



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**Análisis de tierras raras e itrio en dos niveles del Miembro  
Medio de la Cantera de Tlayúa (Formación Tlayúa;  
Cretácico Inferior - Superior) en Tepexi de Rodríguez,  
Puebla, México: Implicaciones paleoambientales**

**T E S I S**

**Que para obtener el título de:**

**BIÓLOGA**

**P R E S E N T A:**

**Yoatzin Reygadas Langarica**



**DIRECTOR DE TESIS  
Dr. Juan Francisco Sánchez Beristain**

**Ciudad Universitaria, CDMX, 2019**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.

## HOJA DE DATOS DEL JURADO

1. Datos del alumno  
Reygadas  
Langarica  
Yoatzin  
5512923773  
Universidad Nacional Autónoma de México  
Facultad de Ciencias  
Biología  
096194443
2. Datos del tutor  
Dr.  
Juan Francisco  
Sánchez  
Beristain
3. Datos del sinodal 1  
Dr.  
Pedro  
García  
Barrera
4. Datos del sinodal 2  
Dr.  
Miguel Ángel  
Torres  
Martínez
5. Datos del sinodal 3  
M. en C.  
Sergio  
González  
Mora
6. Datos del sinodal 4  
Dra.  
Laura  
Calvillo  
Canadell
7. Datos del trabajo escrito  
Análisis de tierras raras e itrio en dos niveles del Miembro Medio de la Cantera de Tlayúa (Formación Tlayúa; Cretácico Inferior - Superior) en Tepexi de Rodríguez, Puebla, México: Implicaciones paleoambientales.  
35 pp  
2019

## **Dedicatoria**

A Iker

Por impulsarme a ser mejor cada día.

Se agradece especialmente al proyecto **PAPIIT** (Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica) con clave **IN116417**: **“Geoquímica (análisis de elementos mayores, menores, traza y tierras raras) del Miembro Medio de la Formación Tlayúa (Cretácico Inferior, Albiano) en Tepexi de Rodríguez, Puebla, México”** (Responsable: Dr. Juan Francisco Sánchez Beristain) por el apoyo financiero proporcionado para la realización de esta tesis.

## **AGRADECIMIENTOS**

A los miembros del sínodo, Dr. Pedro García Barrera, M. en C. Sergio González Mora y Dra. Laura Calvillo Canadell, por sus atinadas y constructivas observaciones. En especial al Dr. Miguel Ángel Torres Martínez por ser testigo y partícipe de esta larga travesía.

A mi asesor, Dr. J. Francisco Sánchez Beristain, por la gran oportunidad para realizar esta tesis, por su apoyo, aliento, amistad y, sobre todo, por la empatía que me mostró a lo largo de este proyecto.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por la oportunidad de formar parte de tan noble institución, la cual marcó mi vida profesional y personal.

A mi madre, Martha Langarica quien estoy segura será la más feliz con la culminación de este escrito (lo cual me llena de alegría), por darme bases sólidas para la vida, un gran ejemplo y, sobre todo, por el apoyo y paciencia. A mi padre, Efraín Reygadas, por entendernos sin tener que decir una palabra. A Yunuen, mi cómplice y mejor amiga, por su apoyo incondicional y por ser mi ejemplo académico a seguir. A Diego Reygadas y Carla Ruíz por estar siempre.

A Carlos Ramos por el proyecto de vida, por los sueños realizados, por los que están por venir, por la compañía desde los años universitarios hasta ahora, por el tiempo y la oportunidad de realizar este proyecto, y sobre todo por compartir la enorme dicha de criar con el mejor ejemplo a Iker.

<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	1
1.1 Antecedentes	1
1.2 Geología de la Formación Tlayúa	2
1.2.1 Miembro Medio	2
1.3 Fósiles en la Cantera de Tlayúa	4
1.4 Geoquímica	4
1.4.1 Elementos mayores	5
1.4.2 Elementos menores	5
1.4.3 Elementos traza - tierras raras	5
<b>2. ÁREA DE ESTUDIO</b>	8
<b>3. OBJETIVO</b>	10
3.1 Objetivo general	10
3.2 Objetivos particulares	10
<b>4. MATERIAL Y MÉTODO</b>	10
4.1 Elaboración de láminas delgadas	10
4.2 Análisis geoquímicos	13
4.2.1 Análisis de elementos mayores y menores por microsonda	13
4.2.2 Análisis de elementos traza vía LA-ICP-MS	13
<b>5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	14
5.1 Nivel XIII	15
5.2 Nivel XX	17
<b>6. CONCLUSIONES</b>	20
<b>7. BIBLIOGRAFÍA</b>	22
<b>8. ANEXO</b>	27

# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1 Antecedentes

La Cantera de Tlayúa (Formación Tlayúa, Cretácico Inferior – Superior; Tepexi de Rodríguez, Puebla, México) es una localidad tipo *Fossilagerstätte* que cuenta con una gran riqueza fosilífera en un estado de preservación excepcional. Durante las últimas tres décadas se han publicado una serie de estudios que definen el probable paleoambiente del depósito. Diversos autores han propuesto un modelo similar lagunar post-arrecifal (Pantoja-Alor, 1992; Suárez *et al.*, 2009; Brito y Alvarado-Ortega, 2013).

Pantoja Alor (1992) propuso un modelo que contempla un medio lagunar post-arrecifal con una amplia zona intermareal de escasa bioturbación (la misma interpretación). En este modelo se considera la presencia de variaciones eustáticas (globales) de pequeña magnitud durante el depósito del Miembro Medio de la Formación Tlayúa. Estas variaciones podrían haber permitido la exposición ocasional del piso marino a procesos de erosión mecánica y química no típicas de medio oceánico, lo cual se evidencia a través de la existencia de abundantes estructuras primarias en sedimentos intermareales.

En un estudio paleoecológico de las capas portadoras de vertebrados en la Cantera de Tlayúa, Espinosa-Arrubarrena y Applegate (1996) llegaron a la conclusión de que prácticamente no existían evidencias de organismos infaunales, a excepción de un grupo de foraminíferos. Ellos también reportaron la presencia de estructuras similares a estromatolitos y ofiuroides, aspectos que atribuyeron a condiciones hipersalinas.

Kashiyama *et al.* (2004) a través de un estudio que combinó análisis transicionales de microfácies, en conjunto con análisis de espectros de medidas de series de profundidad y susceptibilidad magnética, lograron identificar una gradación, así como patrones de depósito relacionados con los ciclos de Milankovitch, excluyentes de sedimentación mareal. Asimismo, estos autores relacionaron la baja tasa de sedimentación (alrededor de los 2 cm/1000 años), con eventos repetitivos, episódicos e inducidos preferentemente por tormentas de índole mayor. Con ello, propusieron un paleoambiente marino por debajo de la base de

las olas, en el que las aguas más profundas pudieron haber sido predominantemente disaeróbicas, anaeróbicas, o incluso hipersalinas.

Suárez *et al.* (2009) estudiaron muestras provenientes del Miembro Medio de la Formación Tlayúa bajo una perspectiva geoquímica de isotopía estable, en conjunción con análisis petrográficos y de microfacies. Sus estudios arrojaron como resultado la detección de episodios de precipitación / evaporación en la región, así como su influencia de estos eventos en los patrones correlatorios de  $^{13}\text{C}$  y  $^{18}\text{O}$ . Así, estos autores propusieron un paleoambiente de planicie mareal con base en la observación de entramados fenestrales, estromatolitos y la birrefringencia de la matriz pedogénica. Por último, Guerrero-Arenas (2004) propuso resultados similares que apuntan hacia un paleoambiente marino bajo la influencia de agua dulce en algunos niveles del miembro medio. Sin embargo, hasta el momento no existen estudios de geoquímica de tierras raras para la formación Tlayúa.

## **1.2 Geología de la Formación Tlayúa**

La Formación Tlayúa (Figura 1) es una secuencia carbonatada que aflora en la barranca de ese mismo nombre. Comprende una secuencia incompleta de aproximadamente 300 m de espesor y de acuerdo con Pantoja-Alor (1992) se subdivide en: Miembro Inferior, Miembro Medio y Miembro Superior. En este estudio sólo se abordará el Miembro Medio de esta formación.

### **1.2.1 Miembro Medio**

A esta unidad litoestratigráfica cretácica se le asigna un nombre diferente debido a su importancia paleontológica y paleoambiente característico; “Cantera de Tlayúa”. El miembro medio corresponde a la parte más importante de toda la unidad.

La secuencia está compuesta de caliza micrítica (mudstone) de color crema con tonalidades rojizas de 48 a 50 m de espesor, con estratificación delgada y apariencia laminada (Pantoja-Alor, 1992).

Se considera que la edad corresponde al Albiano medio-tardío debido a la presencia de amonites y belemnites que Seibertz y Buitrón (1978) y Cantú-Chapa (1987) identificaron. Éste último, además, detectó algunos ejemplares de amonoideos que también permitieron la datación, como la presencia de los géneros *Mortoniceras*, *Hysterocheras* y *Anisoceras*.

