



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO



FACULTAD DE CIENCIAS

“Análisis geoquímico del contenido de tierras raras e itrio en conchas subfósiles de *Polymesoda radiata* (Mollusca: Bivalvia) del Holoceno Medio (Norgripiano) provenientes de la región Chantuto-Soconusco, Chiapas, México”

Tesis de Licenciatura que para obtener el título de BIÓLOGA
presenta:

Guadalupe Alvarez Icaza Pastor

Director de la Tesis: Dr. Juan Francisco Sánchez Beristain

Ciudad Universitaria, Ciudad de México, México
2023



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.



Para mis papás y para Paco.
Gracias por su enorme paciencia, cariño y apoyo.



*“ Faena que nunca fatiga,
que crea lentamente y nunca destruye,
que para edificar las eternidades
pone solo un grano de arena sobre otro
mas tachando de la gran deuda de los tiempos
minutos, días, años.”*



Índice

Resumen.....	8
I Introducción.....	9
1.1 Geoquímica: Elementos mayores, menores y traza	10
1.2 Elementos de Tierras Raras e itrio (REE + Y).....	12
1.3 REE + Y como paleoindicadores	15
1.4 Geoquímica en conchas subfósiles de bivalvos.....	20
1.5 Aspectos biológicos y arqueológicos de <i>Polymesoda radiata</i> en el Chantuto- Soconusco.....	24
1.6 Formulación del problema y justificación del proyecto de investigación.....	25
II Objetivos e hipótesis	26
2.1 Objetivos general y particulares.....	26
2.2 Hipótesis	26
III Método.....	28
3.1 Área de estudio.....	28
3.2 Recolección de ejemplares.....	33
3.3 Limpieza y encapsulado	34
3.4 Corte y preparación de láminas	34
3.5 Análisis geoquímicos (LA-ICP-MS).....	35
3.6 Procesamiento de datos	36
IV Resultados.....	37
V Discusión.....	40
5.1 Pendiente ($HREE_{SN}$ vs. $LREE_{SN}$ y $MREE_{SN}$)	40
5.2 Relación Y/Ho	41
5.3 Anomalías de La_{SN} y Ce_{SN}	42



5.4 Anomalías de Gd_{SN}	43
VI Conclusión	44
VII Agradecimientos	47
VIII Referencias	48



Índice de figuras y tablas

Figuras

Figura 1. Tabla periódica de los elementos.....	12
Figura 2. Patrones normalizados al estándar PAAS que representan algunos minerales y ambientes naturales clave.....	16
Figura 3. Ilustración de una sección transversal de una concha de mejillón.....	22
Figura 4. Estado de Chiapas y región del Soconusco.....	29
Figura 5. Mapa de la costa del Pacífico sur de Chiapas que muestra la ubicación de los sitios del período Arcaico.....	33
Figura 6. Preparación de muestras.....	35
Figura 7. Patrones de distribución de REE + Y normalizados al estándar PAAS, de la región del umbo de las seis conchas de <i>Polymesoda radiata</i> de Chantuto-Soconusco (Chiapas, México).....	38
Figura 8. Gráfica de discriminación Ce/Ce* vs Pr/Pr*	38

Tablas

Tabla 1. Configuración electrónica y radio iónico de REE + Y	14
Tabla 2. Concentraciones de REE + Y presentes en seis muestras de <i>Polymesoda radiata</i> (en ppm, filas superiores) y normalizadas a PAAS (filas inferiores) del Chantuto-Soconusco, Chiapas, México.....	37
Tabla 3. Valores de anomalías de REE + Y _{SN} calculados según diferentes autores, así como relaciones REE _{SN} para todas las muestras.....	39



Resumen

El presente trabajo consiste en un análisis geoquímico del contenido de tierras raras e itrio (REE + Y) en conchas subfósiles de *Polymesoda radiata* (Mollusca: Bivalvia) para ofrecer una reconstrucción paleoambiental de la región del Chantuto-Soconusco donde se distribuyen registros arqueofaunísticos denominados “Concheros” de 7,500-5,500 años de edad (Holoceno Medio, Norgripiano). Se analizaron seis valvas de *P. radiata* procedentes de un Conchero vía LA-ICP-MS utilizando el método puntual para obtener patrones de distribución de las concentraciones de REE + Y. Normalizados al estándar de Lutitas Australianas Post-Arqueanas (abreviado PAAS por sus siglas en inglés), los resultados muestran anomalías positivas de La, Gd, e Y, así como una anomalía negativa de Ce. El patrón de distribución de REE + Y_{SN} revela un ligero agotamiento de tierras raras pesadas (HREE) contra ligeras (LREE) y medias (MREE) (Pr_{SN}/Yb_{SN} , Nd_{SN}/Yb_{SN} y $Dy_{SN}/Yb_{SN} > 1$). Estos valores apuntan a un patrón de agua de mar en contacto con agua dulce. La relación Y/Ho se encuentra entre 35.153 y 24.442 (promedio = 29.218). Los valores más altos concuerdan con un patrón de distribución de agua marina cercana a la costa mientras que los valores más bajos serían indicadores de afluencias terrígenas o dulceacuícolas, concordantes con un ambiente estuarino. La anomalía de Gd, firma típica de agua de mar, permite descartar contaminación antrópica en las muestras, lo cual refleja la antigüedad y buena calidad de conservación de las conchas.



Introducción

Los Chantuto (del náhuatl *Chantli*, país, y *tototl*, pájaro, “del país de los pájaros”) fueron pescadores-recolectores que se asentaron en la zona de manglares y estuarios de la franja costera de Chiapas hace aproximadamente 7,500-5,000 años, siendo uno de los sitios de ocupación más antiguos para Mesoamérica (Romero-Berny y Guichard-Romero, 2015). Estudios arqueofaunísticos han revelado la explotación que los Chantuto realizaban sobre los recursos costeros. Los “Concheros” son grandes depósitos de conchas de bivalvos, principalmente *Polymesoda radiata* (Hanley, 1845) posiblemente utilizadas por estas culturas como pisos de construcciones y como estructuras para secar camarones, pescado y carne (Voorhies, 2004). Al extenderse este grupo y desarrollar una vida sedentaria ligada a la agricultura, los Chantuto darían origen a las culturas Mokaya y Olmeca, que más tarde extenderían su influencia a gran parte de las culturas Mesoamericanas (Clark, 1994; Romero-Berny y Guichard-Romero, 2015).

Este trabajo es una aportación desde la geoquímica de tierras raras para ofrecer una interpretación paleoambiental de la región en la que se desarrolló esta cultura a través del análisis cuantitativo de la concentración de tierras raras e itrio (REE + Y) en conchas subfósiles de *Polymesoda radiata* del Holoceno Medio (Norgripiano) provenientes del sitio arqueológico Chantuto en Chiapas, México.

