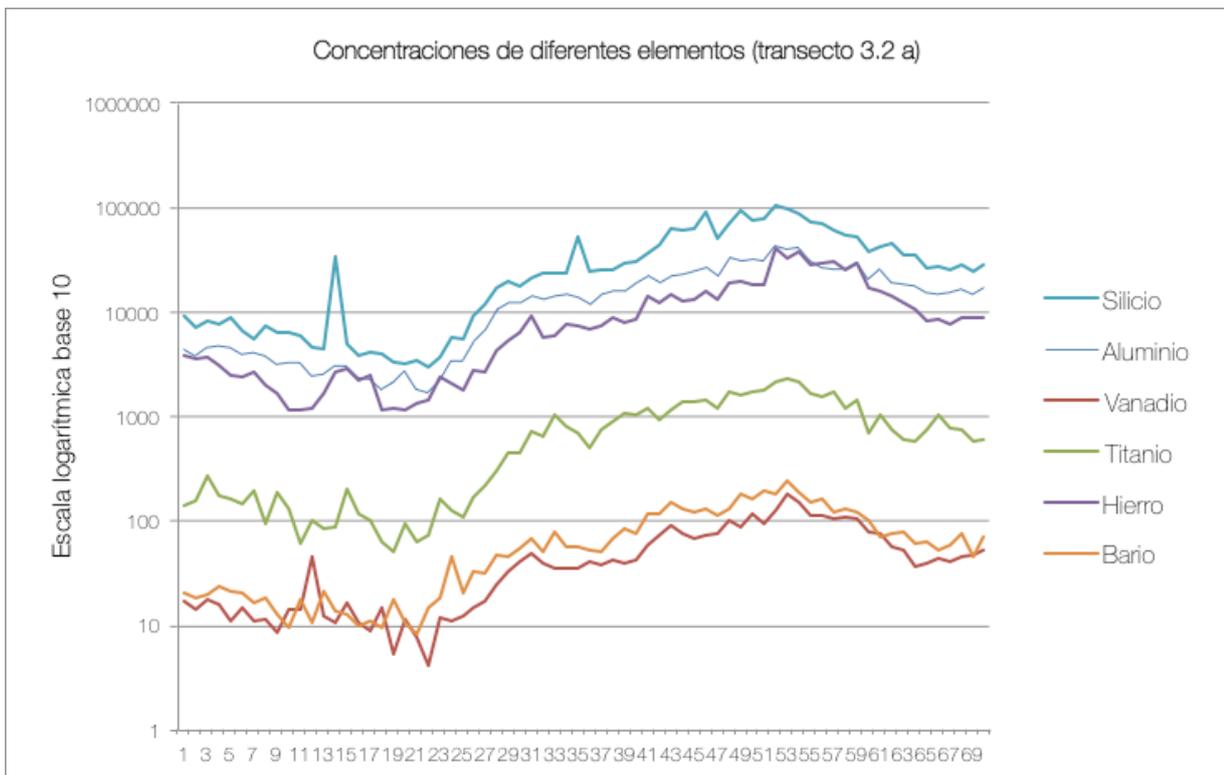
Como ya se mencionó anteriormente, la presencia de elementos en concentraciones bajas es común en la mayoría de los silicatos. Los elementos que se presentan en la tabla 4 pueden encontrarse acompañando a una gran variedad de silicatos y feldespatos, y aunque no son útiles para identificar al silicato presente en las muestras, si proveen información acerca de la procedencia del precursor de éste.

Transecto	Sección	Mineralogía original	Correlación Si-V	Correlación Si-Ni	Correlación Si-Cr	Correlación Si-Ba
1.1	a	C	0.72	0.58	0.48	0.73
	b	C	0.51	0.60	0.06	0.69
1.2	a	LMC	-0.03	-0.04	0.00	-0.03
	b	A	0.28	0.17	0.06	0.54
	c	A	0.03	-0.02	0.03	-0.02
	d	A	-0.18	-0.11	0.11	0.06
	e	A	0.16	-0.09	0.06	0.09
2.1	a	A	0.75	0.83	0.62	0.84
2.2	a	LMC	0.36	0.33	0.14	0.30
3.1	a	A	0.27	0.23	0.17	0.30
	b	A	-0.06	-0.07	0.20	-0.08
	c	A	0.24	0.07	-0.05	0.13
3.2	a	C	0.91	0.93	0.80	0.92
	b	C	0.89	0.79	0.72	0.81
	a	C	-0.05	0.15	-0.18	0.11

4.2	b	C	-0.04	-0.01	-0.08	-0.06
	c	C	0.86	0.90	0.74	0.94
5.1	a	C	0.03	-0.03	-0.08	0.09
5.2	a	A	0.31	0.00	0.13	-0.10
6.2	a	A	0.93	0.82	0.95	0.95
	b	C	0.40	0.73	-0.19	-0.07

Tabla 4. Resultados de las correlaciones obtenidas entre Si y elementos que se encuentran en concentraciones menores a los 200 ppm (V, Ni, Cr, Ba). En rojo se muestran las correlaciones positivas significativas (mayores a 0.7), determinando que en las muestras 2.1a, 3.2a, 3.2b, 4.2c y 6.2a dichos elementos forman parte del silicato que reemplaza al material original.

Con propósito ilustrativo se muestran en la gráfica 3, y en escala logarítmica con la finalidad de mostrar valores en una proporción comparativa, las concentraciones de varios de estos elementos, tanto componentes principales del silicato, como aquellos que se encuentran en concentraciones menores a los 200 ppm, todos ellos altamente correlacionados con Si a lo largo del transecto 3.2 a. Es notable como las correlaciones importantes no se dan exclusivamente entre dichos elementos y el Si, sino que también se dan fuertes correlaciones entre ellos. Lo anterior refuerza la idea de que todos estos elementos forman parte del mismo mineral.



Gráfica 3. Concentraciones en escala logarítmica, que presentan entre si varios elementos de mayor y menor concentración (Si, Al, V, Ti, Fe y Ba) a lo largo del transecto 3.2a (70 mediciones) uno de los segmentos con mayores rastros de silicificación de todas las muestras. Es sobresaliente el patrón de comportamiento que comparten entre si dichos elementos, evidenciando que forman parte de un mismo silicato. Las concentraciones se muestran en escala logarítmica con la finalidad de homogeneizar los datos en valores que se puedan mostrar de manera comparativa. Para datos de correlaciones particulares entre Si y el resto de los elementos ver Tablas 3 y 4.

La determinación del silicato presente en las muestras debe basarse en los elementos que tienen una alta correlación positiva con Si y que además están presentes en mayor proporción, que en este caso son Ca, Si, Al, Fe, Mg y Ti. No obstante, ya que durante la espectrometría no se midieron valores de concentración para potasio (K) y dado que este elemento forma parte, en proporciones importantes, de un gran número de silicatos; la identificación de un mineral específico es inaplicable. Sin embargo, ya que las correlaciones entre Si y Na son muy bajas en todos los transectos, se descarta que sea un feldespatos de tipo albita en el cual el sodio (Na) predomina como ión sustituto en la matriz aluminio-silicio.

Por otro lado la fuente de determinados elementos si puede proveer indicios sobre el posible origen del material que formó al silicato. En particular la presencia de Ti esta fuertemente asociada a aporte de sedimentos terrígenos en las cuencas (Dean, 2004). Sin embargo, a esta descarga de material terrígeno bien por vía fluvial o pluvial, no se le puede adjudicar una edad Maastrichtense por tratarse de un evento post deposicional.