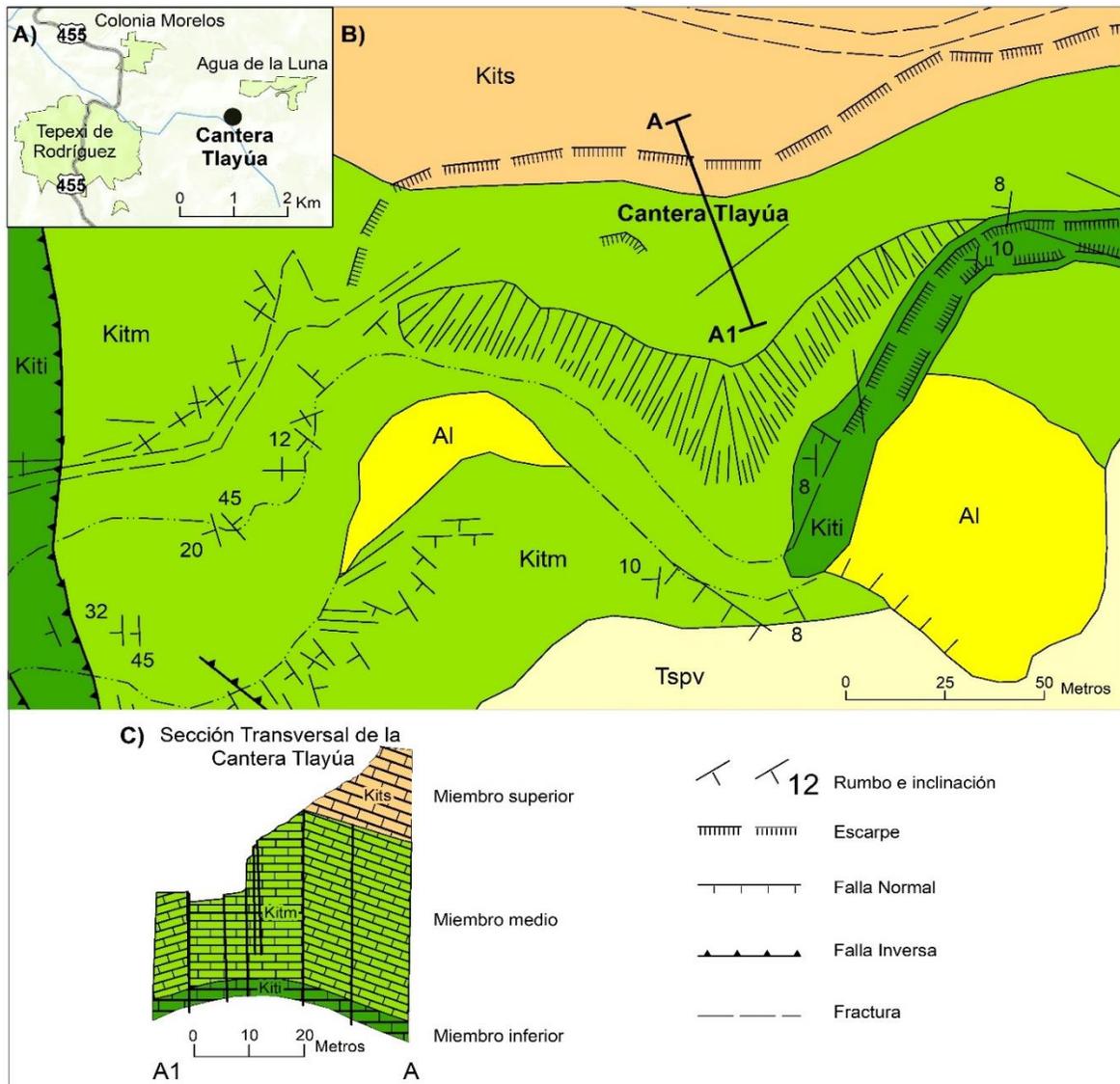


Figura 1. A) Mapa regional de ubicación de la Cantera de Tlayúa; B) Geología de la Cantera Tlayúa; C) Sección transversal de la Cantera e Tlayúa. (Modificado de Pantoja-Alor, 1992)

Según los pobladores que trabajan la zona de la Cantera de Tlayúa con fines comerciales, la formación tiene 38 niveles, de los cuales se analizan, para este trabajo, los niveles XIII y XX (control interno de la familia Aranguthy, quienes son propietarios y administradores de la cantera).

### **1.3 Fósiles en la Cantera de Tlayúa**

La riqueza fosilífera de la Cantera de Tlayúa se encuentra ampliamente documentada en la literatura (Cantú-Chapa, 1987; Pantoja-Alor, 1992; Applegate y Cabral-Perdomo, 1994; Espinosa-Arrubarrena y Applegate, 1996; Kashiya *et al.*, 2004; Brito y Alvarado-Ortega, 2013; Brito *et al.*, 2019).

La importancia de la Cantera de Tlayúa radica en el estado excepcional de preservación de los fósiles, además de su riqueza taxonómica en donde muchas especies son nuevas para la ciencia. Se cuenta incluso con peces que aún conservan el cristalino del ojo, y es frecuente la conservación de “tejidos blandos” en donde al microscopio se pueden llegar a observar fibras musculares, núcleos celulares, estructuras finas de las branquias y otros elementos no calcificados (Riquelme *et al.*, 2006). También se cuenta con peces en donde se preservó el contenido del tracto digestivo. Análisis preliminares de este contenido han permitido identificar insectos de agua dulce, fragmentos de helechos y otros peces como parte de su dieta (González-Rodríguez y Martínez-Hernández, 1998), lo que podría sugerir que estos ejemplares provenían de otros ambientes antes de haberse depositado en Tlayúa.

### **1.4 Geoquímica**

La geoquímica estudia la composición y dinámica de los elementos químicos y sus isótopos en la tierra, busca determinar la abundancia absoluta y relativa, así como también su distribución y migración. Utiliza como testimonios principales de estas transformaciones a los minerales formadores de rocas, suelo, agua, atmósfera y biósfera (Albarède, 2003; Burdige, 2006).

Una investigación geoquímica en las áreas de geología y paleontología, consiste en averiguar qué elementos químicos componen a una muestra de roca en particular (Albarède, 2003). En el caso de los carbonatos, distintos elementos suelen indicar condiciones particulares del ambiente de depósito, como la influencia de algún evento geológico coetáneo, condiciones de óxido-reducción, salinidad, procesos biológicos, e incluso la huella diagenética (Tucker, 1996; Schneider *et al.*, 2006). En las secciones siguientes, se enuncia la clasificación de los

elementos de acuerdo con su abundancia. Esta clasificación es la más empleada en geoquímica de carbonatos de calcio de origen marino. Por conveniencia, los elementos son separados en mayores, menores y trazas. Los límites entre los grupos suelen ser arbitrarios, pero los más aceptados son:

#### **1.4.1 Elementos mayores**

Son todos aquellos componentes químicos de una roca cuya proporción en la misma normalmente supera el 1% con respecto al peso de la corteza terrestre (wt). Su concentración se expresa en porcentaje de peso de los óxidos correspondientes, y su suma debe ser próxima al 100% (Wedepohl, 1995).

#### **1.4.2 Elementos menores**

Los elementos menores son todos aquellos cuyo porcentaje en peso de la corteza terrestre se encuentra entre 0.1 y 1% (wt). Estos elementos comúnmente sustituyen a algunos elementos mayores en los minerales principales. Incluyen al  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  y  $\text{CO}_2$ . En ocasiones, el estroncio puede ser contado dentro de ellos (Wedepohl, 1995; White, 2013), aunque suele incluirse dentro de la medición de los elementos traza.

#### **1.4.3 Elementos traza y tierras raras**

Los elementos traza son todos aquellos cuyo porcentaje en peso de la corteza terrestre es menor al 0.1% (wt). Dada su baja concentración, ésta se expresa en ppm (partes por millón) o ppb (partes por mil millones), o excepcionalmente (si su contenido en una roca concreta es muy alto) en tanto por ciento del óxido correspondiente.

Un apartado especial dentro de los elementos traza lo ocupan las llamadas “**tierras raras**”. Estos elementos, conocidos como **REE**, por sus siglas en inglés (*Rare Earth Elements*) son un grupo de elementos traza que incluyen a todos los elementos desde el lantano ( $Z = 57$ ) hasta el lutecio ( $Z = 71$ ), además de los actínidos (que normalmente no son medidos en conjunto con los lantánidos para fines paleoambientales, salvo el uranio). Su química los

torna particularmente útiles en los estudios de geoquímica marina, como por ejemplo en la determinación del estado de oxidación y la temperatura de un medio acuoso, porque tienen un radio iónico similar y la mayoría de ellos un estado de oxidación trivalente (Elderfield y Greaves, 1982; Elderfield, 1988). Sólo el cerio y europio poseen diferentes estados redox (Ce - IV y Eu - II, respectivamente), lo que permite efectuar determinaciones ambientales particulares con su ayuda. Aunque las REE son solubles, también son relativamente resistentes al metamorfismo de bajo grado y a la alteración hidrotermal (Hühne, 2005).

La abundancia natural de los elementos resultantes de la nucleosíntesis muestra una variación rítmica con el número atómico. Sin embargo, esta variación puede ser corregida por la normalización a un estándar. Estas normalizaciones producen los llamados "patrones REE". Elderfield (1988) propuso el primer patrón de REE basado en la normalización de las concentraciones de REE encontradas en lutita para obtener valores en condrita. El itrio, aunque no es un REE, se comporta de un modo químicamente similar a la mayoría de REEs y se puede insertar entre el disprosio y el holmio, lo que es concordante con su radio iónico (Byrne y Lee, 1993; Bau *et al.*, 1997). Por lo tanto, se obtiene con ello un patrón de **REE + Y (REY)**. Las tierras raras han sido usualmente estudiadas en reservorios marinos (Albarède, 2003; Schneider *et al.*, 2006). Sin embargo, además del agua de mar (e.g. Elderfield y Greaves, 1982; German *et al.*, 1991; Piepgras y Jacobsen, 1992; Bau *et al.*, 1997), los patrones de REE / REY se han obtenido a partir de diferentes tipos de reservorios, como ríos (Goldstein y Jacobsen, 1988), sistemas magmáticos (Bau, 1996), formaciones de hierro bandeado (Bau y Dulski, 1996; Bolhar *et al.*, 2004), fluidos hidrotermales (Michard y Albarède, 1986), costras de hierro y manganeso (Delecat, 2005), apatitos biogénicos (Grandjean-Lecuyer *et al.*, 1993) y, en los últimos quince años, también a partir de carbonatos de origen organosedimentario conocidos como microbialitas (Webb y Kamber, 2000; Kamber y Webb, 2001; Van Kranendonk *et al.*, 2003.; Bolhar *et al.*, 2004.; Delecat, 2005; Olivier y Boyet 2006; Kamber y Webb, 2007; Sánchez-Beristain, 2010; Sánchez-Beristain y López Esquivel–Krankstith, 2011; Sánchez-Beristain y García-Barrera, 2017).

Los patrones REE y REY generalmente se normalizan de acuerdo al estándar PAAS (Post Archean Australian Shale; McLennan, 1989) en carbonatos marinos. La normalización consiste en obtener la relación de la cantidad en ppm de los elementos en cuestión

encontrados en la muestra, con respecto de la cantidad de los mismos en dicho estándar. Cuando se obtiene un patrón normalizado REY-PAAS, es importante tener en cuenta el concepto de "anomalía". Una anomalía puede ser entendida como cualquier desviación de una línea recta después de un proceso de normalización, como resultado, ya sea de mayores concentraciones (anomalía positiva, valor  $> 1$ ) o menores (anomalía negativa, el valor  $< 1$ ) de las esperadas.

A pesar de la utilidad de los patrones de REE, las tierras raras son muy susceptibles a los diferentes agentes en el agua de mar, por lo que su patrón original se altera en estos ambientes. Entre los agentes marinos, se encuentra el aporte de siliciclásticos y de fosfatos. El primero de estos agentes puede "aplanar" totalmente un patrón REY (Nothdurft *et al.*, 2004), en tanto que los fosfatos promueven el enriquecimiento de REE pesadas (HREE) por medio de la co-precipitación (Byrne *et al.*, 1996). La presencia de terrígenos y de fosfatos puede ser evidenciada por medio de concentraciones sobre 1%wt de  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $FeO$ ,  $MnO$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $Zr$  y  $P$  (Byrne *et al.*, 1996; Nothdurft *et al.*, 2004; Tostevin *et al.*, 2016).