A continuación se presenta el contenido de esta tesis en sus respectivos capítulos:

En la introducción se define qué es la geoquímica y su uso como herramienta para conocer la composición de la corteza terrestre a través de la agrupación de elementos según su abundancia en elementos mayores, menores y traza. El siguiente apartado expone un grupo de elementos traza, los REE + Y, cuyas características químicas distintivas permiten que sean utilizados para la evaluación de su comportamiento geoquímico en diversos ambientes a través del tiempo geológico. A continuación, se explica detalladamente el uso de los REE + Y en la interpretación de paleoambientes. Posteriormente, se detalla cómo se incorporan los REE + Y en los esqueletos carbonatados de los bivalvos y finalmente, se presentan aspectos biológicos de *P. radiata* junto con una



breve síntesis de las investigaciones arqueológicas que involucran a este molusco, que se han llevado a cabo en sitios distribuidos a lo largo de la región del Soconusco de Chiapas en la costa del Pacífico mexicano.

En el segundo capítulo se exponen los objetivos y la hipótesis que orientó el trabajo de investigación. En el capítulo de Método, se aborda el sitio de estudio así como los procedimientos e instrumentos que se utilizaron para obtener los resultados, mismos que se presentan en el cuarto capítulo. En la Discusión se hace un análisis de los resultados obtenidos frente a los esperados y las Conclusiones señalan el enfoque transdisciplinario que permea la presente investigación, que desde la Biología y las Ciencias de la Tierra, permite abordar la relación sociedad - naturaleza y señalar la importancia del ambiente y los seres vivos como contexto que permite el establecimiento de la cultura.

1.1 Geoquímica: Elementos mayores, menores y traza

La geoquímica, como su nombre lo indica, es una subdisciplina de las Ciencias de la Tierra que, sobre la base de la química y la geología, intenta explicar el origen, la composición, la distribución y la evolución de los elementos químicos en la Tierra. En otras palabras, es el uso de la química para comprender la Tierra y cómo funciona (White, 2000).

La química es la ciencia que estudia la materia, de la cual está compuesta la Tierra. El estudio de los elementos químicos que conforman todos los sistemas geológicos, hidrológicos, atmosféricos y biológicos permite comprender el origen y evolución de la Tierra en su conjunto. Para ello, una parte fundamental del estudio de la geoquímica se centra en determinar la composición de los elementos de la corteza terrestre, siendo la parte geológica más accesible de nuestro planeta (Wedepohl, 1995; Rudnick y Gao, 2003). La determinación de la composición de la corteza continental superior es importante ya que conduce a comprender los procesos por los cuales esta capa se origina y evoluciona, así como a saber si estos mismos procesos han evolucionado en su formación, modificación e interacción con los otros componentes del sistema terrestre, como la hidrosfera y la biosfera (McLennan, 2001; Rudnick y Gao, 2003).

La mayoría de los modelos para determinar la composición de la corteza continental superior se han obtenido a través de programas de muestreo a gran escala en áreas de



escudo precámbrico, litologías de la corteza superior y rocas sedimentarias (principalmente lutitas) (Wedepohl, 1995; McLennan, 2001). En función de los promedios de composición de los principales elementos de las exposiciones superficiales y para fines prácticos, dependiendo de su abundancia relativa y por su constitución estequiométrica, los elementos presentes en la corteza terrestre se han agrupado en tres principales grupos: elementos mayores, elementos menores y elementos traza (White, 2000; Rudnick y Gao, 2003).

En casi todos los sistemas geoquímicos hay 10 o menos componentes principales que juntos representan el 99% o más del sistema. Estos son los “elementos mayores”, que para la mayoría de las rocas silicatadas son: O, Si, Al, Na, Mg, Ca y Fe. El resto de los elementos serían “elementos traza”, sin embargo, los elementos H, C, S, K, P, Ti, Cr y Mn pueden ser considerados elementos mayores en el sentido de que pueden ser constituyentes estequiométricos de fases, por lo tanto son generalmente referidos como “elementos menores” (White, 2000). Quizá no exista una definición cuantitativa satisfactoria de “elemento mayor, menor o traza” que funcione en todas las situaciones, ya que hay que tener en cuenta que un elemento traza en un sistema no necesariamente lo es en otro (White, 2000); sin embargo, diversos autores (Wedepohl 1995; White, 2013), clasifican según la concentración de cada grupo de elementos en la corteza continental superior, que generalmente se encuentran en forma de sus óxidos, a los elementos mayores como aquellos que representan $>1\%$ wt (peso total de la muestra); los elementos menores, aquellos entre 0.1 y 1% wt, y los trazas, estando presentes en $<0.1\%$ wt. Aunque los elementos traza, por definición, constituyen solo una pequeña fracción de un sistema de interés, proporcionan información geoquímica y geológica desproporcionada con respecto a su abundancia (White, 2000).

La mayoría de las estimaciones de composición de elementos traza están restringidas a elementos que son difíciles de fraccionar por procesos sedimentarios (como la meteorización, el transporte y la diagénesis), y que también se transfieren fácilmente desde la corteza superior a la masa sedimentaria clástica. Algunos de los elementos que cumplen con estas características son los Elementos de Tierras Raras (REE por sus siglas en inglés), junto con Y, Th, Sc, K, U y Rb (McLennan, 2001).



1.2 Elementos de Tierras Raras e itrio (REE + Y)

Dentro de los elementos traza, según Henderson *et al.*, (2011) las tierras raras son un grupo de 17 elementos metálicos: 15 lantánidos que forman la serie con números atómicos del 57 al 71, desde el lantano, La (el más ligero) hasta el lutecio, Lu (el más pesado). Además, se suele incluir al itrio (Y, número atómico 39) y el escandio (Sc, número atómico 21) (Fig. 1) aunque generalmente, este último elemento está excluido por la literatura científica de los demás REE debido a sus diferentes propiedades químicas. Bau (1996) considera que REE engloba únicamente la serie de los lantánidos, por lo que para incluir el itrio (que comparte propiedades muy similares al holmio como el radio iónico y la carga) la notación correcta debe ser REE + Y. Por esta razón, en adelante se utilizará la notación de Bau (1996).