Escenarios hipotéticos de reemplazamiento y silificación

Con la finalidad de esclarecer los procesos que resultaron en una silificación parcial de las muestras, se revisaron las concentraciones de Sr y de Si a lo largo de las muestras iniciales. Debido a la gran cantidad de datos y a que la silificación parcial genera tendencias particulares de concentración que cambian aproximadamente cada 150 datos, realizar correlaciones de muestras completas no resulta en información relevante. Sin embargo, al revisar manualmente los datos se observan bajas concentraciones de Si para la mayoría de los datos que no forman parte de los transectos preseleccionados por su alto contenido en Sr. Es decir, que los transectos con concentraciones de menos de 1000 ppm de Sr, también presentan concentraciones de Si por debajo de los 1000 ppm y la mayoría de las veces muy cercanas a cero.

Parecería contra intuitivo pensar que las muestras que inicialmente se seleccionaron por poseer características de una buena conservación (alto contenido de Sr) son las mismas que tienen un mayor grado de silificación, en comparación con las muestras en las que desde el principio se decretó que había suficiente pérdida de Sr como para indicar un fenómeno de diagénesis.

Es claro que las bajas concentraciones de Sr nos están indicando un proceso de disolución de la concha original y una posterior recristalización que resulta en una calcita que presenta una pérdida importante de Sr. Mientras que las muestras que mantienen concentraciones de Sr por arriba de los 1000 ppm parecen indicar una conservación parcial del material calcítico original, esto ya que el Sr no exhibe correlaciones positivas con Si, por lo que sabemos que cuando esta presente, no está formando parte del silicato. Por otro lado las altas concentraciones de Si, junto con las correlaciones negativas que tiene este con el Ca en algunos de los transectos, son claros indicativos de un proceso de silicificación al menos parcial. A continuación se presentan 5 escenarios posibles que podrían explicar en mayor o menor grado la relación entre Sr y Si. Sin embargo, resulta imposible asegurar cual de estos es el responsable de los datos observados, dado que todos los escenarios son factibles, por lo que no se ponderará a uno sobre los demás quedando la posibilidad de cada uno de ellos.

- a) Los segmentos que retuvieron una mineralogía parcialmente original durante una fase diagenética temprana, y que por lo tanto exhiben mayores concentraciones de Sr, también fueron los más susceptibles a una segunda fase diagenética de disolución y cristalización de un silicato.

- b) La silicificación parcial fue parte de una fase diagenética temprana, mientras que la posterior disolución y recristalización de un carbonato se dio en un evento posterior.

- c) El Sr presente está también reemplazando al Ca en la matriz del silicato. Esto explicaría las correlaciones poco significativas tanto con Ca como con Si, y además se ajusta al primer escenario. Esto nos podría estar indicando tentativamente que la cristalización del silicato se dio de manera relativamente rápida permitiendo la incorporación de Sr en lugar de Ca.

- d) El Sr forma parte de la calcita remanente y de otro compuesto, por lo que vemos correlaciones negativas importantes entre Ca-Sr, pero no suficientemente bajas como para indicar que la totalidad del Sr está relacionado a Ca.

- e) Los transectos con silicificación corresponden a intrusiones de un feldespato en una muestra que está formada en su mayoría por dLMC.

Consideraciones estratigráficas e interpretación sedimentológica de los estratos

Los resultados obtenidos a partir del análisis geoquímico muestran una pérdida del material original lo cual imposibilita la obtención de datos paleoambientales a partir de datos geoquímicos. Sin embargo, fue posible deducir condiciones ambientales, y sus cambios con el tiempo, a partir de un estudio para caracterizar los estratos muestreados en campo (Figura 7). Dicho análisis se llevó a cabo no solo para el estrato que contenía a las muestras que se analizaron geoquímicamente, sino a la pequeña secuencia de estratos muestreada en campo; y se centró en dos principales factores: el primero se refiere al tipo y características del sedimento y el segundo se refiere a los organismos y las diferentes asociaciones biológicas presentes.

Es importante mencionar, que de manera general la serie de estratos que conforman la Formación Ocozocoautla en su totalidad, se interpreta como el resultado de variaciones en el nivel relativo del mar por diferentes autores. Basándose en la información paleogeográfica conocida, Oviedo (2005) considera un ambiente de litoral el cual de manera regional y de acuerdo a las sucesiones litológicas, se encuentra formando parte de un marco transgresivo, mientras que localmente lo interpreta como un delta con barreras biogénicas. Vega *et al.* (2001) interpretan la presencia de algas calcáreas, foraminíferos bentónicos y rudistas en la sección superior de la Formación Ocozocoautla como los remanentes de un ambiente lagunar. Mientras que los estratos que se encuentran por debajo de la parte superior de la formación son interpretados como depósitos de un ambiente de plataforma externa.

Por su parte Hyzny *et al.* (2013) describen los cambios litológicos laterales de la formación, como un indicativo de cambios de profundidad de la cuenca, la cual va de un ambiente de condiciones someras, lagunares y restringidas en el Este, a un ambiente más profundo de plataforma externa en el Noroeste.

La secuencia de estratos muestreada en campo se encuentra dentro de la parte alta de la Formación Ocozocoautla (Figura 7), la cual es descrita por Michaud (1984) como una de las secciones de la Formación que presenta una mayor ritmicidad en el cambio de facies, asociada a cambios en el nivel del mar.