Por lo tanto, con el fin de encontrar un patrón fiable REY capaz de proporcionar información valiosa, se precisa de ambientes marinos relativamente libres de aporte de material siliciclástico y fosfatos. Webb y Kamber (2000) elaboraron exitosamente la determinación de los patrones REE en un conjunto de microbialitas libres de siliciclásticos, provenientes de la Gran Barrera de Coral (Holoceno de Australia). Ellos determinaron el "patrón estándar" de REE para el agua marina, que se distingue por poseer: a) una anomalía positiva de lantano y una proporción alta de HREE con respecto a LREE, y b) una anomalía negativa de cerio, lo que refleja respectivamente: a) la firma característica del agua de mar y b) condiciones oxidativas. Asimismo distinguieron una anomalía positiva de Europio, lo que indica generalmente un aporte hidrotermal. Algo similar fue observado por Nothdurft *et al.* (2004), quienes identificaron los patrones REY en carbonatos arrecifales devónicos provenientes de la plataforma Lennard en Australia, y por Olivier y Boyet (2006), para el Jurásico Superior en Francia. Ellos, adicionalmente, encontraron una marcada anomalía negativa de cerio. Por otra parte, Bolhar *et al.* (2004) identificaron patrones REY muy particulares para sedimentos carbonatados provenientes del Eoarqueano de Sudáfrica. Los mismos autores tampoco obtuvieron la "típica" anomalía negativa de cerio, sino una positiva, lo que indica condiciones

reductoras. Esto, sumado a un alto aporte hidrotermal. Algo similar había sido ya determinado por Bau y Dulski (1996) en un estudio piloto. Sánchez-Beristain y López Esquivel-Kranksith (2011) encontraron patrones muy similares para carbonatos marinos del Triásico de las dolomitas de la formación San Casiano, en Italia. Tomando como base el éxito de los trabajos anteriores sobre tierras raras, y a pesar de los grandes esfuerzos de investigación tanto paleontológica como geoquímica para obtener información sobre el paleoambiente del sitio (e.g. Pantoja-Alor 1992, Espinosa-Arrubarrena y Applegate 1996 Kashiyama *et al.* 2004, Suárez *et al.* 2009 y Guerrero-Arenas 2004), no hay estudio hasta el momento que haga uso de análisis geoquímicos de elementos traza para examinar las variables paleoambientales de la localidad, por lo tanto esta investigación tiene como fin analizar los datos geoquímicos provenientes de los procesos de estandarización a partir de las concentraciones de las tierras raras e itrio, para obtener información novedosa sobre el paleoambiente del sitio conocido como Cantera de Tlayúa.

## **2. ÁREA DE ESTUDIO**

Tlayúa es una palabra Náhuatl que significa “lugar de oscuridad” o “lugar del crepúsculo” (Espinosa-Arrubarrena y Applegate, 1996). La Cantera de Tlayúa (Figura 2) es una “veta” del Cretácico que se encuentra en los terrenos propiedad de la familia Aranguthy. El patriarca de la familia (Don Miguel Aranguthy) descubrió, en 1959, que las lajas que extraían para uso comercial contenían esqueletos de peces extraños, por lo que decidió compartir dicho hallazgo en pro del conocimiento científico y desde 1982 la familia ha colaborado con el departamento de Paleontología del Instituto de Geología de la UNAM en un amplio proyecto académico que incluye el actual Museo Regional Mixteco, antes llamado Pie de Vaca (Applegate y Cabral-Perdomo 1994; Martill, 1989).

La Cantera de Tlayúa se ubica a unos 200 km al Suroeste de la Ciudad de México, en la parte meridional del Estado de Puebla, cerca del poblado de Tepexi de Rodríguez y la de Colonia Morelos. Sus coordenadas geográficas son 18°35'N y 97°54'W.

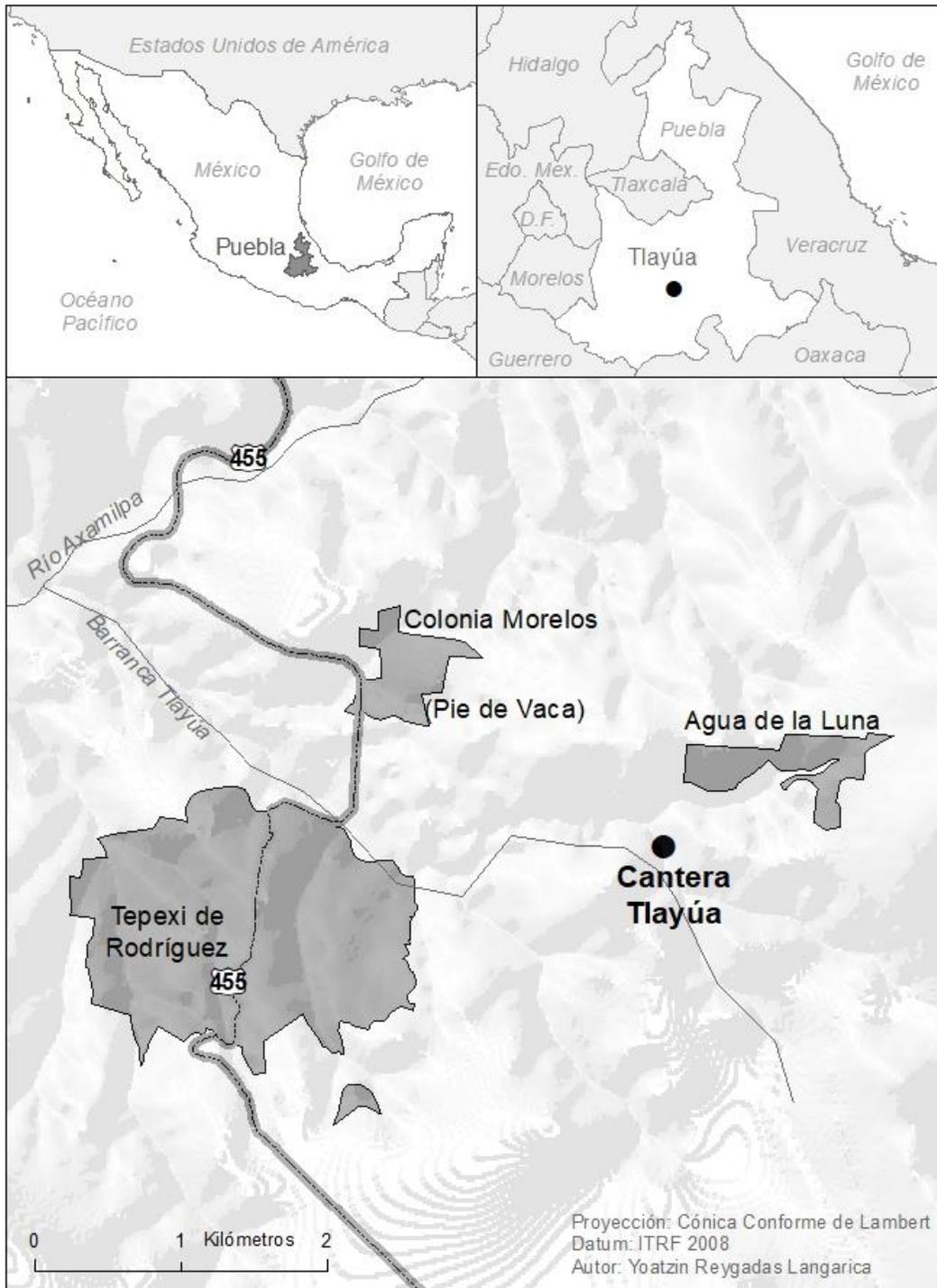


Figura 2. Ubicación de la localidad “Cantera de Tlayúa”.

## 3. OBJETIVOS

### 3.1 Objetivo General

- Obtener información paleoambiental (origen de cuerpos hídricos, aporte de terrígenos, condiciones de oxigenación, y posibles evidencias de aporte hidrotermal en la localidad cretácica de Cantera de Tlayúa en Tepexi de Rodríguez, Puebla, a partir del análisis geoquímico de las concentraciones de tierras raras e itrio.

### 3.2 Objetivos Particulares

- Determinar variables en el paleoambiente tomando en cuenta las concentraciones de elementos mayores y menores por microsonda y LA-ICP-MS (Espectrometría Plasma-Masa Inductivamente Acoplada por Ablación Láser - Laser Ablation Inductively-Coupled Plasma Mass Spectrometry, por sus siglas en inglés).
- Determinar si las concentraciones de tierras raras e itrio son susceptibles de ser interpretadas a partir de las propias de CaO, MgO, MnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, FeO, Zr, y P.
- Aplicar la normalización por medio de patrones REY para la obtención de las concentraciones de los elementos conocidos como tierras raras.

## 4. MATERIAL Y MÉTODO

### 4.1 Elaboración de láminas delgadas

- Se obtuvieron 10 núcleos litológicos (en adelante, “muestras”) *in situ* en los niveles XIII y XX del Miembro Medio de la Formación Tlayúa (control interno de la Fam. Aranguthy), conocidos por su amplia riqueza fosilífera (Espinosa Arrubarrena y Applegate, 1996), con ayuda de una corona con punta de diamante empotrada en una motosierra. La extracción de los núcleos fue llevada a cabo por el Ing. Martín Espinosa (Instituto de Geofísica), en colaboración con la M. en C. Itzia Eréndira Nieto-López.

- Posteriormente, se elaboró por cada núcleo, una lámina delgada con un espesor máximo de 50  $\mu\text{m}$ , utilizando el instrumental disponible en el Taller de Ciencias de la Tierra del Edificio Tlahuizcalpan (Buehler PetroThin). El proceso fue llevado a cabo en el Museo de Paleontología de la UNAM, con el apoyo técnico de la M. en C. Itzia Eréndira Nieto-López (Figuras 3 y 4).

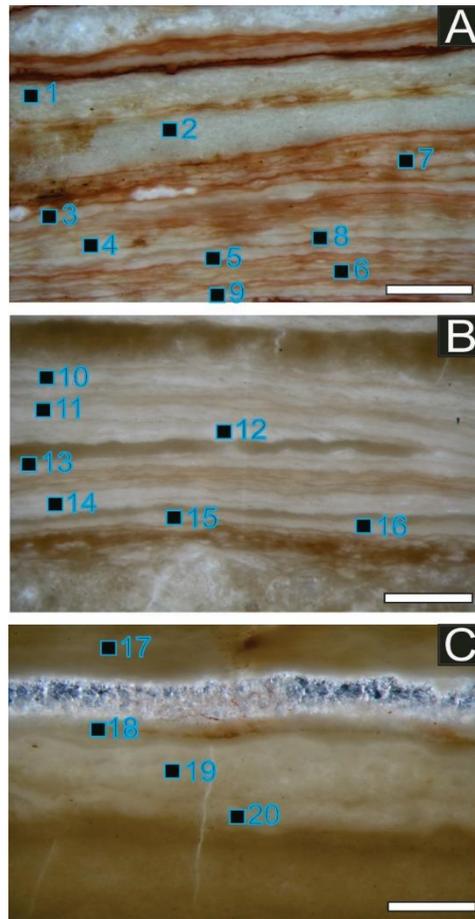


Figura 3. Muestras del Nivel XIII. A) Lámina XIII-1, que incluye las “muestras” geoquímicas XIII-1 a XIII-9. B) Lámina XIII-2, que incluye las “muestras” geoquímicas XIII-10 a XIII-16, y C) Lámina XIII-3, que incluye las “muestras” XIII-17 a XIII-20.