Tabla periódica de los elementos

1 H Hydrogen	2 He Helium																
3 Li Lithium	4 Be Beryllium	5 B Boron	6 C Carbon	7 N Nitrogen	8 O Oxygen	9 F Fluorine	10 Ne Neon										
11 Na Sodium	12 Mg Magnesium	13 Al Aluminum	14 Si Silicon	15 P Phosphorus	16 S Sulfur	17 Cl Chlorine	18 Ar Argon										
19 K Potassium	20 Ca Calcium	21 Sc Scandium	22 Ti Titanium	23 V Vanadium	24 Cr Chromium	25 Mn Manganese	26 Fe Iron	27 Co Cobalt	28 Ni Nickel	29 Cu Copper	30 Zn Zinc	31 Ga Gallium	32 Ge Germanium	33 As Arsenic	34 Se Selenium	35 Br Bromine	36 Kr Krypton
37 Rb Rubidium	38 Sr Strontium	39 Y Yttrium	40 Zr Zirconium	41 Nb Niobium	42 Mo Molybdenum	43 Tc Technetium	44 Ru Ruthenium	45 Rh Rhodium	46 Pd Palladium	47 Ag Silver	48 Cd Cadmium	49 In Indium	50 Sn Tin	51 Sb Antimony	52 Te Tellurium	53 I Iodine	54 Xe Xenon
55 Cs Cesium	56 Ba Barium	57-71 Lanthanides La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu	72 Hf Hafnium	73 Ta Tantalum	74 W Tungsten	75 Re Rhenium	76 Os Osmium	77 Ir Iridium	78 Pt Platinum	79 Au Gold	80 Hg Mercury	81 Tl Thallium	82 Pb Lead	83 Bi Bismuth	84 Po Polonium	85 At Astatine	86 Rn Radon
87 Fr Francium	88 Ra Radium	89-103 Actinides Ac Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No Lr	104 Rf Rutherfordium	105 Db Dubnium	106 Sg Seaborgium	107 Bh Bohrium	108 Hs Hassium	109 Mt Meitnerium	110 Ds Darmstadtium	111 Rg Roentgenium	112 Cn Copernicium	113 Nh Nihonium	114 Fl Flerovium	115 Mc Moscovium	116 Lv Livermorium	117 Ts Tennessine	118 Og Oganesson

Figura 1. Tabla periódica de los elementos; los elementos de tierras raras (REE) resaltados en azul son el grupo de elementos en la fila de los "lantánidos". También se resaltan el itrio (Y) y escandio (Sc). Modificada de <https://etech-resources.com/what-are-rare-earth-elements-rees-where-are-they-found-and-how-are-they-mined/>.

La química de las tierras raras nació en Escandinavia a finales del siglo XVIII. En 1794 Johann Gadolin obtuvo la primera "tierra" a la cual llamó "itria", un óxido de un mineral negro llamado en su honor gadolinita. Posteriormente, M. H. Klaproth, J. J. Berzelius y W. Hisinger obtuvieron otra tierra: "ceria", del mineral cerita, pero no fue hasta 1839-1843 que el sueco C. G. Mosander separó estas tierras en sus componentes óxidos; así, la ceria se resolvió en los óxidos de cerio, lantano y un óxido mixto llamado "didimia" (una mezcla de los óxidos de los metales desde Pr hasta Gd). La itria original se separó de manera similar en sustancias llamadas erbia, terbia e itria, aunque la erbia y la terbia se descartaron más tarde (Cotton, 2006).



La confusión continuó durante casi un siglo, ya que el análisis espectroscópico de la época no permitía identificaciones tan precisas. Cuando se publicó la revolucionaria Tabla Periódica de Mendeléyev en 1869, solo pudo incluir lantano, cerio, didimio (ahora se sabe que era una mezcla de Pr y Nd), la mezcla de erbia y el itrio, ya que la información poco confiable sobre la masa atómica hizo muy difícil colocar estos elementos correctamente en la tabla. Algunos de ellos ni siquiera habían sido aislados como elementos. No había forma de predecir cuántos de estos elementos había hasta que Henry Moseley (1887-1915) analizó los elementos vía espectrometría de rayos X y dio significado al concepto de "número atómico". Moseley demostró que había 15 elementos, desde el lantano hasta el lutecio, pero el descubrimiento del prometio radiactivo tuvo que esperar hasta después de la Segunda Guerra Mundial (Cotton, 2006).

Aunque el término "tierras raras" se usó en el siglo XVIII para referirse a minerales que contienen metales raros en depósitos conocidos, su abundancia general en la corteza terrestre no es particularmente rara. El cerio (Ce) es el más abundante, con 43 ppm, seguido del lantano (20 ppm) y el neodimio (Nd, 20 ppm). El REE más raro es el tulio (Tm, 0.28 ppm), por no decir el prometio (Pm) que está prácticamente ausente, ya que es radiactivo con una vida media muy corta. El itrio está presente en una abundancia relativa de 19 ppm. Por lo tanto, sus abundancias generales no son tan diferentes de muchos otros elementos importantes como el cobre (27 ppm), el litio (17 ppm), el estaño (1.7 ppm) y el uranio (1.3 ppm) (Henderson *et al.*, 2011).

Los REE tienen ciertas propiedades que los diferencian del resto de los elementos. Sus propiedades distintivas se deben a su estructura atómica, especialmente a la configuración de sus electrones, que es diferente a la de otros elementos. En general, la configuración electrónica de los lantánidos es $[\text{Xe}] 4f^n 5d^0 6s^2$; tienen el mismo número y tipo de electrones de valencia en su capa más externa (3 y $6s^2$ respectivamente). Compensan el aumento progresivo de sus cargas positivas en el núcleo llenando de electrones la subcapa interna 4f (Zhong y Mucci, 1995; Cotton, 2006) (Tabla 1). Es debido a esta configuración electrónica única, que los REE generalmente ocurren juntos en la naturaleza como iones trivalentes (Ln^{3+}) difíciles de separar entre sí. Esta es una propiedad llamada "coherencia química" (Henderson *et al.*, 2011).

Al formar los iones trivalentes, los electrones se eliminan primero de los orbitales 6s y 5d, por lo que todos los iones Ln^{3+} tienen arreglos 4f. Los orbitales 4f en los iones Ln^{3+} no participan directamente en la formación de enlaces, al estar bien protegidos por los



orbitales $5s^2$ y $5p^6$, por lo tanto, sus propiedades espectroscópicas y magnéticas no se ven afectadas en gran medida por ligandos (Henderson *et al.*, 2011).

Tabla 1. Configuración electrónica y radio iónico de REE+Y y sus iones trivalentes.