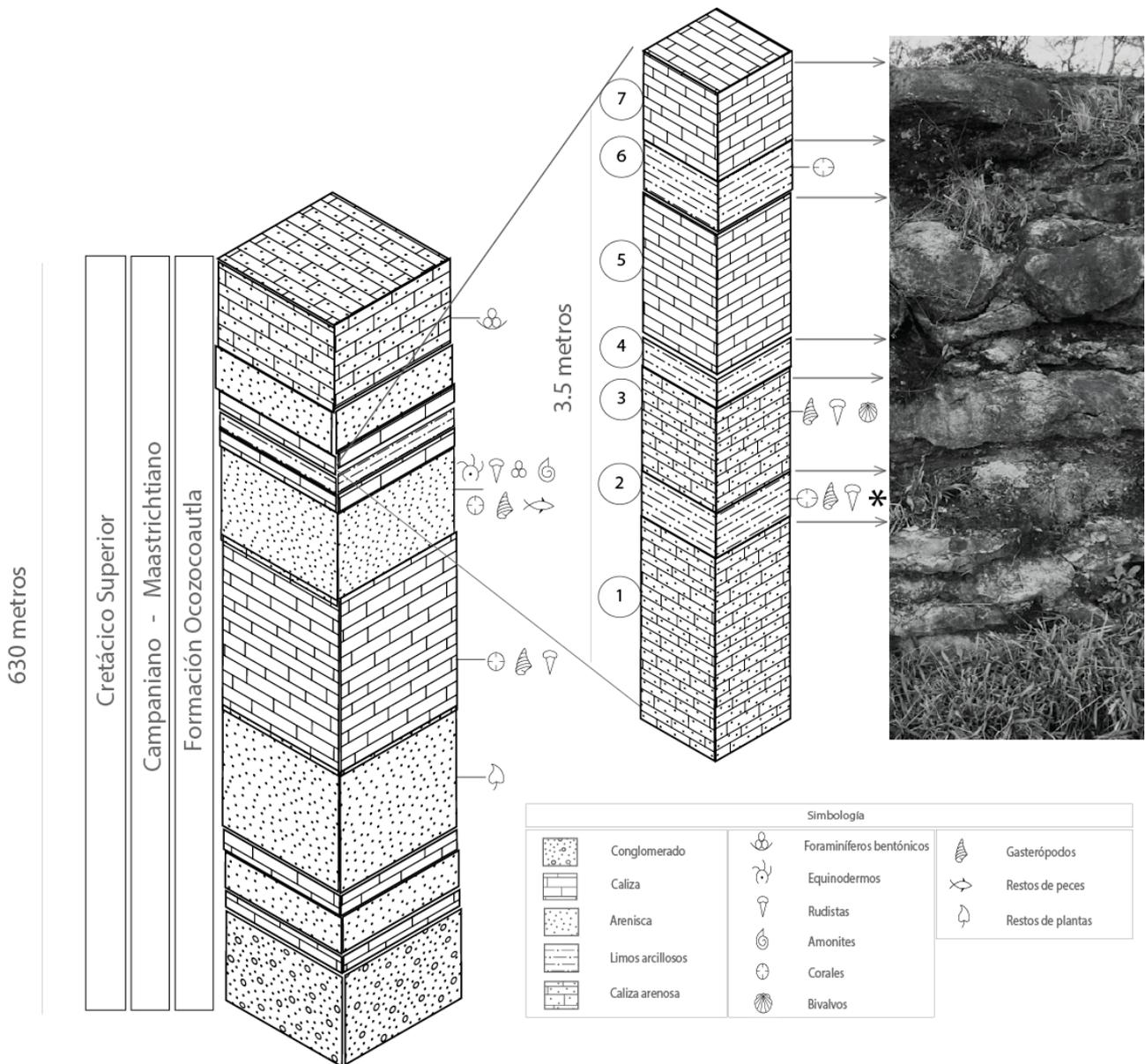


Figura 7. Columna estratigráfica de la Formación Ocozocoautla (Campaniano-Maastrichtiano-Chiapas, México) con un espesor total de 630 metros, modificada de Michaud (1984) y Vega *et al.* (2001). A detalle se muestra la sección estratigráfica muestreada en campo en la localidad de Rancho la Peregrina con un espesor de 3.5 metros, perteneciente a la parte alta de la Fm. Ocozocoautla (Maastrichtiano), o al miembro margoso según la descripción de Michaud (1984). Los estratos de esta columna local se encuentran numerados de mayor a menor edad del 1 al 7, y se muestra con flechas la correspondencia que guarda cada uno de estos con una fotografía del corte estratigráfico tomada en la localidad en una correlación cima con cima. Se indica con un asterisco el estrato en donde se recolectaron las muestras de “*Titanosarcolites* sp. nov. 1 pendiente de denominación” (Oviedo, 2005) utilizadas para el estudio geoquímico.

Para fines de este trabajo el estrato de mayor importancia es el segundo, de abajo hacia arriba en la columna local, ya que es a este al que pertenecen las muestras utilizadas para el análisis geoquímico, y es en este mismo estrato en donde encontramos lo que describimos como una pradera de corales. Las distribuciones espaciales y la composición de las asociaciones de corales-rudistas observadas son de gran importancia para un análisis ambiental, ya que ambas son características que se encontraban principalmente controladas por condiciones ambientales (Schafhauser *et al.*

2003). Particularmente en el caso de los corales cretácicos que se encuentran en México, estos han mostrado tener gran relevancia para estudios de paleoceanografía y de paleogeografía, dado que durante este periodo la mayoría del México continental se encontraba posicionado en el camino de las corrientes superficiales del recién formado Golfo de México. Por lo tanto la distribución biogeográfica de especies de corales y otros invertebrados del Cretácico puede ser utilizada como un indicador para reconocer patrones de flujos de corrientes (Filkorn, 2003).

Como ya se mencionó, la presencia más importante de corales se encuentra en la parte superior del segundo estrato, en donde observamos un parche arrecifal formado casi en su totalidad por corales escleractinios asignados a la especie *Multicolumnastraea cyanthiformis* (Duncan y Wall, 1865), de acuerdo al tipo de colonia plocóide, número de elementos radiales y cálices cupulados con centro deprimido descritos por Löser (2012). Mismo autor que la describe como una especie de coral asociada a ambientes marinos someros arrecifales, al igual que todas las especies de corales presentes en la Formación Ocozocoautla.

Aunado al ambiente marino somero al que están asociados, la forma de crecimiento ramificado de *M. cyanthiformis* implica una serie de condiciones ambientales. Una de ellas se refiere al estrés hidrodinámico como resultado de las olas y corrientes, en donde la resistencia estructural aumenta conforme aumenta la energía del ambiente (Chappell, 1980). Dada la fragilidad relativa que presentan las formas de crecimiento ramificadas, es seguro asumir que la energía del ambiente era baja, es decir que los ejemplares estudiados no se encontraban en la cresta del arrecife. Aunado a esto, las formas ramificadas corresponden de acuerdo a Chappell (1980), a ambientes con condiciones de luz intermedia, a una exposición subaérea baja y a una tasa de sedimentación de intermedia a alta. Las primeras dos refuerzan la hipótesis de que los ejemplares de *M. cyanthiformis* no se encontraban en la cresta del arrecife, mientras que la última sugiere un ambiente lagunar, en donde la sedimentación es considerable.

Es importante mencionar que este estrato presenta un enorme grado de similitud faunística con los estratos que contienen a los arrecifes (asociación de corales y rudistas) de la Formación Cárdenas (Maastrichtiano de San Luis Potosí), descritos por Schafhauser *et al.* (2003). Los que son considerados como arrecifes en donde, a pesar de la baja diversidad de especies de corales, ellos son los principales bioconstructores del arrecife. Y en donde es notable la dominancia de corales con formas de crecimiento columnares y ramosas, particularmente de *M. cyanthiformis*. De manera concordante al análisis que se hace en este trabajo, Schafhauser *et al.* (2003) atribuyen un ambiente somero,

de naturaleza lagunar a las capas que estudiaron, de acuerdo a la presencia de foraminíferos miliólidos, y de algas dasycladaceas.

A esta segunda capa también pertenecen los rudistas "*Titanosarcolites* sp. nov. 1 pendiente de denominación" (Oviedo, 2005) utilizados para el estudio geoquímico. Dichas muestras fueron recolectadas en posición de vida de la misma capa pero en una sección que se encontraba a unos 20 metros de la carretera donde se identificaron los parches de *M. cyanthiformis*. De acuerdo a lo anterior, es seguro asumir que la profundidad no pudo haber variado más de medio metro entre estos dos puntos de muestreo, y que el ambiente sigue siendo lagunar de baja energía. El hábito de vida recumbente de esta especie, en donde ambas valvas están en contacto con el sustrato, es característico de zonas de sustrato suave, energía media y alta sedimentación (Ortega, 2011). Lo anterior encajaría dentro del marco de ambiente lagunar propuesto.

La capa que subyace a este segundo estrato presenta sólo restos fósiles incompletos o en pedacería formando parte de la matriz, y se le atribuye a un ambiente de mayor profundidad, y/o un cambio en la energía del ambiente asociado a un mayor aporte de terrígenos. Por su parte las capas que sobreyacen a la segunda capa muestran, paulatinamente, una serie de características asociadas a ambientes de mayor profundidad. La capa 3 presenta una gran abundancia de bivalvos no rudistas, bivalvos rudistas, así como de gasterópodos, y una característica ausencia de corales. Esto muy probablemente se encuentra asociado a un cambio no muy considerable en la profundidad, y más particularmente la ausencia de corales podría estar asociada a un mayor aporte de terrígenos que hubiera impedido su crecimiento. El cuarto estrato, continuando con la tendencia del tercero, muestra un aumento considerable de la profundidad, por las mismas razones que el primero.

La tendencia al aumento de profundidad se revierte a partir del quinto estrato, en donde la presencia de rudistas es importante, y continúa al sexto estrato, en el cual los corales cerebro evidencian condiciones necesariamente someras y de bajo aporte de terrígenos. El séptimo estrato denota otro aumento poco considerable de profundidad, o bien un aumento en el aporte de terrígenos, evidenciado por la ausencia de corales y la presencia de pedacería de conchas de bivalvos.