- Posteriormente, se eligieron 20 zonas en las láminas delgadas para cada nivel (Muestras XIII-1, XIII-2 y XIII-3; Nivel XIII; Muestras XX-1, XX-2 y XX-3; Nivel XX). Estas fueron elegidas de acuerdo a los criterios mencionados en el párrafo anterior. Estas zonas corresponden (Figuras 3 y 4) a los puntos en donde el análisis geoquímico (elementos mayores/menores vía microsonda, y elementos traza/tierras

raras vía LA-ICP-MS) tuvo lugar. Cada punto corresponde, en la nomenclatura, a una “muestra” (sitio de análisis geoquímico), que se señalan en las Tablas 1, 2 y 3.

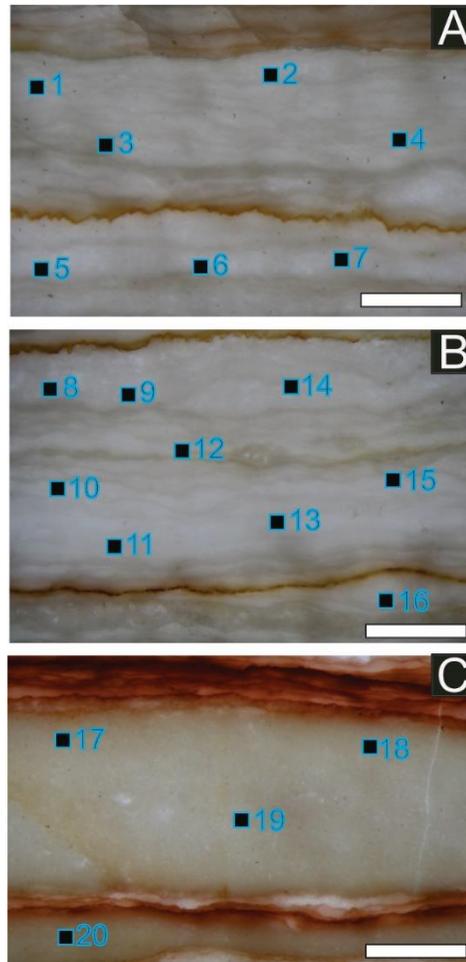


Figura 4. Muestras del Nivel XX. A) Lámina XX-1, que incluye las “muestras” geoquímicas XIII-1 a XIII-7. B) Lámina XIII-2, que incluye las “muestras” geoquímicas XIII-8 a XIII-16, y C) Lámina XIII-3, que incluye las “muestras” XIII-17 a XIII-20.

- Se observaron las láminas delgadas al microscopio, con el objeto de determinar las facies en las cuales se podrían conducir los estudios geoquímicos con mayor precisión. Las facies seleccionadas son, preferentemente, libres de zonas donde existan alteraciones diagenéticas como lo son los estilolitos y evidencias de recristalización, ampliamente reportadas en la localidad (Pantoja-Alor, 1992; Kashiyama *et al.*, 2004). Para cada nivel (XIII y XX), se seleccionaron tres láminas delgadas (Figuras 3 y 4). Estas láminas fueron fotografiadas por la M.A. Ana Isabel Bieler Antolín en el Laboratorio de Microcine de la Facultad de Ciencias de la UNAM

## 4.2 Análisis geoquímicos

### 4.2.1. Análisis de elementos mayores y menores por microsonda

- Se analizaron los puntos seleccionados mediante WDS (Espectrometría Dispersiva por Longitud de onda, “Wavelength dispersiva Spectrometry” por sus siglas en inglés), con respecto a los siguientes elementos/ compuestos: CaO, MgO, MnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> y FeO. Estos son seleccionados porque podrían alterar la cantidad de tierras raras (Nothdurft *et al.*, 2004), con el fin de determinar si estos presentan una concentración baja de terrígenos y de fosfatos, lo cual se evidencia por concentraciones menores de Si y Al menores a 0.1% W, una [Zr] < 1 ppm, y de P < 500 ppm (Nothdurft *et al.*, 2004). Estos dos elementos se analizaron con LA-ICP-MS (descrito a continuación). El análisis fue llevado a cabo en el Laboratorio de Microsonda del Departamento de Geoquímica del Centro de Geociencias de la Universidad de Göttingen, bajo la dirección del Dr. Andreas Kronz, utilizando un equipo JEOL JXA-900RL, con un potencial de 15.0 kV y una corriente de 12 nA. El diámetro del haz de electrones fue de 5 µm. Una vez obtenidos los resultados, se procedió al análisis de elementos traza (tierras raras).

### 4.2.2. Análisis de elementos traza vía LA-ICP-MS

- El análisis geoquímico vía LA-ICP-MS para la cuantificación de tierras raras e itrio se llevó a cabo en el Laboratorio de Química Analítica Aleje Jerozolimskie (Varsovia, Polonia) bajo la dirección de la Dra. Marzena Sawicka. El equipo utilizado fue un espectrómetro Thermo Icap-Q LA-ICP-MS, tomando como estándar externo el vidrio volcánico NISC610. Este equipo se acopló a un dispositivo Resolution M50 de Resonetics que trabaja con excímero de ArF, una  $\lambda$  de 193 nm, y un oscilador LambdaPhysik LPX 220, con un tamaño de cráter de 10 a 480 µm, y una fluencia de 2 y hasta de 30 J/cm<sup>2</sup>. Este método de alta resolución permite realizar las ablaciones en lugares determinados, lo cual permitió detectar concentraciones en partes por millón sin previa disolución, que a su vez se subliman consistentemente en fases individuales (Delecat, 2005; Kamber y Webb 2007; Sánchez-Beristain, 2010). Se analizaron los lantánidos (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu),

así como el itrio (Y), fósforo (P) y zirconio (Zr). El estándar interno fue el isótopo  $^{40}\text{Ca}$ . El tulio, debido a sus bajos límites de detección no fue tomado en cuenta, y por ende, no aparece en las gráficas.

Por último, se normalizaron las concentraciones de tierras raras e itrio elaborando un patrón REY (Rare Earth + Yttrium), con base en el estándar internacional PAAS (Post Archaean Australian Shales), de McLennan (1989). El análisis fue efectuado por duplicado, obteniendo un  $\sigma = 0.02$ , lo que sugiere una buena repetibilidad.

- Después del procedimiento analítico, las muestras se almacenaron en la Colección del Museo de Paleontología (Facultad de Ciencias, UNAM; número de inventario pendiente de asignación).

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Según los estudios previos de la zona (Espinosa-Arrubarrena y Applegate, 1996) y la investigación de patrones REY realizados por Bau (1996), Webb y Kamber (2000), y Sánchez-Beristain y García Barrera (2017), se esperaría encontrar un patrón REY similar al que existe en la actualidad para el océano.

Las muestras demostraron estar libres de elementos típicamente asociados a contaminación por terrígenos (en todos los casos, concentraciones de Si y Al menores a 0.1% W y  $\text{Zr} < 1$  ppm) y de fosfatos ( $\text{P} < 500$  ppm) (Tabla 1). Adicionalmente, el contenido de CaO en todas las muestras oscila entre 53.55% y 55.19% W, en tanto que los contenidos de fierro (Fe) y Manganeso (Mn) (indicadores de diagénesis en carbonatos) son menores a 0.1%. Asimismo, las muestras se encuentran relativamente libres de magnesio ( $< 0.1\%$  W MgO). Todo ello indica que la matriz de carbonato (calcita) se encuentra bien preservada (Russo *et al.*, 1991; Tabla 1), y que las muestras pueden ser proclives a análisis geoquímicos con el fin de detectar el contenido de tierras raras (Webb y Kamber, 2000; Nothdurft *et al.*, 2004; Sánchez-Beristain y López-Esquivel Krankstith, 2011).

Anexo. Tabla 1. Contenido de elementos mayores (óxidos metálicos), así como de P y Zr (en ppm) obtenidos vía microsonda para las diversas muestras analizadas., que pueden fungir como marcadores de contaminación por terrígenos.

Una vez obtenidas las muestras y realizado el estudio geoquímico se crearon las tablas 2 para el nivel XIII y 3 para el nivel XX. En las cuales se muestran los valores obtenidos con respecto a la normalización según el estándar PAAS (Post Archean Australian Shale; McLennan, 1989).

### 5.1 Nivel XIII

Anexo. Tabla 2. Análisis del contenido de tierras raras e Itrio (REE+Y) en muestras del nivel XIII. Valores normalizados respecto al estándar PAAS de McLennan, 1989. Asimismo, se muestra el cálculo de los valores de anomalías de La/La\*, Ce/Ce\*, Eu/Eu\*, la proporción Y/Ho (no normalizada) y las relaciones Pr/Yb y Dy/Yb.

Tomando los valores normalizados (PAAS; McLennan, 1989) de la tabla 2, se obtuvieron los valores para las anomalías de Ce/Ce\* (Bolhar *et al.*, 2004), La/La\* y Eu/Eu\* (Bau y Dulski, 1996) para cada muestra del nivel XIII (Figura 5). El praseodimio (Pr) es útil al momento de discrepar si existen anomalías positivas o negativas de lantano y cerio, debido a que no se disocia; es decir, no presenta anomalías en la naturaleza (Bau, 1996; Bolhar,*et al.* 2004; Nothdurft *et al.*, 2004). Adicionalmente, el graficar las anomalías de Pr/Pr\* vs Ce/Ce\* (Figura 6) puede ayudar a dilucidar condiciones de proveniencia a partir de agua marina, toda vez que las anomalías de lantano obtenidas “de manera directa” según Bau (1996), tomando en cuenta el contenido de cerio y praseodimio, pueden presentar inconsistencias (Tostevin *et al.*, 2016).

Para el nivel XIII (Figuras 5 y 6) se observa una anomalía positiva de lantano, lo que indica que el agua tiene un origen marino (Bolhar *et al.*, 2004); en tanto la anomalía negativa de cerio indica condiciones oxidantes (Bau y Dulski, 1996). Estos resultados concuerdan con los resultados de Webb y Kamber (2000), quienes determinaron exitosamente el patrón estándar de REE para agua marina, que se distingue, justamente por una anomalía positiva de lantano y anomalía negativa de cerio. Asimismo, la presencia de una anomalía positiva de itrio, distinguible por los “picos” en los patrones REY (Figura 5), que es característica del agua marina (Nothdurft *et al.*, 2004; Tostevin *et al.*, 2016).