Elemento	Símbolo	Z	Configuración electrónica	Configuración electrónica Ln ³⁺	Radio iónico Ln ³⁺ (pm)
Lantano	La	57	[Xe] 4f ⁰ 5d ¹ 6s ²	[Xe]	103.2
Cerio	Ce	58	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹	101.0
Praseodimio	Pr	59	[Xe] 4f ³ 6s ²	[Xe] 4f ²	99.0
Neodimio	Nd	60	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	[Xe] 4f ³	98.3
Prometio	Pm	61	[Xe] 4f ⁵ 6s ²	[Xe] 4f ⁴	97.0
Samario	Sm	62	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	[Xe] 4f ⁵	95.8
Europio	Eu	63	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	[Xe] 4f ⁶	94.7
Gadolinio	Gd	64	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁷	93.8
Terbio	Tb	65	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	[Xe] 4f ⁸	92.3
Disprobio	Dy	66	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁹	91.2
Itrio	Y	39	[Kr] 4d ¹ 5s ²	[Kr]	90
Holmio	Ho	67	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁰	90.1
Erbio	Er	68	[Xe] 4f ¹² 6s ²	[Xe] 4f ¹¹	89.0
Tulio	Tm	69	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	[Xe] 4f ¹²	88.0
Iterbio	Yb	70	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	[Xe] 4f ¹³	86.8
Lutecio	Lu	71	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴	86.1

Otras propiedades químicas distintivas no dependen de la estructura atómica, sino del radio atómico, el cual disminuye gradualmente a medida que aumenta el número atómico. Esto sucede porque hay una atracción progresivamente más fuerte entre el crecimiento de la carga positiva en el núcleo y el aumento negativo en la subcapa 4f a través de la serie (Zhong y Mucci, 1995; Henderson *et al.*, 2011).

En la literatura geoquímica se suele agrupar a las tierras raras en ligeras o LREE, por sus siglas en inglés (*Light Rare Earth Elements*; del La al Nd), medias o MREE (*Middle Rare Earth Elements*; del Sm al Dy), y pesadas o HREE (*Heavy Rare Earth Elements*; del Dy al Lu, incluyendo al Y) (Nothdurft *et al.*, 2004; Voncken, 2016). El itrio (número atómico 39), a pesar de no ser precisamente un REE, se agrupa dentro de estos ya que tiene un estado de oxidación de +III y un radio iónico Y³⁺ (0,90 Å) similar al del Ho³⁺ (0,90.1 Å) (Voncken, 2016), por lo que suele insertarse entre Dy y Ho (Tabla 1) (Bau y Dulski, 1996; Bau *et al.*, 1997). Debido al radio iónico similar del itrio, por lo general, se encuentra en



los mismos depósitos que el resto de las tierras raras (Voncken, 2016; Valdés-Vilchis *et al.*, 2021).

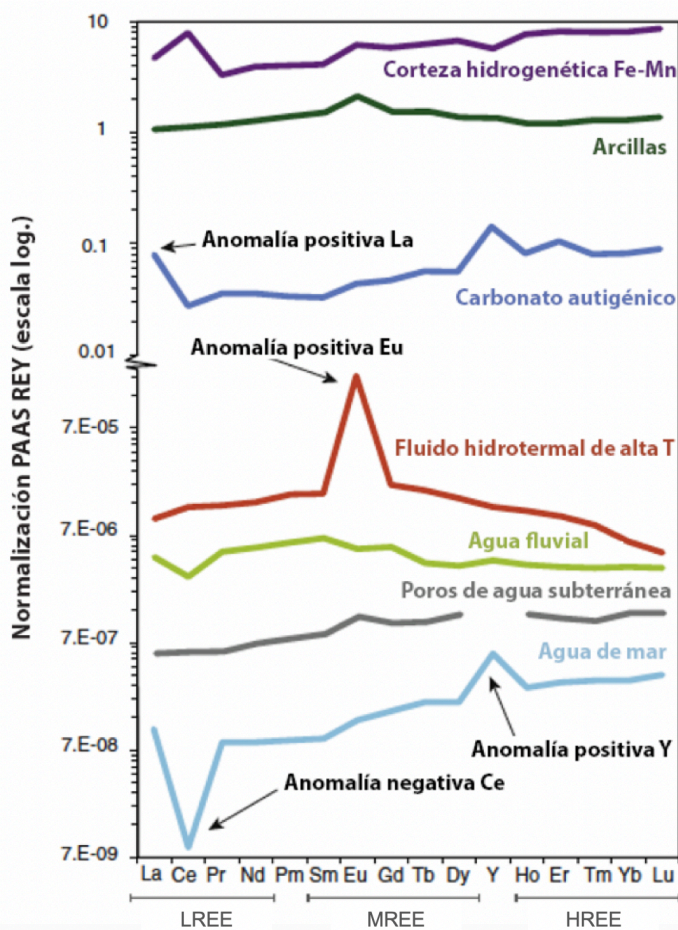
Los compuestos REE + Y son generalmente iónicos y muy estables; se presentan en el registro geológico como óxidos, haluros, carbonatos, fosfatos y silicatos. Estas propiedades químicas, sumadas a que se comportan como un grupo coherente y porque aparecen juntos en la mayoría de los ambientes y procesos geológicos, permiten que los REE + Y sean utilizados como una herramienta práctica para la evaluación de su comportamiento geoquímico en diversos ambientes geológicos (Zhong y Mucci, 1995; Henderson *et al.*, 2011).

1.3 REE + Y como paleoindicadores

Diversos autores (p. ej. Webb y Kamber, 2000; Tostevin *et al.*, 2016; Reygadas-Langarica *et al.*, 2019) han sintetizado los esfuerzos para encontrar un indicador confiable de REE + Y en ambientes marinos, los cuales han incluido apatitas, esquistos marinos, carbonatos autigénicos, fosforitas y, en lo que se centra este trabajo: esqueletos de carbonatos fósiles y subfósiles.

Los minerales de carbonato contienen una variedad de co-precipitados, incluidos los REE + Y que reflejan el entorno de su formación, así como su posterior alteración. Al conocer los factores que controlan la incorporación de iones extraños a estos minerales, se pueden hacer aplicaciones generalizadas al estudio de paleoambientes (Zhong y Mucci, 1995). Estudios anteriores han informado del uso de mediciones de REE + Y en carbonatos biogénicos como un medio para reconstruir procesos superficiales en la antigüedad (Mouchi *et al.*, 2020). Los REE + Y se incorporan al agua de mar a través de la lluvia, la meteorización continental y el transporte desde los ríos, así como la actividad hidrotermal.





Las firmas de REE + Y conservadas de manera confiable en rocas sedimentarias o esqueletos carbonatados tienen implicaciones importantes para la interpretación de paleoambientes ya que pueden registrar la química del agua de mar, las fuentes de entrada de sedimentos oceánicos, los niveles de oxigenación, el pH, etc. (Webb y Kamber, 2000). Estas firmas consisten en una distribución diferencial de REE + Y, principalmente en ambientes marinos (Fig. 2).