En cuanto a las características que presenta el sedimento, las capas 2, 4 y 6 presentan limos y arcillas implicando un ambiente de deposición de baja energía, lo cual concordaría con un ambiente lagunar. Mientras que las capas 1 y 3, presentan sedimentos arenosos lo cual podría estar denotando un mayor aporte de terrígenos, y además es congruente con el aporte de terrígenos que muestran algunas capas de la Formación Angostura hacia el Este (Michaud y Fourcade, 1989; Cros *et al.*, 1998). Las capas 5 y 7 muestran también limos y arcillas los cuales podrían haberse sedimentado a mayores profundidades.

Los detritos biogénicos formados por la abundante pedacería de conchas, y observados en algunas de las capas proveen información sobre la posición en la plataforma en donde se da el ambiente sedimentario, sin embargo su presencia no implica un ambiente somero. La debree de los organismos comunes en arrecife puede ser arrastrada a mayores profundidades dentro de la plataforma, por corrientes fuertes de turbidez o de escombros. De igual manera la acción de tormentas puede resultar en la acumulación de este tipo de detritos ya sea en la pendiente del arrecife o en la parte trasera de este, e incluso hasta lagunar (Nichols, 2009).

Otras características importantes que muestran una ritmicidad, se refieren al espesor de los diferentes estratos y al grado de consolidación del sedimento de cada uno de ellos. De manera general los estratos asociados a mayores profundidades presentan mayores espesores y mayor grado de consolidación, mientras que los estratos asociados a ambientes menos profundos son de menor tamaño y presentan sedimentos menos consolidados, no obstante esto solo puede aplicarse a sedimentos depositados a medias y grandes profundidades y no a los depositados en ambientes someros (Einsele, 1992). El grado de consolidación y la tasa de sedimentación, la cual se ve afectada por la energía del ambiente entre otros múltiples factores, son características relacionadas entre sí, ya que a bajas tasas de sedimentación el sedimento expuesto en el piso marino se consolida con mayor rapidez, mientras que a altas tasas de sedimentación la consolidación del sedimento no sucede con tanta facilidad (Nichols, 2009). Sin embargo, es importante mencionar que esta condición depende en gran medida de las condiciones particulares del ambiente (Davis y Elderfield, 2004). En el caso de los estratos de la columna observada en la localidad, es probable que los diferentes grados de consolidación, así como los diferentes espesores de los estratos, respondan a cambios en la composición de los sedimentos y en las tasas de sedimentación.

Dado que las prospecciones de estratos se realizaron exclusivamente en la localidad de Rancho La Peregrina, algunas de las características particulares de los paleoambientes, como por ejemplo la presencia y dominancia de determinadas especies, deben de ser consideradas como locales. Mientras que los cambios ambientales que se pueden inferir a partir de las diferencias entre estratos, hablan de cambios que se dan por lo menos a nivel regional. Sin embargo, las asociaciones rudistas-corales que se presentan en el segundo estrato son observadas de forma muy similar en otras localidades a varios kilómetros de distancia, (Michaud, 1984; Cros *et al.*, 1998; Vega *et al.*, 2001; Oviedo, 2005; Löser, 2012) implicando que el entorno lagunar se mantenía, y por lo tanto que el arrecife que servía como barrera y que permitía dichas condiciones ambientales tenía una longitud considerable.

Los cambios de profundidad evidenciados por los cambios de facies que muestra la parte superior de la Formación Ocozocoautla, pueden tener dos orígenes, en primer lugar podrían ser resultado de movimientos basculares de la cuenca a nivel local, y en segundo lugar podrían ser resultado de cambios eustáticos en el nivel del mar que por definición se dan en una escala global.

La cuenca de Tuxtla Gutiérrez se forma durante el Campaniano Superior-Maastrichtiano, como resultado de la sedimentación ocurrida por la fragmentación de la plataforma carbonatada formada durante el Albiano-Cenomaniano (Carbot y Than, 2013). La cuenca en si, estaba limitada al suroeste por una falla que separaba la plataforma en una isla y al noreste por una zona de mayor elevación, responsable del aporte de terrígenos presentes en la Formación Ocozocoautla (Michaud y Fourcade, 1989). De acuerdo a Cros *et al.* (1998) la parte oeste de la cuenca, representada por la Formación Ocozocoautla, es la que resultó sujeta a una subsidencia más abrupta, seguida por la parte central. Los mismos autores proponen también que las diferencias en tasas de subsidencia, desarrollo de cuenca y aporte de terrígenos, podrían ser resultado de la reactivación de viejas fallas que afectaban al basamento y que controlaban el desarrollo de la plataforma desde el Jurásico tardío-Cretácico temprano, cuyas características prevalecieron hasta el Cretácico Superior.

Por otro lado, Padilla (2007) plantea que durante el Campaniano y el Maastrichtiano hay un aumento en el aporte de sedimentos clásticos provenientes del oeste de México, mientras que en el occidente del Golfo de México hay un aumento en la subsidencia. Los cambios en el aporte de terrígenos hubieran afectado de manera directa las

asociaciones biológicas de la parte alta de la Formación Ocozocoautla, por lo que no se descarta que este haya sido un factor de importante contribución a los cambios que se observan en los diferentes estratos.

A nivel global las evidencias que muestran que cambios significativos (decenas de metros) en el nivel del mar dominaron desde el Triásico y hasta el Cenozóico temprano son abundantes (Haq *et al.*, 1987). Específicamente para el Cretácico Superior, Miller *et al.* (2003) reportan cambios mayores a los 25 metros, en periodos de tiempo menores a 1 millón de años para la costa de Nueva Jersey, los cuales atribuyen a cambios eustáticos del mar.

La sección estratigráfica estudiada ilustra la influencia que tiene el hundimiento de cuenca a nivel local, el cual afectó también a la parte superior de la Formación Angostura al Este, la cual evolucionó de un ambiente de plataforma interna, a un ambiente de plataforma externa (Cros *et al.*, 1998). Sin embargo estos cambios podrían haberse visto exacerbados o bien mitigados por cambios eustáticos a nivel global.

CONCLUSIONES

Este trabajo recalca la importancia de llevar a cabo un análisis de datos geoquímicos para determinar el grado de conservación de un material fósil, previo a hacer cualquier inferencia paleoambiental a partir de estos. Ya que aun especímenes que visualmente exhiben las características de material con mineralogía original, pueden haber sufrido un proceso diagenético que imposibilita la obtención de datos paleoambientales confiables. Así mismo fue notable la necesidad de estandarizar los parámetros de valores a partir de los cuales se distingue a un material con buena conservación, de uno con mala conservación.

Con base en los datos de concentración de Sr obtenidos para las muestras de "*Titanosarcolites* sp. nov. 1 pendiente de denominación" (Oviedo, 2005), el material no presentó un nivel de conservación suficiente para llevar a cabo inferencias ambientales a partir de proxies geoquímicos, lo cual se le adjudica a un proceso diagenético que alteró la composición química original de las conchas.

En cuanto a la mineralogía original, en las secciones formadas inicialmente por aragonita se observó una pérdida considerable de Sr, por lo que se asume un cambio a calcita baja en Mg diagenetizada (dLMC). Para las secciones formadas inicialmente por calcita baja en Mg (LMC) la pérdida de Sr no es tan significativa, sin embargo no puede asegurarse una buena conservación del material. En términos generales, no se determinó ningún patrón particular de diagénesis química que estuviera regido por el tipo de mineralogía original que presentaban las conchas de los rudistas.