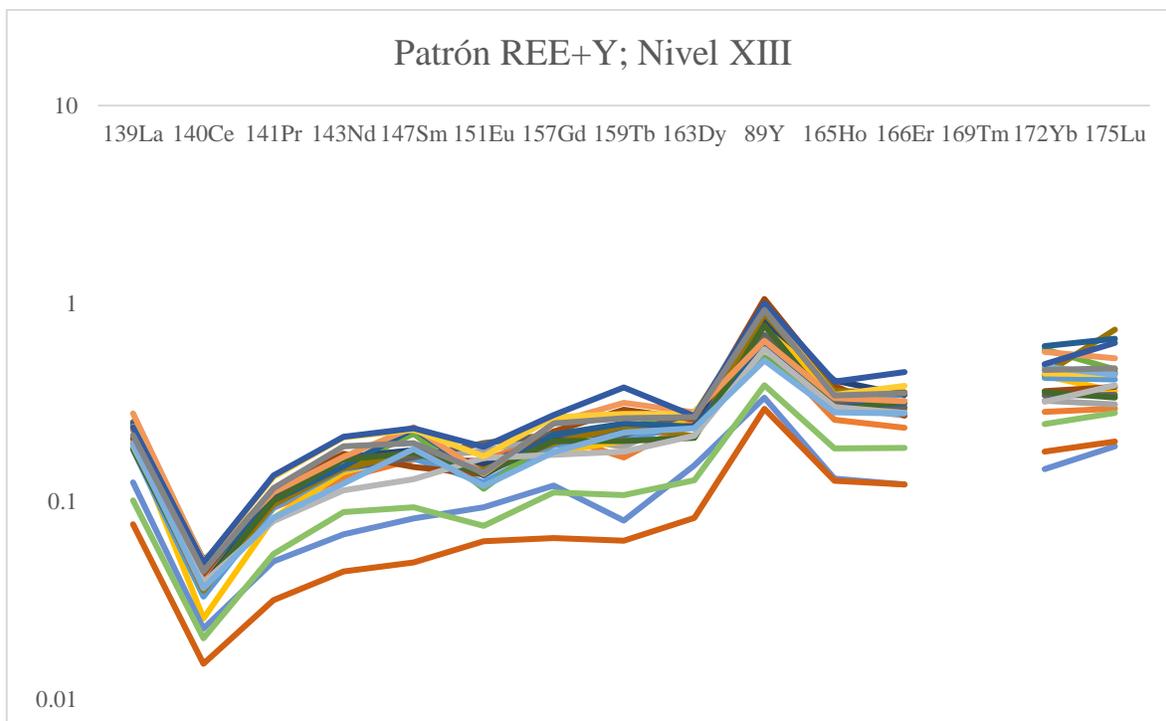


Figura 5. Patrón REE+Y (REY) del nivel XIII de la Cantera de Tlayúa. Obsérvese las anomalías positivas de La e Y así como la anomalía negativa de Ce (presencia de agua de mar), y la depresión de LREE con respecto de MREE y HREE.

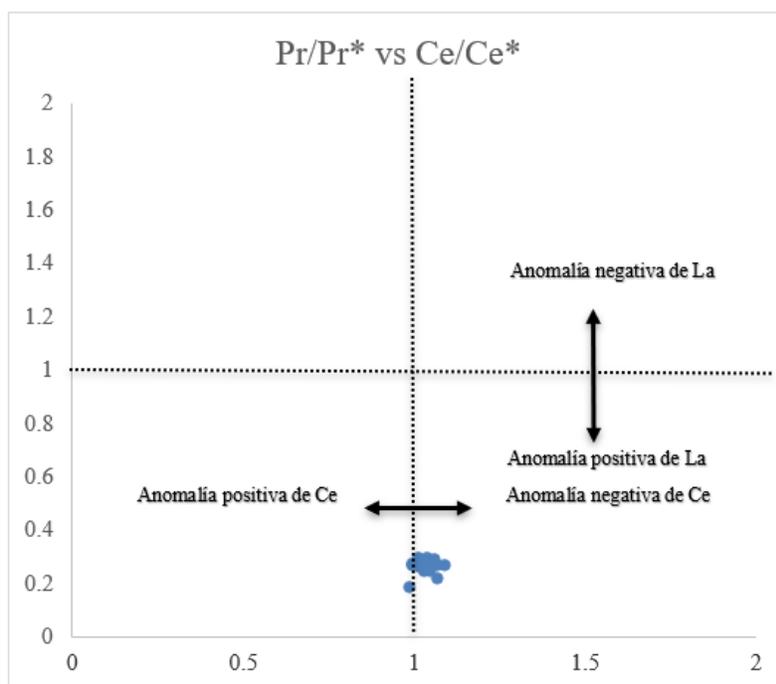


Figura 6. Gráfica de discriminación de anomalías de La y Ce del nivel XII de la Cantera de Tlayúa. Nótese cómo la mayoría de las muestras caen dentro del cuadrante que denota una anomalía negativa de Ce y anomalía positiva de La, lo que concuerda con una firma de agua marina similar a la moderna, en lo que respecta a las REE+Y (Comparar con Bau, 1996; Tostevin *et al.*, 2016).

Adicionalmente, los valores no-normalizados de itrio pueden emplearse para calcular la relación Y/Ho, la cual, si tiene un valor entre 44 y 74, puede ayudar a elucidar condiciones de origen marino (Bau, 1996). Al tener todas las muestras proporciones de Y/Ho con un valor contenido dentro de este intervalo ( $46.04 < Y/Ho < 74.65$ ), esta condición se cumple.

Las relaciones Pr/Yb ( $0.17 < Pr/Yb > 0.33$ ; salvo por la muestra XIII-12; Pr/Yb=1.04) y Dy/Yb ( $0.39 < Pr/Yb > 0.90$ ) (Tabla 1) indican la magnitud de la pendiente del patrón REE+Y, y sugieren que el estudio es interpretable con fines paleoambientales, dado a que las muestras se encuentran empobrecidas de LREE (“light rare earth elements”, tierras raras ligeras, por sus siglas en inglés) al respecto de su contenido en MREE (“medium rare earth elements”; tierras raras de peso medio) y HREE (“heavy rare earth elements”; tierras raras pesadas), lo que es típico y esperable para los patrones REE+Y en agua marina (Nothdurft, *et al.* 2004).

## 5.2 Nivel XX

Anexo. Tabla 3. Análisis del contenido de tierras raras e itrio (REE+Y) en Muestras del nivel XX. Valores normalizados respecto al estándar PAAS de McLennan, 1989. Asimismo, se muestra el cálculo de los valores de anomalías de La/La\*, Ce/Ce\*, Eu/Eu\*, la proporción Y/Ho (no normalizada) y las relaciones Pr/Yb y Dy/Yb.

De la misma manera que para el nivel XIII, para el nivel XX (Figuras 7 y 8) es posible determinar una anomalía de lantano, la cual es positiva. Esto, igualmente, indica que el agua que existía en el paleoambiente de la Cantera de Tlayúa tiene un origen marino. Sin embargo, a diferencia del Nivel XIII, en estas muestras no se observa una anomalía negativa de cerio. Por el contrario, la anomalía presente es positiva. La presencia de este tipo de anomalías podría indicar condiciones de anoxia en el paleoambiente (Bau, 1996; Webb y Kamber, 2000; Sánchez-Beristain y García-Barrera, 2017), lo cual ha sido previamente establecido también para la Cantera de Tlayúa (Espinosa-Arrubarrena y Applegate, 1996). No obstante, la anomalía positiva de Ce no está presente en los océanos actuales (Tostevin *et al.*, 2016). Los patrones REY del nivel XX presentan también una anomalía marcada de Y, así como proporciones Y/Ho en el rango del agua marina ( $48.46 < Y/Ho > 71.74$ ) (Bau, 1996).

En lo relativo a las proporciones Pr/Yb ( $0.51 < Pr/Yb > 0.74$ ) y Dy/Yb ( $0.66 < Pr/Yb > 0.98$ ) (Tabla 3), se puede demostrar que, salvo por una muestra (Tepexi XX-9), la pendiente es

ascendente, con lo cual puede concluirse que la interpretabilidad de los patrones REE+Y es fidedigna debido al enriquecimiento de HREE y MREE con respecto de las LREE.

Al igual que en el nivel XIII, en el XX se encuentra evidencia de agua marina debido a la anomalía positiva de lantano (Figuras 7 y 8) y al pico característico de itrio que observamos en la figura 7 (Bau, 1996). El cerio presenta anomalía negativa lo que indica un ambiente oxidante, posiblemente un medio con mucho movimiento de agua (Webb y Kamber, 2000; Tostevin *et al.*, 2016).

Mientras tanto, una anomalía positiva de europio (Figura 7) muestra que podría existir un aporte hidrotermal, lo cual ha sido previamente determinado por Bolhar *et al.* (2004) para muestras provenientes del Arqueano de Groenlandia, así como también por Nothdurft *et al.* (2004) para rocas del Devónico de Australia. Para el Cretácico a nivel mundial, México y para la Cantera de Tlayúa, no existen estudios al respecto que confirmen esta aseveración. De corroborarse este hallazgo a través de estudios posteriores, representaría la primera propuesta de un evento de tal magnitud para la cantera de Tlayúa.

Patrones REE+Y similares han sido reportados para el Arqueano de Australia y de Namibia (Bolhar *et al.*, 2004), en los cuales prevalece una anomalía positiva de Ce, lo cual indica condiciones reductoras, y la mencionada anomalía positiva de Eu, que refiere aportes hidrotermales en la cuenca oceánica.

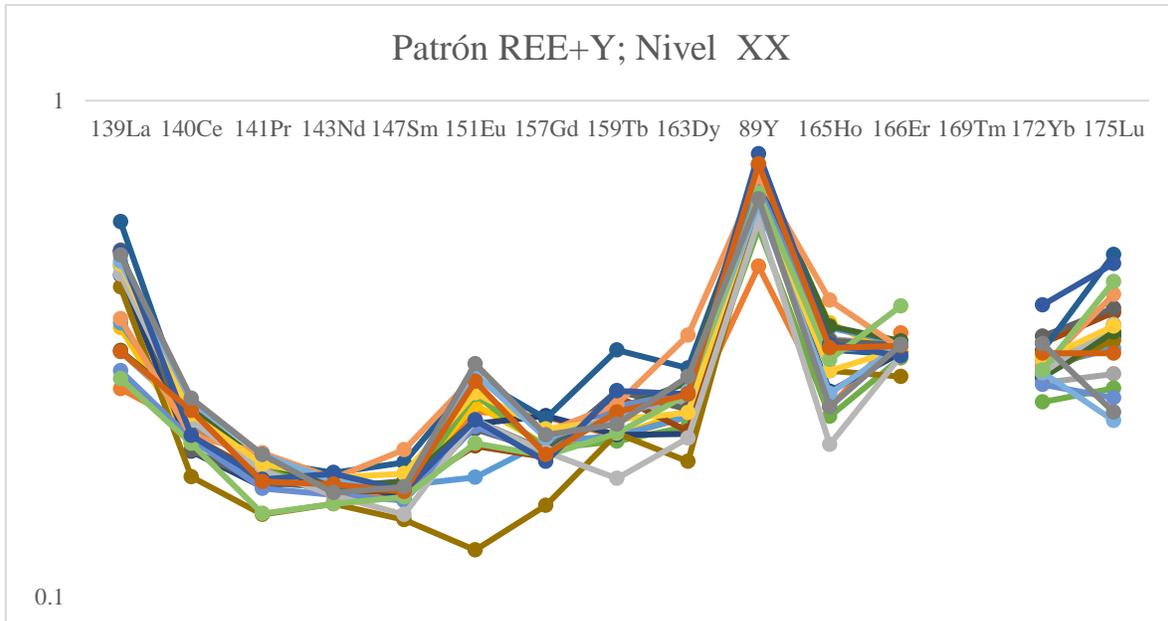


Figura 7. Patrón REE+Y (REY) del Nivel XX Cantera de Tlayúa. Obsérvese las anomalías positivas de La, e Y, así como la depleción de LREE con respecto de MREE y HREE. Este patrón es similar a la firma del agua marina moderna (Webb y Kamber, 2000). Sin embargo, la anomalía positiva de Ce indica un aporte reductor en el agua, en tanto que la anomalía positiva de Eu indica un posible aporte hidrotermal.