Figura 2. Patrones REE + Y normalizados al estándar PAAS, que representan algunos minerales y ambientes naturales clave. La figura se modificó de Tostevin *et al.*, (2016). Los datos se basan en REE + Y informados, con cortezas hidrogenéticas marinas de Fe-Mn y fluidos hidrotermales de alta temperatura de Bau y Dulski (1996), agua de mar moderna de James *et al.*, (1995), agua de poros marinos de Haley *et al.*, (2004), agua fluvial de Soyol-Erdene y Huh (2013), y carbonato autigénico y arcillas del Río Zebra (Tostevin *et al.*, 2016).

Agua de mar

Las distribuciones de REE + Y en el agua de mar actual presentan un perfil suave y consistente con enriquecimientos progresivos en HREE, anomalías positivas de La, Gd e Y, así como anomalías negativas de Ce (Fig. 2) (Bau y Dulski, 1996; Bolhar *et al.*, 2004; Lawrence *et al.*, 2006; Tostevin *et al.*, 2016).

El cálculo de las anomalías individuales se obtiene a través de la relación del valor observado entre el valor interpolado de los REE vecinos, utilizando la expresión general $[REE_{SN}/REE_{SN}^*]$, donde REE_{SN}^* es la concentración esperada, normalizada al estándar de Lutitas Australianas Post-Arqueanas (abreviado PAAS por sus siglas en inglés “Post-Archean Australian Shales”, sufijo “SN”; *Shale Normalized*), cuando se interpola a partir de



una combinación apropiada de vecinos cercanos (Bolhar *et al.*, 2004; Lawrence *et al.*, 2006). El requisito principal para el cálculo de anomalías es que los vecinos cercanos utilizados en el cálculo no muestren un comportamiento anómalo (Lawrence *et al.*, 2006). Por ejemplo, para el cálculo de La* no se puede usar Ce ya que la oxidación de Ce³⁺ a Ce⁴⁺, que se explicará más adelante, a menudo conduce a un empobrecimiento de Ce. Como resultado, las anomalías de La se calculan utilizando Pr_{SN} y Nd_{SN} no anómalos disponibles más cercanos (Bau y Dulski, 1996; Bolhar *et al.*, 2004; Lawrence *et al.*, 2006). Los valores >1 indican una anomalía positiva y los valores <1 indican una anomalía negativa.

A continuación se exponen las fórmulas empleadas en el presente estudio para calcular las anomalías individuales y determinar la firma geoquímica de REE + Y en el agua de mar, según la propuesta de diferentes autores:

i. La anomalía de La (La_{SN}/La_{SN}^{*}) se puede calcular con la fórmula propuesta por Bolhar *et al.* (2004):

$$\text{La}_{\text{SN}} / \text{La}_{\text{SN}}^* = \text{La}_{\text{SN}} / (3\text{Pr}_{\text{SN}} - 2\text{Nd}_{\text{SN}})$$

ii. Las anomalías de Ce (Ce_{SN}/Ce_{SN}^{*}) pueden ser calculadas con la fórmula propuesta por Lawrence *et al.* (2006):

$$\text{Ce}_{\text{SN}} / \text{Ce}_{\text{SN}}^* = \frac{[\text{Ce}_{\text{SN}}]}{([\text{Pr}]_{\text{SN}}^2 / [\text{Nd}]_{\text{SN}})}$$

iii. Otra manera de calcular las anomalías de Ce es mediante la fórmula de Bau y Dulski (1996):

$$\text{Ce}_{\text{SN}} / \text{Ce}_{\text{SN}}^* = \frac{\text{Ce}_{\text{SN}}}{0.5 \text{La}_{\text{SN}} + 0.5 \text{Pr}_{\text{SN}}}$$



iv. Las anomalías de Gd, se pueden calcular extrapolando con Nd_{SN} y Dy_{SN} siguiendo la fórmula de Zhang et al. (2019):

$$Gd_{SN} / Gd_{SN}^* = Gd_{SN} / (0.4 Nd_{SN} + 0.6 Dy_{SN})$$

v. Las anomalías de Y se pueden evaluar comparando su abundancia relativa con la del Ho utilizando la relación Y/Ho. Como ya se mencionó, Y y Ho se comportan geoquímicamente de manera muy similar (estado de oxidación trivalente, radios iónicos efectivos casi idénticos), por lo que se ha encontrado que su relación es más o menos constante en todas las rocas terrestres. En consecuencia, relaciones superiores o inferiores indicarían abundancias de Y anómalamente altas o bajas en relación con el HREE vecino (Bolhar *et al.*, 2004).

vi. Como descriptor general de la pendiente del patrón se utiliza la relación Pr_{SN} / Yb_{SN} , con valores >1 que indican un ligero empobrecimiento y valores <1 que indican un fuerte enriquecimiento de HREE (Lawrence *et al.*, 2006).

Condiciones Rédox

Dentro del grupo de REE + Y, dos miembros, Ce y Eu, pueden exhibir un comportamiento geoquímico particular: tienen la capacidad de presentar diferentes estados de oxidación en soluciones acuosas. En condiciones reductoras, el Eu puede asumir un estado divalente; por otro lado, en ambientes oxidantes, el Ce puede existir como un ion tetravalente altamente insoluble (Meyer *et al.*, 2012). El Ce (III) es el único elemento de la serie que, en presencia de oxígeno, se oxida parcialmente a Ce (IV) en la superficie de los óxidos de Mn, donde ya no participa en las reacciones de intercambio sólido-solución. Como resultado, el agua de mar residual se empobrece de Ce en relación con otros REE + Y trivalentes (German y Elderfield, 1990). Debido a esto, las anomalías distribuidas que exhiben Eu y Ce en relación con otros REE + Y pueden ser útiles para obtener información sobre las condiciones rédox de los ambientes geológicos (Elderfield y Sholkovitz, 1987; Zhong y Mucci, 1995).



En las columnas de agua estratificadas modernas, las anomalías negativas de Ce ocurren en las aguas superficiales, comienzan a desaparecer en las aguas intermedias y se desvanecen por completo en las aguas marinas profundas, completamente anóxicas (German y Elderfield, 1990). Gracias a esta distribución diferencial, el Ce también puede proporcionar información sobre la profundidad relativa de las masas de agua, el tiempo de residencia de las partículas en suspensión en la superficie, y también para identificar los niveles de oxigenación de los ambientes marinos, así como los eventos anóxicos que han ocurrido desde el Precámbrico hasta finales del Fanerozoico (German y Elderfield, 1990; Webb y Kamber, 2000; Tostevin *et al.*, 2016). Dichos datos tienen implicaciones importantes para comprender los cambios en la estratificación oceánica (Webb y Kamber, 2000).

Por otro lado, en la literatura se ha registrado que puede haber mayores anomalías positivas de Eu donde el agua de mar se mezcla con fluidos hidrotermales (Meyer *et al.*, 2012), sin embargo, éstas no se analizan en el presente estudio.