Se identificó la presencia de un silicato reemplazando al menos parcialmente al carbonato original en cinco de las secciones (1.1b, 3.2a,b, 4.2c, y 6.2a) que originalmente se seleccionaron por su alto contenido en Sr. Esto de acuerdo a las correlaciones negativas significativas que se encontraron para Ca/Al y Ca/Si. Este silicato se encuentra asociado a elementos con concentraciones mayores a 1000 ppm: Al, Fe, Mg y Ti, en orden de menor a mayor concentración. También se encuentran asociados a este aluminosilicato, cuatro elementos en concentraciones menores a 200 ppm: V, Ni, Cr y Ba. Aunque es imposible identificar al aluminosilicato que se encuentra reemplazando al material original, la presencia de Ti apunta hacia un aporte de terrígenos en la cuenca marina. Tampoco se identificó un patrón de

silificación regido por la mineralogía original, y la silificación parcial de las muestras se le atribuyó tentativamente a un sistema diagenético cerrado.

El estrato en el cual se recolectaron las muestras de rudistas y los parches de coral en la localidad de Rancho la Peregrina, es clasificado de acuerdo al análisis estratigráfico como un ambiente lagunar protegido por una barrera arrecifal que permitía una sedimentación de grano fino, así como el crecimiento de formas de corales ramificadas (*M. cyanthiformis*).

A partir del análisis estratigráfico también se lograron identificar al menos 3 eventos de cambios importantes en la composición biótica y en las características sedimentológicas que podrían estar representando ya sean cambios en la profundidad, aumentos en el aporte de terrígenos, o la acción de ambos en la columna observada en la localidad de Rancho La Peregrina (Figura 6). De estos eventos, el de mayor edad se da entre el primer y el segundo estrato de la columna, con características que denotan un cambio de un ambiente de mayor profundidad a uno de menor profundidad, o bien a un aumento en el aporte de terrígenos. A este le sigue un evento de aumento de profundidad que se empieza a observar en el tercer estrato y continúa durante el cuarto. Y finalmente se observa nuevamente un cambio de un ambiente de mayor profundidad a uno de menor profundidad a partir del quinto estrato, con condiciones que se mantienen durante el sexto estrato.

El patrón de ritmicidad de estos eventos permite identificar al Maastrichtiano en Chiapas como un periodo de fluctuaciones ambientales significativas para los ecosistemas marinos. Sin embargo, es imposible esclarecer si los cambios tenían un rango de acción local o regional. En el caso de los cambios en profundidad estos podrían ser resultado de la subsidencia de la cuenca a nivel local, o bien ser producto de cambios eustáticos como los que reportan Dubicka y Peryt (2012) y por Miller *et al.* (2003), quienes reconocen al Maastrichtiano como un periodo de importantes fluctuaciones en el nivel del mar.

REFERENCIAS

- Al-Aasm, I. S. (1984). *Stabilization of Aragonite to low-Mg Calcite: Trace Elements and Stable Isotopes in Rudists* (Tesis doctoral), University of Ottawa, 306 pp.
- Al-Aasm, I.S. and Veizer, J. (1986). Diagenetic Stabilization of Aragonite and low-Mg Calcite, I. Trace Elements in Rudists, *Journal of Sedimentary Petrology*, 56(1), 138–152.
- Alencaster, G. (1971). Rudistas del Cretácico Superior de Chiapas. Parte I., *Paleontología Mexicana*, 34, 1–91.
- Anbar, A.D., Duan, Y., Lyons, T.W., Arnold, G.L., Kendall, B., Creaser, R.A., Kaufman, A.J., *et al.* (2007). A whiff of oxygen before the Great Oxidation Event, *Science*, 317, 1903–1906.
- Ayala-Castañares, A. (1963). Foraminíferos grandes del Cretácico Superior de la Región Central de Chiapas, México, Parte 1, El género *Orbitoides* d'Orbingy 1847, Universidad Nacional Autónoma de México, *Paleontología Mexicana*, 13, 57–63.
- Banner, J.L., (1995). Application of the trace element and isotope geochemistry of strontium to studies of carbonate diagenesis, *Sedimentology*, 42, 805–824.
- Barakat, A. and Rullkötter, J. (1997). A Comparative Study of Molecular Paleosalinity Indicators: Chromans, Tocopherols and C20 Isoprenoid Thiophenes in Miocene Lake Sediments (Nördlinger Ries, Southern Germany), *Aquatic Geochemistry*, 3, 169–190.
- Baron-Szabo, R., Schafhauser, A., Götz, S. and Stinnesbeck, W. (2006). Scleractinian corals from the Cardenas Formation (Maastrichtian), San Luis Potosi, Mexico, *Journal of Paleontology*, 80(6), 1033–1046.
- Barrera, E. and Savin, S.M. (1999). Evolution of late Campanian-Maastrichtian marine climates and oceans, en Barrera, E., Johnson, C. C. (Eds.), *The Evolution of the Cretaceous Ocean-Climate System*, Geological Society of America, Special Paper, 332, 245–282.
- Barron, E. (1987). Global Cretaceous Paleogeography – International Geologic Correlation Program Project 191, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 59, 207–214.
- Bertram M.A., MacKenzie F.T., Bishop F.C. and Bischoff W.D. (1991). Influence of temperature on the stability of magnesian calcite. *American Mineralogist*, 76(11–12), 1889–1896.
- Canfield, D.E., Raiswell, R. and Bottrell, S.H. (1992). The reactivity of sedimentary iron minerals toward sulfide, *American Journal of Science*, 292, 659–683.

- Carbot, G. and Than, B. (2013). Presencia de *Enchodus* (Osteichthyes: Aulopiformes: Enchodontidae) en el Maastrichtiano (Cretácico tardío) de Chiapas, México, *Paleontología Mexicana*, 63, 8–16.
- Carpenter S.J. and Lohmann, K.C. (1992). Sr/Mg ratios of modern marine calcite: empirical indicators of ocean chemistry and precipitation rate, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 1837–1849.
- Chappell, J. (1980). Coral morphology, diversity and reef growth, *Nature*, 286, 249–252.
- Chubb, L.J., (1959). Upper Cretaceous of Central Chiapas, México, *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 43 (4), 725–756.
- Chubb, L. J. (1971). Rudists of Jamaica, *Palaeontographica Americana*, 7 (45), 161–257.
- Claude, C. and Hamelin, B. (2007). Isotopic tracers of water masses and deep currents, en Hillaire-Marcel, C., De Vernal, A. (Eds.) *Proxies in Late Cenozoic Paleoceanography*, Elsevier, 567–635.
- Cohen, K.M., Finney, S.C., Gibbard, P.L. and Fan J.K., (2013; updated) The ICS International Chronostratigraphic Chart. Episodes 36: 199–204.
- Cros, P., Michaud, F., Fourcade, E. and Fleury, J. (1998). Sedimentological evolution of the Cretaceous carbonate platform of Chiapas (Mexico), *Journal of South American Earth Sciences*, 11 (4), 311–332.
- Curl, R. L., (1962). The aragonite-calcite problem, *Bulletin of the National Speleological Society*, 24, 57–73.
- Davis, E.E. and Elderfield, H. (Eds.) (2004). *Hydrogeology of the Oceanic Lithosphere*, Cambridge University Press, London, 706 pp.
- Dean, W. (2004). Geochemical cycles in sediments deposited on the slopes of the Guaymas and Carmen Basins of the Gulf of California over the last 180 years, *Quaternary Science Reviews*, 23(16–17), 1817–1833.
- Delaney, M.L. (1998). Phosphorous accumulation in marine sediments and the oceanic phosphorous cycle, *Global Biogeochemical Cycles*, 12, 563–572.
- deMenocal, P.B. (2004). African climate change and faunal evolution during Pliocene-Pleistocene, *Earth and Planetary Science Letters*, 220, 3–24.
- Dubicka, Z. and Peryt, D. (2012). Latest Campanian and Maastrichtian palaeoenvironmental changes: Implications from an epicontinental sea (SE Poland and western Ukraine), *Cretaceous Research*, 37, 272–284.
- Duncan, P.M. and Wall, G.P. (1865). A notice of the geology of Jamaica, with special reference to the district of Clarendon; with descriptions of the Cretaceous, Eocene and Miocene corals of the islands, *Quarterly Journal of the Geological Society of London*, 21, 1–14.