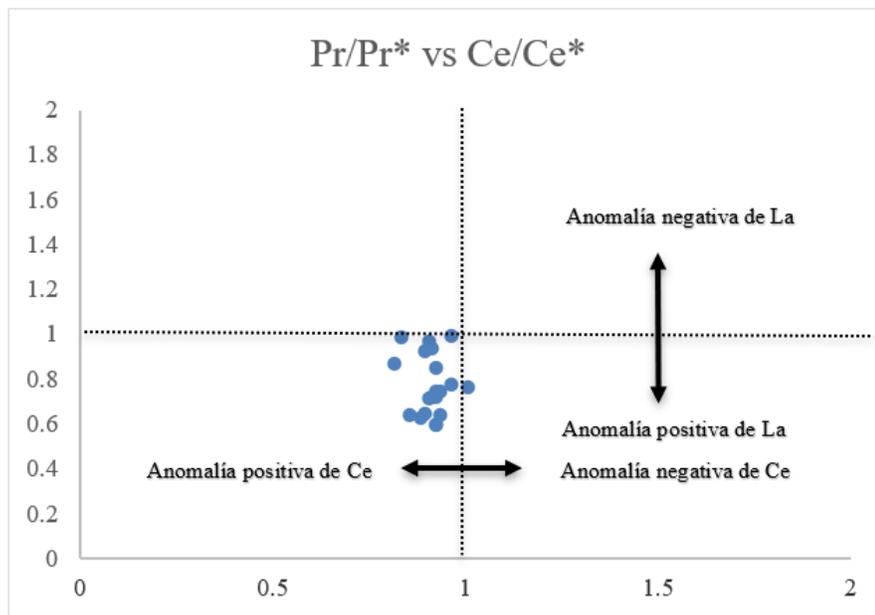


Figura 8. Gráfica de discriminación de anomalías de La y Ce del nivel XX de la Cantera de Tlayúa. Nótese cómo la mayoría de las muestras caen dentro del cuadrante que denota una anomalía positiva de Ce y anomalía positiva de La, lo que concuerda con una firma de agua marina similar a la presente en el Arqueano, en lo que respecta a las REE+Y (comparar con Bau, 1996; Bolhar *et al.*, 2004).

## 6. CONCLUSIONES

El hecho de que las muestras se encuentren libres de contaminación significativa por terrígenos (elementos mayores, menores y traza, derivados de la corteza terrestre), es de especial relevancia para efectuar estudios fidedignos de tierras raras e itrio en muestras de la Cantera de Tlayúa. Los resultados indican que en la cantera existen anomalías positivas de lantano y “picos” de itrio (Figuras 5 y 7), signos indiscutibles de presencia de agua marina, como lo son también los valores menores a 1 para las proporciones Pr/Yb y Dy/Yb. La anomalía positiva de Eu/Eu\* que se observa en los resultados del Nivel XX (Figura 8) posiblemente sugiere la acción de fluidos hidrotermales, en tanto que el valor positivo concomitante de Ce/Ce\* en el mismo nivel, apunta a condiciones de anoxia que pudo ser provocado por un ambiente cambiante como marea baja. Estas condiciones han sido propuestas con anterioridad para el paleoambiente (Espinosa-Arrubarrena y Applegate, 1996).

Por otra parte, la anomalía negativa del cerio para el nivel XIII apunta a condiciones oxidantes muy similares a los mares que existen en la actualidad (Figuras 5 y 6).

Es importante señalar que en la localidad existe una amplia investigación paleontológica desde los años noventa y que en ninguno de los trabajos elaborados hasta el momento se habían reportado análisis geoquímicos enfocados al estudio de elementos traza. Por tanto, este es un estudio pionero en la Cantera de Tlayúa, gracias al cual es posible inferir que ésta proviene de un paleoambiente marino (anomalías positivas de lantano e itrio), con episodios anóxicos (anomalía positiva de cerio) y un posible aporte hidrotermal (anomalía positiva de europio) para el Nivel XX; así como también, episodios deposicionales muy similares a las condiciones actuales del agua marina (ambiente oxidativo, evidenciado por la anomalía negativa de cerio).

Otros autores alrededor del mundo han realizado análisis geoquímicos utilizando patrones REY (*e.g.* Olivier y Boyet, 2006; Sánchez-Beristain y López Esquivel-Kranksith, 2011). Tostevin *et al.*, (2016) recientemente ha revisado el estudio de los patrones REY como

proxies paleoambientales y con ello, se ha revalidado para el estudio de ambientes marinos. El presente trabajo representa el primer estudio de este tipo efectuado en la Cantera de Tlayúa y de los primeros efectuados en México (e.g. Madhavarajú y González-León, 2012), lo cual plantea un panorama promisorio en el desarrollo de la geoquímica sedimentaria en nuestro país, mismo que se busca ampliar a través de la difusión de los presentes resultados (Reygadas-Langarica *et al.* en revisión).

Los estudios geoquímicos son una herramienta sobresaliente y de vanguardia para determinar condiciones ambientales del pasado y presente. Con este estudio se busca contribuir al conocimiento del paleoambiente de la Cantera de Tlayúa.

## 7. BIBLIOGRAFÍA

- Albarède, F.** (2003) *Geochemistry – An introduction*. Cambridge: University Press.
- Applegate, S.P. y Cabral-Perdomo, M.A.** (1994) The biodiversity of the vertebrate fossils of the Tlayúa quarries, as a key to the formation of an environmental model. Society of Vertebrate Paleontology, 54th annual meeting, abstracts of papers. *Journal of Vertebrate Paleontology* 14: 15.
- Bau, M.** (1996) Controls on the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems: Evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 123: 323-333.
- Bau, M. y Dulski, P.** (1996) Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman Iron-Formations, Transvaal Supergroup, South Africa. *Precambrian Research*, 79: 37-55.
- Bau, M., Möller, P. y Dulski, P.** (1997) Yttrium and lanthanides in eastern Mediterranean seawater and their fractionation during redox-cycling. *Marine Chemistry*, 56: 123-131.
- Bolhar, R., Kamber, B.S., Moorbath, S., Fedo, C.M. y Whitehouse, M. J.** (2004) Characterisation of early Archaean chemical sediments by trace element signatures. *Earth and Planetary Science Letters*, 222 (1); 43-60.
- Brito, P.M. y Alvarado-Ortega, J.** (2013) *Cipactlichthys scutatus* gen. nov., sp. nov., a new Halecomorph (Halecomorphi: Ionoscopiformes) from the Early Cretaceous Tlayúa Formation, central Mexico. *PLoS One* 8(9): e73551.
- Brito, P.M., Villalobos-Segura, E., Alvarado-Ortega, J.** (2019) A new early cretaceous guitarfish (chondrichthyes, batoidea) from the Tlayúa Formation, Puebla, México. *Journal of South American Earth Sciences*, 90:155-161.
- Byrne, R.H. y Lee, J.H.** (1993) Comparative yttrium and rare earth element chemistries in seawater. *Mar. Chem. Amsterdam*. 44: 121-130.
- Byrne, R.H., Liu, X. y Schijf, J.** (1996) The influence of phosphate coprecipitation on rare Earth distributions in natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60 (17): 3341-3346.
- Cantú-Chapa, A.** (1987) Las amonitas del Albiano Superior de Tepexi de Rodríguez, Puebla. *Revista de la Sociedad Mexicana de Paleontología*, 1(1):159-160.

- Delecat, S.** (2005) *Porifera microbialites of the Lower Liassic (Northern Calcareous Alps) - Resettlement strategies of submarine mounds of dead Rhaetian reefs by ancestral benthic communities*. Tesis de Doctorado. Universidad de Göttingen, Alemania, 110 pp.
- Elderfield, H.** (1988) The oceanic chemistry of the rare-earth elements: *Phil. Trans. Roy. Soc. London. ser. London. A* 325: 105–126.
- Elderfield, H. y Greaves, M.J.** (1982) The rare-earth elements in sea-water. *Nature*, 296: 214- 219.
- Espinosa-Arrubarrena, L. y Applegate, S.P.** (1996) A posible model for the paleoecology of the vertebrate bering beds in the Tlayúa quarries, near Tepexi de Rodríguez, Puebla, México. In: Arratia, G. and Viohl, G. (eds), *Mesozoic fishes systematics and Paleoecology*. pp. 539-550. München.
- German, C.R., Holliday, B.P. y Elderfield, H.** (1991) Redox cycling of rare earth elements in the suboxic zone of the Black Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(12): 3553-3558.
- Goldstein, S.J. y Jacobsen, S.** (1988) Rare earth elements in river waters. *Earth and Planetary Science Letters*, 89: 35-47.
- González-Rodríguez, K. A. Y Martínez-Hernández, E.** (1989) Hábitos alimenticios de los macrosémidos (Osteichthyes-Neopterygii.Halecostomi) de la Formación Tlayúa (Albiano) de Tepexi de Rodríguez, Puebla. VI Congreso Nacional de Paleontología, Sociedad Mexicana de Paleontología, Libro de Resúmenes: 26-27.
- Grandjean-Lecuyer, P., Feist, R. y Albarède, F.** (1993) Rare earth elements in old biogenic apatites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57: 2507-2514.
- Guerrero-Arenas, R.** (2004) Icnofósiles de invertebrados de la Formación Tlayúa en Tepexi de Rodríguez, Puebla, México. Tesis de Maestría. Universidad Nacional Autónoma de México. México, 49 pp.
- Hühne, C.** (2005) *Geochemie Porifera Reicher Mud-Mounds und Mikrobialithe des Mittel- und Oberdevons (Westaustralien, Nordfrankreich)*. University of Göttingen. Ph.D. Thesis. Göttingen. 1-133.
- Kamber, B.S. y Webb, G.E.** (2001) The geochemistry of late Archaean microbial carbonate: Implications for ocean chemistry and continental erosion history. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65 (15): 2509-2525.
- Kamber, B.S. y Webb, G.E.** (2007) Transition metal abundances in microbial carbonate - A pilot study based on in situ LA-ICP-MS analysis. *Geobiology*, 5: 375-389.