Procedencia de sedimentos

La reconstrucción de las composiciones de REE + Y de agua de mar también se utilizan para proporcionar información sobre la meteorización de rocas continentales y actividad tectónica. Las relaciones elementales específicas, como Y/Ho, se han investigado como posibles proxy de procedencia. De hecho, el valor medio de Y/Ho es equivalente al de los meteoritos condriticos y el basalto de la cresta oceánica (*Mid-Ocean Ridge Basalt* “MORB” por sus siglas en inglés; Taylor y McLennan, 1988); se ha demostrado que Y/Ho se fracciona en partículas de sedimento, tanto en aguas de mar profundas como en cuerpos de agua de cuencas (ríos y estuarios), cuya composición se modifica en función de las rocas continentales meteorizadas (Bau *et al.*, 1995; Nozaki *et al.*, 1997). En parte, la diferencia entre la firma química de la relación Y/Ho del agua de mar y las aguas continentales depende de la procedencia de las rocas. Las rocas basálticas tienen una proporción específica que se modifica conforme los procesos de meteorización las transporta y fracciona en los ríos, estuarios y en el mar, principalmente por su eliminación diferencial al interactuar con partículas en suspensión. Las rocas sedimentarias, especialmente las lutitas mantienen esa firma, y su abundancia en los ríos, estuarios y mar dan cuenta de la cercanía con los ambientes rocosos (Nozaki *et al.*, 1997). Por tanto, las



relaciones Y/Ho en los estuarios podrían exhibir valores diferentes de acuerdo con los aportes regionales relacionados con la variabilidad mineralógica en la cubierta continental (Bau, 1996). Como las concentraciones de REE + Y en el agua de mar costera reflejan parcialmente las de los ríos cercanos, es posible obtener una huella digital regional de estas concentraciones a partir de conchas de bivalvos para estudios de seguimiento ambiental. La anomalía de Y en el ambiente marino (en relación con la masa Y/Ho), es mayor (40-80) en ambientes abiertos, y menor (33-40) en ambientes cercanos a la costa (Bau *et al.*, 1997; Tostevin *et al.*, 2016).

La relación Y/Ho varía con la salinidad, la solubilidad del fosfato, el fraccionamiento durante los procesos biológicos, la meteorización química y el ciclo redox (Liu y Byrne, 1997; Hill *et al.*, 2000). Cuando el agua dulce interactúa con el agua salada en los estuarios, REE + Y adquieren un patrón de distribución típico del agua de mar (Elderfield *et al.*, 1990) aunque con variaciones en la pendiente, donde se observan las anomalías ya mencionadas pero un enriquecimiento disminuido en los HREE.

1.4 Geoquímica en conchas subfósiles de bivalvos

El agua del océano contiene aniones y cationes disueltos de muchos elementos mayores, menores y traza. El predominio de ciertos elementos químicos en ambientes marinos resulta en la incorporación diferencial de estos iones en las conchas y esqueletos de invertebrados marinos. Sin embargo, la absorción de elementos depende no sólo de la concentración de los elementos en el agua circundante, sino también de la composición mineral del esqueleto, los niveles de oxígeno, la temperatura, la salinidad y la biología del organismo (Morrison y Brand, 1986; Gillikin, 2005; Carré *et al.*, 2006). Respecto a los factores ambientales, se ha demostrado que la temperatura, la salinidad y la disponibilidad de alimento juegan un papel importante en el crecimiento de la concha de especies de bivalvos como *Arctica islandica*, *Mercenaria mercenaria* y *Mya arenaria* (Lewis y Cerrato, 1997; Gillikin *et al.*, 2005; Schöne *et al.*, 2005; Ballesta-Artero *et al.*, 2018) En cuanto a los efectos vitales del organismo, se ha estudiado que la tasa metabólica, la edad ontogenética y la tasa de crecimiento son factores importantes que pueden modificar la forma en que las conchas registran los cambios fisicoquímicos del medio ambiente (Gillikin, 2005; Carré *et al.*, 2006; Ballesta-Artero *et al.*, 2018).



Para interpretar los datos geoquímicos sobre fósiles y subfósiles marinos, es menester comprender las complejas interacciones biológicas y químicas entre el organismo vivo y su entorno. Debe haber conocimientos previos sobre la química del agua de mar como condición de primer orden (Gillikin, 2005) y, en segundo término, una base precisa sobre el proceso de calcificación y biomineralización (Carré *et al.*, 2006).

Biomineralización

La biomineralización en bivalvos tiene lugar en el líquido extrapalial (EPF): una película delgada de líquido entre la superficie de la cubierta calcificante y el epitelio del manto (Fig. 3). Por lo general, el EPF está aislado del agua de mar y, por lo tanto, puede tener concentraciones elementales y/o isotópicas diferentes a las del agua (Gillikin, 2005).

Los elementos del medio llegan al sitio de calcificación por diferentes rutas. Los iones pueden ingresar a la hemolinfa a través de las branquias, el intestino o la captación directa por el epitelio del manto (Gillikin, 2005). Luego, la hemolinfa suministra estos elementos al EPF a través de las células del manto epitelial mediante el uso de ciertas enzimas. Se han identificado dos enzimas importantes en la calcificación: Ca^{+2} -ATPasa y anhidrasa carbónica (CA). La CA cataliza la reacción $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, luego el CO_2 puede difundirse fácilmente a través de las membranas (Cohen y McConnaughey, 2003). La enzima Ca^{+2} -ATPasa bombea Ca^{+2} al EPF mientras elimina 2H^+ . Una vez dentro del EPF, el CO_2 reacciona con H_2O para formar $2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{-2}$. El ion CO_3^{-2} luego se combina con Ca^{+2} para formar CaCO_3 (mientras que la Ca^{+2} -ATPasa elimina los dos protones) (Gillikin, 2005).

Las láminas de la matriz de nácar, secretadas por las células superiores del manto, tienen una capa de β -quitina rodeada por dos capas notablemente similares a la fibroína de seda, que exhiben proteínas ricas en glicina y alanina. La superficie de la matriz está cubierta de macromoléculas hidrofílicas, ricas en ácido aspártico, que se cree que determinan la estructura polimórfica del carbonato de calcio (aragonita o calcita) (Falini *et al.*, 1996). El carbonato de calcio (CaCO_3) presenta dos polimorfos: aragonita ortorrómbica o calcita romboédrica. La calcita se puede subdividir en calcita baja en Mg, calcita intermedia en Mg y calcita alta en Mg con 0-5% moles, 5-8% moles y 8-28% moles de MgCO_3 respectivamente. Por lo tanto, la mineralogía y la estructura cristalina están



determinadas en gran medida por la concentración de un oligoelemento en la red de carbonato de calcio (Veizer, 1983).