- Einsele, G. (1992). *Sedimentary Basins: Evolution, Facies and Sediment Budget*, Springer Verlag, Berlin, 269 pp.
- Filkorn, F. (2003). The Cretaceous corals of Mexico: occurrences and history of research, *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 20(1), 52–78.
- Filkorn, H.F., Avendaño-Gil, J., Coutiño-José, M.A. and Vega-Vera, F.J. (2005). Corals from the Upper Cretaceous (Maastrichtian) Ocozocoautla Formation, Chiapas, México, *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 22(1), 115–128.
- Flügel, E. (2010). *Microfacies of carbonate rocks: Analysis, interpretation and application*, Springer, 984 pp.
- Fortescue, J.A.C. (1980). *Environmental Geochemistry: A Holistic Approach (Ecological Studies)*, Springer, 342 pp.
- Frakes, L. A. (1999). Estimating the global thermal state from Cretaceous sea surface and continental temperature data, en Barrera, E., Johnson, C. C. (Eds.) *Evolution of the Cretaceous Ocean-Climate System*, Geological Society of America, Special Paper, 332, 49–57.
- Frederickson, A.F. and Reynolds, R.C. (1960). *Geochemical Method for Determining Paleosalinity*, Eight National Conference on Clays and Clay Minerals, 203–213.
- Fuller, A. O. (1966). *The identification of detrital feldspars—Developments in sedimentology: 6*, L. van der Plas, Elsevier, Amsterdam, 305 pp.
- García-Barrera, P. (2006). Rudists in Mexico: Historical aspects and selected areas for research, en: F. Vega, *et al.* (eds) *Studies on Mexican Paleontology*, Topics in Geobiology, Springer, 61–78.
- Gillikin, D.P., Lorrain, A., Navez, J., Taylor, J.W., André, L., Keppens, E., Baeyens, W. and Dehairs, F. (2005). Strong biological controls on Sr/Ca ratios in aragonitic marine bivalve shells, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 6, 1–15.
- Gutiérrez-Gil, R. (1956). Geología del Mesozoico y estratigrafía pérmica del Estado de Chiapas, en XX Congreso Geológico Internacional (Ed.), *Excursion Guidebook C-15: México*, 1–82.
- Haese, R.R. (2006). The Reactivity of Iron, en Schulz, H., Zabel, M. (Eds.) *Marine Geochemistry*, Second Edition, Springer, 207–240.
- Hallam, A. (1994). *An Outline of Phanerozoic Biogeography*, Oxford University Press, Oxford Biogeography Series, 246 pp.
- Haq, B. U., Hardenbol, J., and Vail, P. R. (1987). Chronology of fluctuating sea levels since the Triassic (250 million years ago to present), *Science*, 235, 1156–1167.
- Hay, W. (2008). Evolving ideas about the Cretaceous climate and ocean circulation, *Cretaceous research*, 29, 725–753.

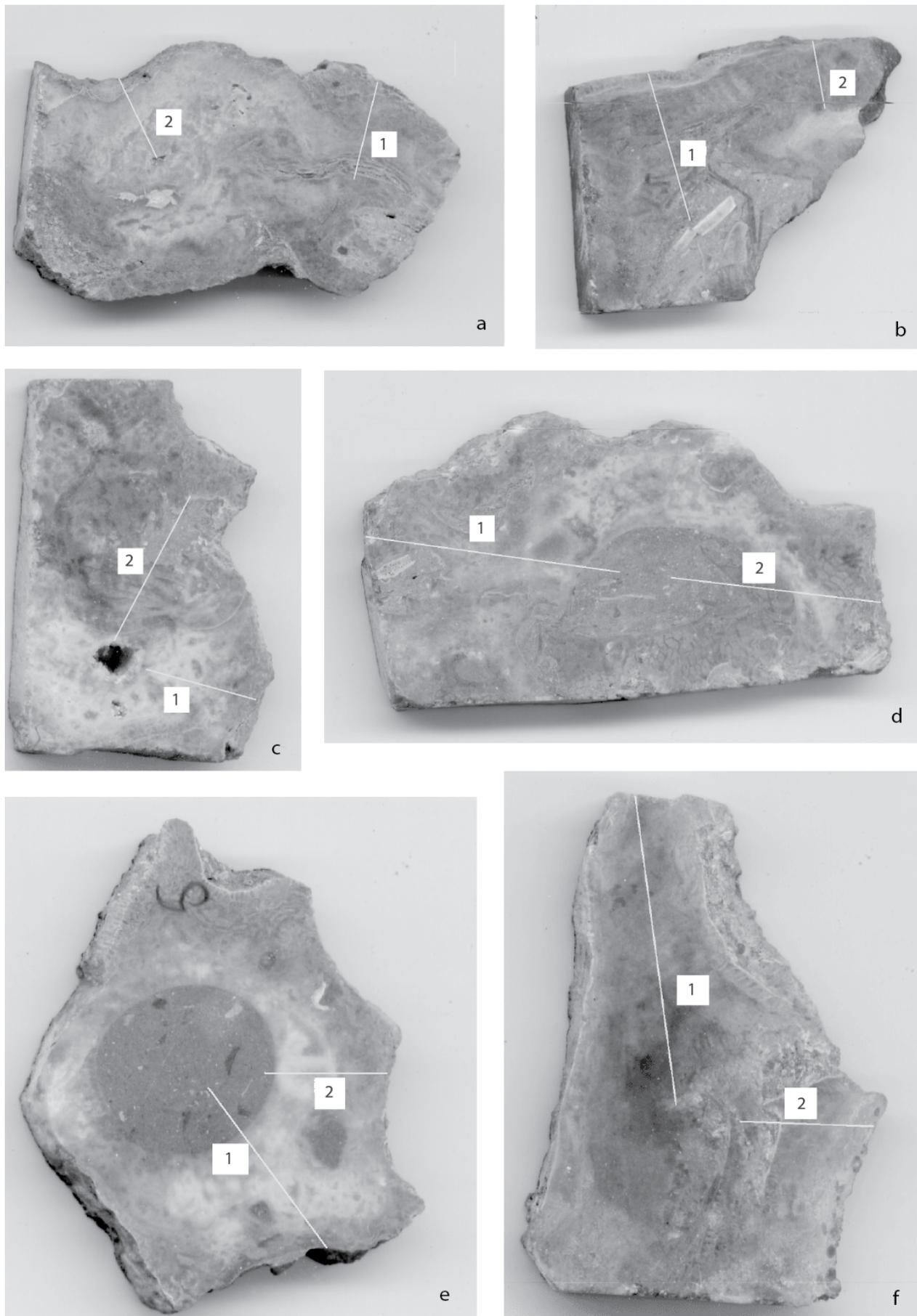
- Higginson, M. (2009). Geochemical Proxies (Non-Isotopic), en Gornitz, V. (Ed.) *Encyclopedia of Paleoclimatology and Ancient Environments*, Springer, 341–354.
- Höfling, R. and Scott, W. (2002). Early and mid-Cretaceous buildups, en W. Kiessling, E. Flügel, y J. Golonka (Eds.) *Phanerozoic Reef Patterns*, SEPM Special Publication, 72, 521–548.
- Holland, H.D., Holland, J.J. and Munoz, J.L. (1964). The coprecipitation of cations with CaCO_3 . II. The coprecipitation of Sr^{2+} with aragonite and of Ca^{2+} with strotianite between 90 and 100°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 28, 1287–1302.
- Huang, S.J., Qing, H.R., Hu, Z.W., Wu, S.J., Sun, Z.L. and Pei, C.R. (2006). Geochemistry in different shell layers of rudist bivalve from the Late Cretaceous in the south of Tiber and preservation for the information of sea water, *Acta Sedimentologica Sinica*, 24(1), 68–74.
- Huck, S., Steuber, T., Bernasconi, S. and Weissert, H. (2012). Clumped isotope geochemistry of mid-Cretaceous (Barremian-Aptian) rudist shells: paleoclimatic and paleoenvironmental implications, *Geophysical Research Abstracts*, 14.
- Hyzny, M., Vega, F. J. and Coutiño, M. A. (2013). Ghost shrimps (Decapoda: Axiidea: Callianassidae) of the Maastrichtian (Late Cretaceous) Ocozocoautla Formation, Chiapas (Mexico), *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 65(2), 255–264.
- Jenkyns, H.C. (1980). Cretaceous anoxic events: from continents to oceans, *Journal of the Geological Society of London*, 137, 171–188.
- Jenner, G.A., Longerich, H.P., Jackson, S.E. and Fryer, B.J. (1990). ICP-MS A powerful tool for high-precision trace-element analysis in Earth sciences: Evidence from analysis of selected U.S.G.S. reference samples, *Chemical Geology*, 83, 133–148.
- Johnson, C. C., Sanders, D., Kauffman, E. and Hay, W. (2002). Patterns and processes influencing Upper Cretaceous reefs, en W. Kiessling, E. Flügel, y J. Golonka (Eds.), *Phanerozoic Reef Patterns*, SEPM Special Publication, 72, 549–585.
- Kerr, R.A. (2005). The story of O_2 , *Science*, 308, 1730–32.
- Kinsmann, D.J.J., (1969). Interpretation of Sr^{2+} concentrations in carbonate minerals and rocks, *Journal of Sedimentary Petrology*, 49, 937–944.
- Kvenvolden, K.A. (2006). Organic geochemistry – A retrospective of its first 70 years, *Organic geochemistry*, 37, 1–11.
- Löser, H. (2012). Corals from the Maastrichtian Ocozocoautla Formation (Chiapas, Mexico)- a closer look, *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 29(3), 534–550.