- Kamber, B.S. y Webb, G.E.** (2001) The geochemistry of late Archaean microbial carbonate: Implications for ocean chemistry and continental erosion history. *Geochim. Cosmochim. Amsterdam. Acta* 65 (15): 2509-2525.
- Kashiyama, Y., Fastovsky, D.E., Rutherford, S., King, J y Montellano, M.** (2004) Genesis of a locality of exceptional fossil preservation: paleoenvironments of Tepexi de Rodríguez (mid-Cretaceous, Puebla, México). *Cretaceous Research* 25: 153-177.
- Madhavarajú, J. y González-León. C.** (2012) Depositional conditions and source of rare earth elements in carbonate strata of the Aptian-Albian Mural Formation, Pitaycachi section, northeastern Sonora, Mexico. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas* 29 (2): 478–491.
- Martill, D.M.** (1989). A new “Solenhofen” in Mexico. *Geology Today* 5: 25–28.
- McLennan, S.** (1989) Rare earth elements in sedimentary rocks - Influence of provenance and sedimentary processes. En: Lipin, B.R. y McKay, G.A. *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements. Reviews in Mineralogy*, 21: 169-200.
- Michard, A. y Albarede, F.** (1986) The REE content of some hydrothermal fluids. *Chem. Geol.* 55: 51–60. Amsterdam.
- Nothdurft, L.D., Webb, G.E. y Kamber, B.S.** (2004) Rare earth element geochemistry of Late Devonian reefal carbonates, Canning Basin, Western Australia: Confirmation of a seawater REE proxy in ancient limestones. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68 (2): 263-283.
- Olivier, N. y Boyet, M.** (2006) Rare earth and trace elements of microbialites in Upper Jurassic coral- and sponge-microbialite reefs. *Chemical Geology*, 230: 105-123.
- Pantoja-Alor J.** (1992) Geología y paleoambientes de la Cantera Tlayúa. Tepexi Rodríguez Estado de Puebla. *Revista del Instituto Geología de la UNAM* 9: 156–176.
- Pieprgras, D.J. y Jacobsen, S.B.** (1992) The behavior of rare earth in seawater: precise determination of variations in the North Pacific water column. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56: 1851–1862.
- Reygadas-Langarica Y., Sánchez-Beristain, F., Simon, K., Bernal, J.P. y Calvillo-Canadell, L.** (2019) First Rare Earth Element + Yttrium (REY) patterns from the Tlayúa Quarry Konservat-Lagerstätte (Tlayúa Formation; Lower Cretaceous, Albian) of Tepexi de Rodríguez, Puebla, Mexico. *Lethaia Focus* (**enviado**).
- Riquelme, F., Ruvalcaba, J.L. y Alvarado-Ortega, J.** (2006) Palaeometry: Non-destructive analysis of fossil materials. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana* 61 (2): 177–183.

- Russo, F., Neri, C., Mastandrea, A. y Laghi, G.** (1991). Depositional and diagenetic history of the Alpe di Specie (Seelandalpe) fauna (Carnian, Northeastern Dolomites). *Facies* 25: 187–210.
- Sánchez-Beristain, F.** (2010) *Paleoecological and geochemical studies on sponge/microencruster-bearing communities contained in selected Cipit Boulders from the St. Cassian Formation (Lower Carnian, Upper Triassic) of the Dolomites, Northeastern Italy*. Tesis de doctorado, Universidad de Göttingen, Alemania, pp 126
- Sánchez-Beristain, F. y García-Barrera, P.** (2017) Geoquímica aplicada a la Paleontología y Paleoecología de carbonatos marinos: Principales métodos y tipos de análisis utilizados. In Cevallos-Ferriz, S.R.S., Huerta-Vergara, A.R. (eds.) *Paleobiología: Interpretando procesos de la vida pasada*: 95–123
- Sánchez-Beristain, F. y López Esquivel–Krankstith, L.** (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.
- Schneider, R.R., Schulz, H. y Hensen, C.** (2006) Marine carbonates Their formation and destruction. In Schulz, H.F., Zabel, M. (eds). *Marine Geochemistry*: Berlin-Heidelberg, Springer, 311-337.
- Seibertz, E. Y Buitrón B. E.** (1987) Paleontología y estratigrafía de los *Neohibolites* del Albiano de Tepexi de Rodríguez, Edo de Puebla (Cretácico medio, México). *Revista de la Sociedad Mexicana de Paleontología*, 1(1):285-298.
- Suárez, M. B., González, L.A., Ludvigson, G., Vega, F.J., y Alvarado-Ortega, J.** (2009) Isotopic composition of low-latitude paleoprecipitation during the Early Cretaceous. *Geological Society of America Bulletin* 121 (11-12): 1584 – 1595.
- Tostevin, R. Shields, G.A., Tarbuck, G.M., He, T., Clarkson, M.O. y Wood, R.A.** (2016). Effective use of cerium anomalies as a redox proxy in carbonate-dominated marine settings. *Chemical Geology* 438:146–162.
- Tucker, M. E.** (1996) *Sedimentary Petrology*: Oxford, Blackwell Science, 260 pp.
- Van Kranendonk, M., Webb, G. y Kamber, B.S.** (2003) New geological and trace element evidence from 3.45 Ga stromatolitic carbonates in the Pilbara Craton: support of a marine, biogenic origin and for a reducing Archaean ocean. *Geobiology*, 1: 91-108.
- Webb, G. y Kamber, B.S.** (2000). Rare earth elements in Holocene reefal microbialites: A new shallow seawater proxy. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64 (9): 1557-1565.
- Wedepohl K.H.** (1995) The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59 (7): 1219 – 1232.

**White, W.M.** (2013) *Geochemistry*. Wiley Blackwell. Oxford. 668 pp.

## 8. ANEXO

**Tabla I: Concentraciones de elementos mayores, menores y traza indicativos de contaminación por terrígenos.**

Nivel	CaO (% wt.)	MgO (% wt.)	SiO <sub>2</sub> (% wt.)	FeO (% wt.)	MnO (% wt.)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% wt.)	P (ppm)	Zr (ppm)
TXIII-1	54.91	0.56	0.02	0.02	0.02	0.00	136	0.03
TXIII-2	54.73	0.62	0.07	0.03	0.01	0.01	201	0.02
TXIII-3	54.78	0.61	0.03	0.03	0.02	0.00	85	0.05
TXIII-4	55.18	0.47	0.02	0.01	0.01	0.01	57	0.21
TXIII-5	53.95	0.93	0.01	0.05	0.04	0.02	46	0.09
TXIII-6	54.56	0.64	0.04	0.03	0.03	0.03	89	0.16
TXIII-7	54.82	0.57	0.06	0.02	0.01	0.01	72	0.25
TXIII-8	54.53	0.71	0.05	0.04	0.04	0.04	116	0.32
TXIII-9	54.72	0.65	0.03	0.03	0.03	0.02	95	0.08
TXIII-10	53.98	0.93	0.01	0.06	0.02	0.05	18	0.51
TXIII-11	54.81	0.59	0.02	0.01	0.01	0.01	67	0.06
TXIII-12	54.12	0.86	0.08	0.06	0.05	0.03	90	0.03
TXIII-13	54.98	0.72	0.02	0.06	0.04	0.01	91	0.38
TXIII-14	53.55	0.65	0.06	0.04	0.01	0.05	108	0.18
TXIII-15	55.15	0.49	0.06	0.04	0.01	0.01	174	0.1
TXIII-16	53.98	0.79	0.02	0.05	0.03	0.00	44	0.26
TXIII-17	52.76	0.92	0.02	0.03	0.05	0.00	171	0.04
TXIII-18	55.01	0.45	0.09	0.04	0.02	0.02	130	0.11
TXIII-19	54.10	0.98	0.08	0.03	0.03	0.00	151	0.05
TXIII-20	53.98	0.72	0.09	0.07	0.04	0.00	42	0.01
TXX-1	55.03	0.84	0.03	0.06	0.01	0.02	170	0.07
TXX-2	54.42	0.52	0.03	0.06	0.01	0.06	90	0.13
TXX-3	53.45	0.79	0.01	0.04	0.02	0.03	175	0.05
TXX-4	54.53	0.62	0.01	0.07	0.04	0.04	187	0.21
TXX-5	54.77	0.93	0.04	0.03	0.01	0.04	147	0.14
TXX-6	54.04	0.61	0.09	0.02	0.03	0.05	157	0.01
TXX-7	53.62	0.67	0.06	0.04	0.05	0.00	172	0.15
TXX-8	55.09	0.55	0.05	0.05	0.05	0.01	174	0.06
TXX-9	54.28	0.51	0.09	0.03	0.05	0.06	124	0.32
TXX-10	53.88	0.58	0.06	0.04	0.05	0.03	60	0.08
TXX-11	53.66	0.86	0.09	0.05	0.02	0.06	37	0.29
TXX-12	54.04	0.59	0.09	0.03	0.01	0.00	66	0.2
TXX-13	54.92	0.64	0.04	0.05	0.04	0.02	112	0.23
TXX-14	55.19	0.84	0.07	0.07	0.03	0.04	87	0.12
TXX-15	53.80	0.71	0.01	0.05	0.04	0.00	192	0.37
TXX-16	54.47	0.72	0.09	0.07	0.02	0.00	69	0.39
TXX-17	53.40	0.44	0.09	0.02	0.02	0.01	160	0.28
TXX-18	54.54	0.73	0.04	0.06	0.05	0.02	181	0.13
TXX-19	54.15	0.70	0.02	0.07	0.05	0.03	157	0.01
TXX-20	53.25	0.55	0.05	0.04	0.01	0.02	160	0.02