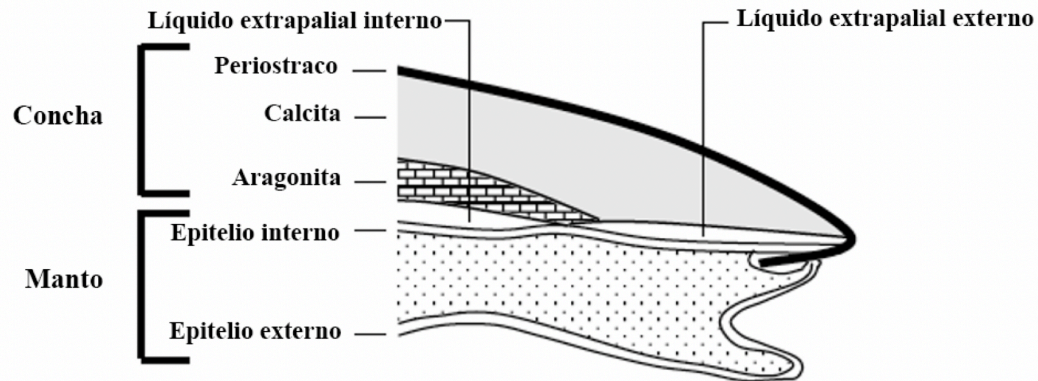


Figura 3. Ilustración de una sección transversal a través de una concha de mejillón con las diferentes capas de la concha (aragonita y calcita), el manto y los sitios de calcificación (líquido extrapalial (EPF) central o interno y EPF marginal o externo). Tomado de Gillikin (2005); modificada de Vander Putten (2000).

Existen dos hipótesis para explicar cómo se lleva a cabo la nucleación de cristales de carbonato de calcio. La más aceptada establece que la formación de conchas de moluscos generalmente ocurre como resultado de un proceso extracelular que involucra una matriz orgánica secretada por el epitelio del manto. Esta hipótesis establece que la matriz orgánica induce la nucleación de cristales de CaCO_3 en sus huecos y superficies (Falini *et al.*, 1996; Mount *et al.*, 2004).

La otra hipótesis afirma que la nucleación de cristales de calcio es intracelular (Mount, 2004). Mount (2004) encontró que los experimentos que respaldan la hipótesis mediada por la matriz orgánica a menudo se llevaron a cabo bajo niveles de sobresaturación de carbonato de calcio (los cuales son mucho más altos que los valores normales del entorno extracelular en el que se forma la cubierta de la concha), dejando el alcance de la participación de la matriz en la inducción cristalina como una pregunta abierta. Luego llevaron a cabo un experimento sobre la regeneración inducida de la concha, en el que encontraron que los cristales de semillas de carbonato de calcio se formaron directamente en hemocitos granulocíticos en la ostra *Crassostrea virginica*. Estas células cristalogénicas suministran los cristales nacientes al sitio de la mineralización. Aún así, muchos autores concluyen que el proceso de biomineralización está lejos de ser



completamente entendido (Falini *et al.*, 1996; Mount, 2004; Gillikin, 2005 y referencias al respecto).

McIntire (1963) junto con Morrison y Brand (1986) propusieron que los elementos menores y traza se incorporan al esqueleto carbonatado de los organismos de 5 maneras diferentes:

1. Por sustitución directa del Ca en la red CaCO_3 .
2. Por emplazamiento intersticial entre los planos de la red.
3. Por ocupación de puestos vacantes debido a defectos estructurales.
4. Por adsorción debido a cargas iónicas remanentes.
5. Por presencia en componentes no carbonatados, como inclusiones fluidas e impurezas de silicatos.

Los REE + Y actúan como sustitutos del calcio en la red de CaCO_3 y pueden permanecer estables durante la diagénesis (Webb y Kamber, 2000). Gracias a esto, los carbonatos son especialmente útiles como paleoindicadores del agua de mar.

Bivalvos como indicadores paleoambientales

Los esfuerzos recientes para reconstruir la historia ambiental utilizando carbonatos esqueléticos se centran principalmente en la investigación de corales y foraminíferos para producir indicadores paleoclimáticos de alta resolución, sin embargo, para hacer que las reconstrucciones sean lo más confiables posible a escalas locales y globales, se requieren registros taxonómicos, geográficos y ecológicos de rangos más extensos (Gillikin *et al.*, 2005). Los bivalvos tienen una amplia distribución geográfica y tienen la capacidad de formar secuencialmente nuevas capas de concha a medida que crecen (Shöne *et al.*, 2005). Debido a estas características, los bivalvos son muy útiles ya que pueden proporcionar registros estacionales de las condiciones ambientales del momento en el que se formaron. Mientras que muchos otros representantes, como los corales, tienen un rango latitudinal limitado (Gillikin *et al.*, 2005).



1.5 Aspectos biológicos y arqueológicos de *Polymesoda radiata* en el Chantuto-Soconusco

Polymesoda radiata (Hanley 1845), comúnmente conocida como almeja verde o almeja de marisma, es un molusco (Bivalvia: Cyrenidae) distribuido desde Mazatlán (norte de México) hasta Ecuador, y se encuentra principalmente cerca de la desembocadura de los ríos en la zona de transición entre aguas salobres y dulces así como en sistemas de lagunas poco profundas y aguas de baja salinidad (Morton, 1985; Ruiz-Campos *et al.*, 1998).

La información sobre esta especie es escasa y mayoritariamente taxonómica a pesar de ser una especie importante para el consumo humano desde el periodo Arcaico Medio (7,500-5,500 AP) (Morton, 1985; Ruiz-Campos *et al.*, 1998; Voorhies *et al.*, 2002). Es importante mencionar que el Arcaico Medio corresponde al Norgripiano en la escala del tiempo geológico, referencia temporal que se utilizará en este estudio (Cohen *et al.*, 2020 - International Chronostratigraphic Chart 2020/03).

Investigaciones arqueológicas en sitios distribuidos a lo largo de la región del Soconusco de Chiapas en la costa del Pacífico mexicano han revelado la presencia de cierto tipo de montículos de conchas creados por antiguos asentamientos que datan del Período Arcaico Medio (Norgripiano) hasta el Preclásico Tardío - Clásico Temprano (Megalayiano) (200 a 600 d.C.). Estos montículos o "concheros" se encuentran en el gradiente más bajo de las llanuras costeras de Chiapas en el borde interior de lo que ahora es un pantano de agua dulce (Voorhies *et al.*, 2002). Diferentes autores (Clark, 1994; Voorhies *et al.*, 2002) han muestreado depósitos subterráneos en estos sitios, principalmente en "Cerro de las Conchas" pero también en Chantuto, de donde provienen las muestras del presente trabajo. Las excavaciones han determinado su estratigrafía, que consiste principalmente en tres macrostratos desde el más antiguo al más joven: Estrato III (depósitos de conchas de almejas), Estrato II (depósitos de mejillones, lapas y ostras) y Estrato I (capa de suelo marrón oscuro con cerámica).