- Lyell, C. (1837). On the Cretaceous and Tertiary Strata of the Danish Islands of Seeland and Möen, *Transactions of the Geological Society of London*, Series 2(5), 243–257.
- Mac Gillavry, H. J. (1937). Revisional Studies in Rudist Paleontology, en: *Geology of the Province of Camagüey, Cuba*, Geographische en Geologische Mededeelingen, 14, 37–168.
- Maliva, R.G. and Siever, R. (1988). Mechanism and controls of silicification of fossils in limestones, *Journal of Geology*, 96(4), 387–398.
- Marshak, S. (2012). *Essentials of Geology*, Fourth Edition, W. W. Norton & Company, 648pp.
- Martinell, J., Checa, A., Domènech, R., Gili, C., Olóriz, F., y Rodríguez-Tovar, F. (2009). Moluscos, en Martínez-Chacón, M. L. y Rivas, P. (Eds.). *Paleontología de Invertebrados*, Sociedad Española de Paleontología, Instituto Geológico y Minero de España, Universidad de Oviedo, Universidad de Granada, 524 pp.
- Mastandrea, A. and Russo, F. (1995). Microstructure and diagenesis of calcified demosponges from the Upper Triassic of the northeastern Dolomites (Italy), *Journal of Paleontology*, 69, 416–431.
- McSween, H.Y., Richardson, S.M. and Uhle, M.E. (2003). *Geochemistry: Pathways and Processes*, Second Edition, Columbia University Press, 363 pp.
- Michaud, F. (1984). Algunos fósiles de la Formación Ocozocoautla, Cretácico Superior de Chiapas, México. *Memoria del III Congreso Latinoamericano de Paleontología*, Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geología, 425–431.
- Michaud, F. and Fourcade, E. (1989) Stratigraphie et paléogéographie du Jurassique et du Cretacé de Chiapas (Sud Est du Mexique), *Bulletin de la Société Géologique de France*, 3, 639–650.
- Miller, A. and Foote, M. (2009). Epicontinental Seas Versus Open-Ocean Settings: The Kinetics of Mass Extinction and Origination, *Science*, 326, 1106–1109.
- Miller, K.G., Sugarman, P.J., Browning, J.V., Olson, R.K., Kominz, M. and Hernández, J.C. (2003). Late Cretaceous sequence stratigraphy, New Jersey coastal plain: Chronology, facies and sea level, *Geological Society of America Bulletin*, 116, 368–393.
- Monge, G., Jimenez-Espejo, F.J., García-Alix, A., Martínez-Ruíz, F., Mattielli, N., Finlayson, C., . . . Finlayson, G. (2015). Earliest evidence of pollution by heavy metals in archaeological sites, *Scientific Reports*, 5: 14252, 1–9.
- Müller, P.J., Kirst, G., Ruhland, G., Von Storch, I. and Rossell-Melé, A. (1998). Calibration of the alkenone paleotemperature index Uk'37 based on core-tops from the eastern South Atlantic and the global ocean (60° N 60° S), *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62, 1757–1772.

- Nicholls, E. and Russell, A. (1990). Paleobiogeography of the Cretaceous Western Interior Seaway of North America: the vertebrate evidence, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 79, 149–169.
- Nichols, G. (2009). *Sedimentology and Stratigraphy*, Segunda Edición, Wiley-Blackwell, Reino Unido, 419 pp.
- Nürenberg, D., Bijma, J. and Hemleben, C. (1996). Assessing the reliability of magnesium in foraminiferal calcite as a proxy for water mass temperature, *Geochemica et Cosmochemica Acta*, 60, 803–814.
- Omaña, L. (2006). Late Cretaceous (Maastrichtian) foraminiferal assemblage from the inoceramid beds, Ocozocoautla Formation, central Chiapas, SE Mexico. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 23(2), 125–132.
- Opdyke, B.N., Wilson, P.A. and Enos, P. (1995). Geochemistry, Diagenesis and Petrology of an Upper Cretaceous Rudist Reef from Site 877, Wodejebato Guyot, en Haggerty, J.A., Premoli Silva, I., Rack, F., McNutt, M.K. (Eds.) *Proceedings of the Ocean Drilling Program*, Scientific Results, 144, 439–446.
- Ortega, J. H. (2011). Rudists, The Geologists Association & The Geological Society of London, *Geology Today*, 27(2), 74–77.
- Oviedo, A. G. (2005). *Rudistas del Cretácico Superior del centro al sureste de México: Recuento sistemático de rudistas americanos* (Tesis doctoral), Unidad de Paleontología del Departamento de Geología. Universitat Autònoma de Barcelona, 132pp.
- Padilla, S.R. (2007). Evolución geológica del sureste mexicano desde el Mesozoico al presente en el contexto regional del Golfo de México, *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, LIX(1), 19–42.
- Page, J. H. and Pike, R. W. (1921). Report of geological reconnaissance in Department of Tuxtla, Mezcalapa and Pichucalco. *Geological Report 4* (no publicado).
- Paytan, A. (2009). Ocean Paleoproductivity, en Gornitz, V. (Ed.) *Encyclopedia of Paleoclimatology and Ancient Environments*, Springer, 643–651.
- Pearson, P.N., Ditchfield, P.W., Singano, J., Harcourt-Brown, K.G., Nicholas, C.J., Olsson, R.K., . . . Hall, M.A.(2001). Warm tropical sea surface temperatures in the Late Cretaceous and Eocene epochs. *Nature*, 413, 481–487.
- Pons, J. M., García Senz, J., and Bernardez, E. (2005). Maastrichtian Antillocaprinidae, Radiolitidae and Hippuritidae found in the Oriental Cordillera (Dominical Republic), en *Seventh International Congress on Rudists*, 69.
- Sánchez-Beristain, F. y López-Esquivel, L. K. (2011). Análisis geoquímico (elementos mayores, menores, traza, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ y tierras raras) de microbialitas selectas provenientes de la Formación San Casiano (Triásico Medio – Superior, NE de Italia). *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 63(3), 399–420.