**Tabla 2: Concentraciones normalizadas de REY a PAAS y cálculo de anomalías. Nivel XIII.**

	<sup>139</sup> La	<sup>140</sup> Ce	<sup>141</sup> Pr	<sup>142</sup> Nd	<sup>147</sup> Sm	<sup>151</sup> Eu	<sup>157</sup> Gd	<sup>159</sup> Tb	<sup>161</sup> Dy	<sup>162</sup> Y	<sup>163</sup> Ho
TEPEXI XIII-1	0.23	0.04	0.09	0.13	0.16	0.16	0.22	0.17	0.25	0.61	0.26
TEPEXI XIII-2	0.25	0.04	0.10	0.15	0.17	0.18	0.21	0.19	0.27	0.70	0.30
TEPEXI XIII-3	0.20	0.03	0.08	0.14	0.18	0.15	0.18	0.20	0.27	0.79	0.33
TEPEXI XIII-4	0.18	0.03	0.09	0.15	0.16	0.13	0.19	0.21	0.24	0.77	0.29
TEPEXI XIII-5	0.24	0.04	0.10	0.15	0.22	0.12	0.21	0.24	0.27	0.54	0.32
TEPEXI XIII-6	0.19	0.04	0.10	0.17	0.18	0.15	0.21	0.23	0.24	0.82	0.41
TEPEXI XIII-7	0.21	0.04	0.11	0.17	0.15	0.14	0.23	0.29	0.26	1.05	0.38
TEPEXI XIII-8	0.25	0.05	0.10	0.15	0.17	0.20	0.22	0.22	0.28	0.69	0.32
TEPEXI XIII-9	0.19	0.04	0.10	0.15	0.18	0.14	0.20	0.24	0.21	0.89	0.36
TEPEXI XIII-10	0.24	0.05	0.10	0.15	0.23	0.14	0.22	0.25	0.24	0.62	0.30
TEPEXI XIII-11	0.18	0.04	0.10	0.16	0.18	0.14	0.20	0.20	0.21	0.77	0.29
TEPEXI XIII-12	0.12	0.02	0.05	0.07	0.08	0.09	0.12	0.08	0.15	0.33	0.13
TEPEXI XIII-13	0.28	0.05	0.11	0.17	0.24	0.14	0.25	0.31	0.28	0.65	0.33
TEPEXI XIII-14	0.19	0.04	0.08	0.11	0.13	0.17	0.17	0.18	0.21	0.59	0.30
TEPEXI XIII-15	0.24	0.05	0.13	0.21	0.23	0.17	0.27	0.28	0.28	0.94	0.34
TEPEXI XIII-16	0.20	0.04	0.08	0.12	0.18	0.12	0.18	0.22	0.23	0.52	0.28
TEPEXI XIII-17	0.10	0.02	0.05	0.09	0.09	0.08	0.11	0.11	0.13	0.39	0.18
TEPEXI XIII-18	0.24	0.05	0.13	0.21	0.23	0.19	0.27	0.38	0.27	1.00	0.40
TEPEXI XIII-19	0.08	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.06	0.08	0.29	0.13
TEPEXI XIII-20	0.22	0.04	0.12	0.19	0.20	0.14	0.25	0.26	0.27	0.93	0.34

	<sup>163</sup> Er	<sup>164</sup> Tm	<sup>175</sup> Yb	<sup>175</sup> Lu	La/La* La/(3Pr-2Nd)	Ce/Ce* Ce/0.5La+0.5Pr	Pr/Pr* Pr/0.5Ce+0.5Nd	Eu/Eu* Eu/0.5Sm+0.5Gd	Pr/Yb	Dy/Yb
TEPEXI XIII-1	0.24	0.00	0.28	0.29	14.80	0.26	1.07	0.85	0.33	0.90
TEPEXI XIII-2	0.27	0.00	0.32	0.31	117.76	0.22	1.07	0.95	0.31	0.85
TEPEXI XIII-3	0.31	0.00	0.43	0.36	-6.00	0.18	0.99	0.82	0.19	0.63
TEPEXI XIII-4	0.35	0.00	0.42	0.41	-14.05	0.24	1.04	0.70	0.22	0.56
TEPEXI XIII-5	0.29	0.00	0.59	0.46	259.38	0.26	1.03	0.54	0.17	0.47
TEPEXI XIII-6	0.34	0.00	0.44	0.44	-8.68	0.26	1.02	0.77	0.24	0.54
TEPEXI XIII-7	0.27	0.00	0.36	0.38	-38.71	0.27	1.05	0.73	0.32	0.72
TEPEXI XIII-8	0.30	0.00	0.34	0.34	40.34	0.29	1.01	1.02	0.29	0.82
TEPEXI XIII-9	0.36	0.00	0.44	0.74	-28.81	0.24	1.05	0.78	0.22	0.48
TEPEXI XIII-10	0.32	0.00	0.61	0.66	121.72	0.26	1.03	0.60	0.17	0.39
TEPEXI XIII-11	0.32	0.00	0.36	0.33	-8.77	0.26	1.01	0.73	0.28	0.59
TEPEXI XIII-12	0.12	0.00	0.15	0.19	9.75	0.26	1.09	0.93	0.34	1.04
TEPEXI XIII-13	0.32	0.00	0.57	0.53	-137.94	0.26	1.02	0.57	0.20	0.50
TEPEXI XIII-14	0.28	0.00	0.32	0.39	17.42	0.29	1.04	1.10	0.25	0.68
TEPEXI XIII-15	0.38	0.00	0.44	0.44	-9.74	0.26	1.02	0.68	0.30	0.63
TEPEXI XIII-16	0.28	0.00	0.48	0.44	206.39	0.26	1.03	0.66	0.17	0.49
TEPEXI XIII-17	0.19	0.00	0.25	0.28	-7.27	0.26	1.00	0.73	0.22	0.52
TEPEXI XIII-18	0.45	0.00	0.49	0.63	-12.64	0.26	1.04	0.74	0.27	0.55
TEPEXI XIII-19	0.12	0.00	0.18	0.20	12.29	0.28	1.06	1.10	0.18	0.46
TEPEXI XIII-20	0.35	0.00	0.46	0.47	-7.43	0.27	1.00	0.63	0.25	0.58

**Tabla 3: Concentraciones normalizadas de REY a PAAS y cálculo de anomalías. Nivel XX.**

	<sup>139</sup> La	<sup>140</sup> Ce	<sup>141</sup> Pr	<sup>142</sup> Nd	<sup>147</sup> Sm	<sup>151</sup> Eu	<sup>157</sup> Gd	<sup>159</sup> Tb	<sup>163</sup> Dy	<sup>165</sup> Y	<sup>165</sup> Ho
TEPEXI XX-1	0.262	0.220	0.184	0.160	0.160	0.236	0.230	0.210	0.230	0.463	0.241
TEPEXI XX-2	0.312	0.231	0.184	0.167	0.164	0.222	0.196	0.236	0.246	0.701	0.331
TEPEXI XX-3	0.348	0.204	0.181	0.169	0.167	0.244	0.202	0.210	0.238	0.693	0.356
TEPEXI XX-4	0.356	0.225	0.182	0.164	0.168	0.174	0.205	0.211	0.231	0.700	0.348
TEPEXI XX-5	0.464	0.233	0.183	0.166	0.162	0.256	0.198	0.205	0.221	0.553	0.231
TEPEXI XX-6	0.444	0.196	0.166	0.175	0.157	0.223	0.231	0.212	0.213	0.625	0.259
TEPEXI XX-7	0.496	0.211	0.176	0.162	0.164	0.201	0.191	0.253	0.216	0.663	0.319
TEPEXI XX-8	0.499	0.197	0.170	0.166	0.171	0.218	0.195	0.260	0.238	0.676	0.328
TEPEXI XX-9	0.421	0.174	0.147	0.154	0.143	0.124	0.153	0.213	0.187	0.612	0.286
TEPEXI XX-10	0.570	0.224	0.187	0.178	0.186	0.276	0.229	0.314	0.289	0.703	0.315
TEPEXI XX-11	0.313	0.239	0.186	0.168	0.169	0.227	0.197	0.239	0.270	0.740	0.351
TEPEXI XX-12	0.285	0.208	0.165	0.161	0.156	0.220	0.193	0.242	0.258	0.667	0.315
TEPEXI XX-13	0.363	0.211	0.195	0.173	0.197	0.279	0.214	0.244	0.337	0.704	0.396
TEPEXI XX-14	0.447	0.226	0.180	0.160	0.146	0.227	0.195	0.173	0.209	0.573	0.203
TEPEXI XX-15	0.468	0.233	0.185	0.174	0.177	0.257	0.217	0.227	0.235	0.633	0.286
TEPEXI XX-16	0.474	0.247	0.194	0.171	0.165	0.281	0.209	0.230	0.259	0.618	0.256
TEPEXI XX-17	0.275	0.204	0.147	0.154	0.159	0.204	0.192	0.213	0.256	0.650	0.301
TEPEXI XX-18	0.495	0.211	0.172	0.177	0.164	0.227	0.187	0.260	0.256	0.781	0.323
TEPEXI XX-19	0.312	0.237	0.170	0.168	0.163	0.271	0.193	0.235	0.256	0.744	0.317
TEPEXI XX-20	0.488	0.251	0.193	0.162	0.166	0.294	0.212	0.222	0.277	0.633	0.241

	<sup>160</sup> Er	<sup>160</sup> Tm	<sup>172</sup> Yb	<sup>173</sup> Lu	La/La* La/(3Pr-2Nd)	Ce/Ce* Ce/0.5La+0.5Pr	Pr/Pr* Pr/0.5Ce+0.5Nd	Eu/Eu* Eu/0.5Sm+0.5Gd	Pr/Yb	Dy/Yb
TEPEXI XX-1	0.340	0.000	0.300	0.340	1.13	0.99	0.97	1.21	0.61	0.77
TEPEXI XX-2	0.322	0.000	0.270	0.281	1.44	0.93	0.92	1.23	0.68	0.91
TEPEXI XX-3	0.305	0.000	0.282	0.354	1.70	0.77	0.97	1.32	0.64	0.84
TEPEXI XX-4	0.325	0.000	0.291	0.316	1.65	0.84	0.93	0.93	0.62	0.79
TEPEXI XX-5	0.303	0.000	0.246	0.263	2.13	0.72	0.92	1.42	0.74	0.89
TEPEXI XX-6	0.311	0.000	0.278	0.335	2.96	0.64	0.90	1.15	0.60	0.77
TEPEXI XX-7	0.310	0.000	0.324	0.374	2.44	0.63	0.94	1.13	0.54	0.66
TEPEXI XX-8	0.321	0.000	0.335	0.381	2.83	0.59	0.93	1.19	0.51	0.71
TEPEXI XX-9	0.278	0.000	0.282	0.328	3.19	0.62	0.89	0.84	0.52	0.66
TEPEXI XX-10	0.307	0.000	0.313	0.490	2.76	0.59	0.93	1.33	0.60	0.92
TEPEXI XX-11	0.327	0.000	0.277	0.342	1.42	0.96	0.91	1.24	0.67	0.98
TEPEXI XX-12	0.318	0.000	0.267	0.252	1.63	0.92	0.90	1.26	0.62	0.96
TEPEXI XX-13	0.316	0.000	0.289	0.406	1.53	0.76	1.01	1.35	0.67	1.16
TEPEXI XX-14	0.305	0.000	0.282	0.353	2.04	0.72	0.93	1.33	0.64	0.74
TEPEXI XX-15	0.316	0.000	0.301	0.351	2.26	0.71	0.91	1.30	0.61	0.78
TEPEXI XX-16	0.322	0.000	0.283	0.226	1.99	0.74	0.93	1.51	0.68	0.92
TEPEXI XX-17	0.385	0.000	0.286	0.432	2.06	0.96	0.82	1.16	0.51	0.89
TEPEXI XX-18	0.306	0.000	0.387	0.469	3.03	0.63	0.89	1.29	0.44	0.66
TEPEXI XX-19	0.320	0.000	0.309	0.309	1.79	0.98	0.84	1.52	0.55	0.83
TEPEXI XX-20	0.322	0.000	0.323	0.236	1.90	0.74	0.94	1.56	0.60	0.86