- Sánchez-Beristain, F., Simon, K., Pérez-Cruz, L., García-Barrera, P., López-Esquivel, K.L. Urrutia-Fucugauchi, J. and Duda, J.P. (2015). The use of LA-ICP-MS in a plot study for determining the concentration of selected trace elements in rudist shells, *Boletín Geológico y Minero*, 126(1), 159–168.
- Sánchez-Montes de Oca, R. (1969). *Estratigrafía y paleogeografía del Mesozoico de Chiapas*, México, Informe Inédito, Instituto Mexicano del Petroleo, Seminario sobre Exploración Petrolera, Mesa Redonda, Problemas de exploración de la zona sur, 5 (4), 31 pp.
- Sánchez-Montes de Oca, R. (1973). *Proyecto Mesozoico Arrecifal, Sierra de Chiapas, México*, Petróleos Mexicanos, Zona Sur, Informe Geológico 581, 59pp.
- Sapper, K. (1894). Informe sobre la geografía física y la geología de los Estados de Chiapas y Tabasco, *Boletín de Agricultura, Minería e Industria*, 3, 197–211.
- Schafhauser, A., Götz, S., Baron-Szabo, R. and Stinnesbeck, W. (2003). Depositional Environment of Coral-Rudist Associations in the Upper Cretaceous Cardenas Formation (Central Mexico), *Geologia Croatica*, 56(2), 187–198.
- SEPM Stratigraphy Web (2015). Interpretation of high frequency carbonate cycles from outcrop: Late Miocene of Mallorca, *Society for Sedimentary Geology*, actualizado 8 de marzo del 2015, disponible en <http://www.sepmstrata.org/page.aspx?pageid=54>, consultado 11 de marzo 2015.
- Severmann, S. and Anbar, A. (2009). Reconstructing Paleoredox Conditions through a Multitracer Approach: The Key to the past Is the Present, *Elements*, 5(6), 359–364.
- Simo, J. A., Scott, R. W. and Masse, J. P. (1995). Cretaceous Carbonate Platforms: An Overview, en Simo, J. A., Scott, R. W., Masse, J. P. (Eds.) *Cretaceous Carbonate Platforms*, A.A.P.G, Memoir 69, 1–14.
- Skelton, P. W. (2003). *The Cretaceous World*, Cambridge, Cambridge University Press, 360pp.
- Skelton, P. W. (2013). Rudist classification for the revised Bivalvia volumes of the 'Treatise on Invertebrate Paleontology', *Caribbean Journal of Earth Science*, 45, 9–33.
- Stephenson, L. W. (1938). A new Upper Cretaceous rudistid from the Kemp Clay of Texas, *United States Geological Survey*, Professional Paper, 193, 1–7.
- Steuber, T. (1996). Stable isotope sclerochronology of rudist bivalves: Growth rates and Late Cretaceous seasonality, *Geology*, 24, 315–318.
- Steuber, T. (1999). Isotopic and chemical intra-shell variations in low-Mg calcite of rudist bivalves (Mollusca-Hippuritacea): disequilibrium fractionations and late Cretaceous seasonality. *International Journal of Earth Sciences*, 88, 551–570.

- Steuber, T. and Rauch, M. (2005). Evolution of the Mg/Ca ratio of Cretaceous seawater: Implications from the composition of biological low-Mg calcite. *International Journal of Marine Geology, Geochemistry and Geophysics*, 217, 199–213.
- Steuber, T. and Schlüter, M. (2012) Strontium-isotope stratigraphy of Upper Cretaceous rudist bivalves: biozones, evolutionary patterns and sea-level change calibrated to numerical ages, *Earth-Science Reviews*, 114, 42–60.
- Steuber, T., Yilmaz, C. and Löser, H. (1998) Growth rates of early Campanian rudists in a siliciclastic-calcareous setting (Pontid Mts., North-Central Turkey), *Geobios, Mém Spéc.*, 22, 385–401.
- Trechmann, C. T. (1924) The Cretaceous Limestones of Jamaica and their Mollusca, *The Geological Magazine*, 61(9), 385–410.
- Tribouillard, N., Algeo, T., Lyons, T. and Riboulleau, A., (2006) Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update, *Chemical Geology*, 232, 12–32.
- Vega, F. J., Feldmann, R. M., García-Barrera, P., Filkorn, H., Pimentel, F. and Avendaño, J. (2001). Maastrichtian Crustacea (Brachyura: Decapoda) from the Ocozocoautla Formation in Chiapas, Southeast Mexico, *Journal of Paleontology*, 75 (2), 319–329.
- Veizer, J. (1983) Trace elements and isotopes in sedimentary carbonates, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 11 (1), 265–299.
- von Laue, M. (1912) Eine quantitative prüfung der theorie für die interferenz-erscheinungen bei Röntgenstrahlen, *Sitzungsberichte der Kgl, Bayer, Akad. Der Wiss.*, 363–373.
- Weinelt, M. (2009) Ocean Paleotemperatures, en Gornitz, V. (Ed.) *Encyclopedia of Paleoclimatology and Ancient Environments*, Springer, 651–659.
- White, W.M. (2013). *Geochemistry*, Wiley-Blackwell, 672 pp.
- Wilson, P.A. and Norris, R.D. (2001) Warm tropical ocean surface and global anoxia during the mid-Cretaceous period, *Nature*, 412, 425–429.
- Zachos, J., Pagani, M., Sloan, L., Thomas, E. and Billups, K. (2001). Trends, rhythms, and aberrations in global climate 65 Ma to present, *Science*, 292, 686–693.
- Zeebe, R. E. (2001). Seawater pH and isotopic paleotemperatures of Cretaceous oceans. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 170, 49–57.



Anexo 1. Muestras pulidas de "*Titanosarcolites* sp. nov. 1 pendiente de denominación" (Oviedo, 2005) utilizadas para el estudio geoquímico. Las líneas blancas muestran el recorrido que siguió el láser de ablación Excimer COMPEX 110 (Lambda, Physik, Göttingen, Alemania), siempre del margen externo de la concha hacia el interior de la misma. a) Muestra 1 con transectos de ablación 1.1 (línea 1) y 1.2 (línea 2). b) Muestra 2 con transectos de ablación 2.1 (línea 1) y 2.2 (línea 2). c) Muestra 3 con transectos de ablación 3.1 (línea 1) y 3.2 (línea 2). d) Muestra 4 con transectos de ablación 4.1 (línea 1) y 4.2 (línea 2). e) Muestra 5 con transectos de ablación 5.1 (línea 1) y 5.2 (línea 2). f) Muestra 6 con transectos de ablación 6.1 (línea 1) y 6.2 (línea 2).