El estrato III consta de capas alternadas de conchas de *Polymesoda radiata*. El lecho de estos depósitos se debe a la alternancia regular de capas de conchas alteradas térmicamente (carbonizadas y fragmentadas) con capas de conchas que no presentan quemaduras ni quiebres. Según Kennett y Voorhies (1996), cada capa representa la firma arqueológica de un "clambake" prehistórico (reunión social a la orilla del mar donde se cocinan almejas y otros mariscos.)



Mediante este estudio es posible realizar una correlación entre los datos paleoambientales (geoquímicos) y los arqueológicos, en particular para el período conocido como Arcaico Medio (7500-5500 AP, Norgripiano) que en la zona de estudio se manifiesta como una etapa durante la cual las poblaciones humanas se instalaron en el ambiente costero, construyendo montículos de conchas que hoy pueden proporcionar información sobre el ambiente pasado.

1.6 Formulación del problema y justificación del proyecto de investigación

El presente proyecto de investigación consiste en un análisis geoquímico de los elementos de tierras raras e itrio (REE + Y) en conchas subfósiles del bivalvo *Polymesoda radiata* (Bivalvia: Cyrenidae) del Holoceno Medio (Norgripiano), para realizar una interpretación de variables paleoambientales de la región Chantuto-Soconusco, Chiapas, México. El principal objetivo consiste en determinar la concentración de REE + Y para inferir variables paleoambientales (tipo de ambiente acuático, condiciones redox, influjo de aguas continentales, procedencia de cationes, etc.) de la región del Soconusco mexicano. La reconstrucción paleoambiental de esta región aportará información sobre las condiciones ambientales de la fauna marina pasada, que podría estar relacionada con la actividad de recolección costera de los pobladores del Norgripiano, tiempo del establecimiento de las primeras culturas mesoamericanas.



II

Objetivos e hipótesis

2.1 Objetivos general y particulares

El objetivo general de este trabajo fue determinar la concentración de los elementos REE + Y en conchas de *Polymesoda radiata* (Mollusca: Bivalvia) provenientes de sedimentos del Holoceno Medio (Norgripiano) de la región Chantuto-Soconusco, Chiapas, México, mediante un análisis geoquímico vía espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente por ablación láser (LA-ICP-MS).

En tanto que, los objetivos particulares derivados del anterior son los siguientes:

- Obtener patrones REE + Y empleando el estándar PAAS, mediante normalización interna.
- Inferir variables paleoambientales (tipo de ambiente acuático, condiciones óxido-reducción, procedencia de cationes, influjo de aguas continentales) a partir de los patrones normalizados de REE + Y.

2.2 Hipótesis

En el agua de mar actual, el patrón típico de elementos de tierras raras e itrio (REE + Y) normalizado con el estándar de Lutitas Australianas Post-Arqueanas (PAAS) consiste en un perfil suave y consistente con enriquecimientos progresivos en REE pesados (HREE) así como en una anomalía positiva de Y, La y Gd; y anomalías negativas de Ce. La anomalía de Y en este ambiente (en relación con la masa Y/Ho) es mayor (40-80) en ambientes abiertos y menor (33-40) en ambientes cercanos a la costa (Bau *et al.*, 1997; Tostevin *et al.*, 2016). Dado que las muestras provienen de una región costera, en la zona de transición entre aguas salobres y dulces, la hipótesis que orienta el presente trabajo es que las conchas



presentarán una distribución de REE + Y que refleja un paleoambiente estuarino o de agua marina costera.

Las concentraciones de REE + Y de las aguas salobres presentan patrones de distribución intermedios entre los de los ríos y los de las aguas oceánicas, lo cual refleja la influencia del drenaje continental. La entrada disuelta de REE + Y a los océanos se caracteriza por patrones en los que se observa un empobrecimiento general de REE, principalmente elementos de tierras raras ligeras (LREE), así como variaciones en la magnitud de las anomalías mencionadas, debido al régimen de mezcla donde las distribuciones elementales varían debido a factores hidrodinámicos y por diferencias de salinidad (Elderfield, 1990; German y Elderfield, 1990; Mershel y Bau, 2015).



III

Método

3.1 Área de estudio

Localización

El estado de Chiapas cuenta con 255.69 km de cordón litoral y 87,000 ha de superficie estuarina. La Reserva de la Biosfera “La Encrucijada” se localiza al sur del Estado de Chiapas, en la región fisiográfica del Soconusco denominada Planicie Costera del Pacífico, ubicada entre los 14°43 'y 15°40 'latitud norte, y 92°26 'y 93°20 'longitud oeste (Díaz-Ruíz *et al.*, 2004; Gómez-Ortega, 2013).

La región del Soconusco forma parte de la Llanura Costera del Pacífico y la Sierra Madre de Chiapas; específicamente se ubica en la llamada “Llanura Costeña de Chiapas y Guatemala”, en la cordillera centroamericana (Comité Estatal de Información Estadística y Geográfica de Chiapas: CEIEG, 2021) (Fig. 4). La zona arqueológica Chantuto (Fig. 5) con coordenadas: 15°15'16 "N, 92°53'29 "O, se encuentra dentro del municipio de Acapetahua, que limita al norte con Acacoyahua, al este con Escuintla y Villacomaltitlán, al oeste con Mapastepec y al sur con Océano Pacífico. Con una superficie territorial de 543.05 km² ocupa el 0.73% del territorio estatal. La altura del relieve va de menos de 10 a 80 m.s.n.m. (Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática: INEGI, 2020; CEIEG, 2021).

El sistema lagunar-estuarino Chantuto-Panzacola se localiza en el Pacífico Mexicano, en la costa sur del Soconusco, entre los 92°55 'N y los 15°09'-15°17 'O (Fig. 4). Se ubica en el municipio de Acapetahua, dentro de la zona núcleo de la Reserva de la Biosfera “La Encrucijada”, ocupando una superficie aproximada de 1,900 ha, de las cuales 47.4% son propiedad federal, 39.5% particular y 13.1% del sector social (Díaz-Ruíz *et al.*, 2004; Gómez-Ortega, 2013). Está conformado por cinco lagunas principales: Chantuto, Campón, Teculapan, Cerritos y Panzacola (Fig. 4). Se conecta con el mar a través de la



Boca San Juan y Barra del Castaño, recibe la descarga de los ríos San Nicolás, Cacaluta, Cintalapa, Vado Ancho, Despoblado, Huixtla, Cuilapa y Doña María (Díaz-Ruíz *et al.*, 2004; Gómez-Ortega, 2013).

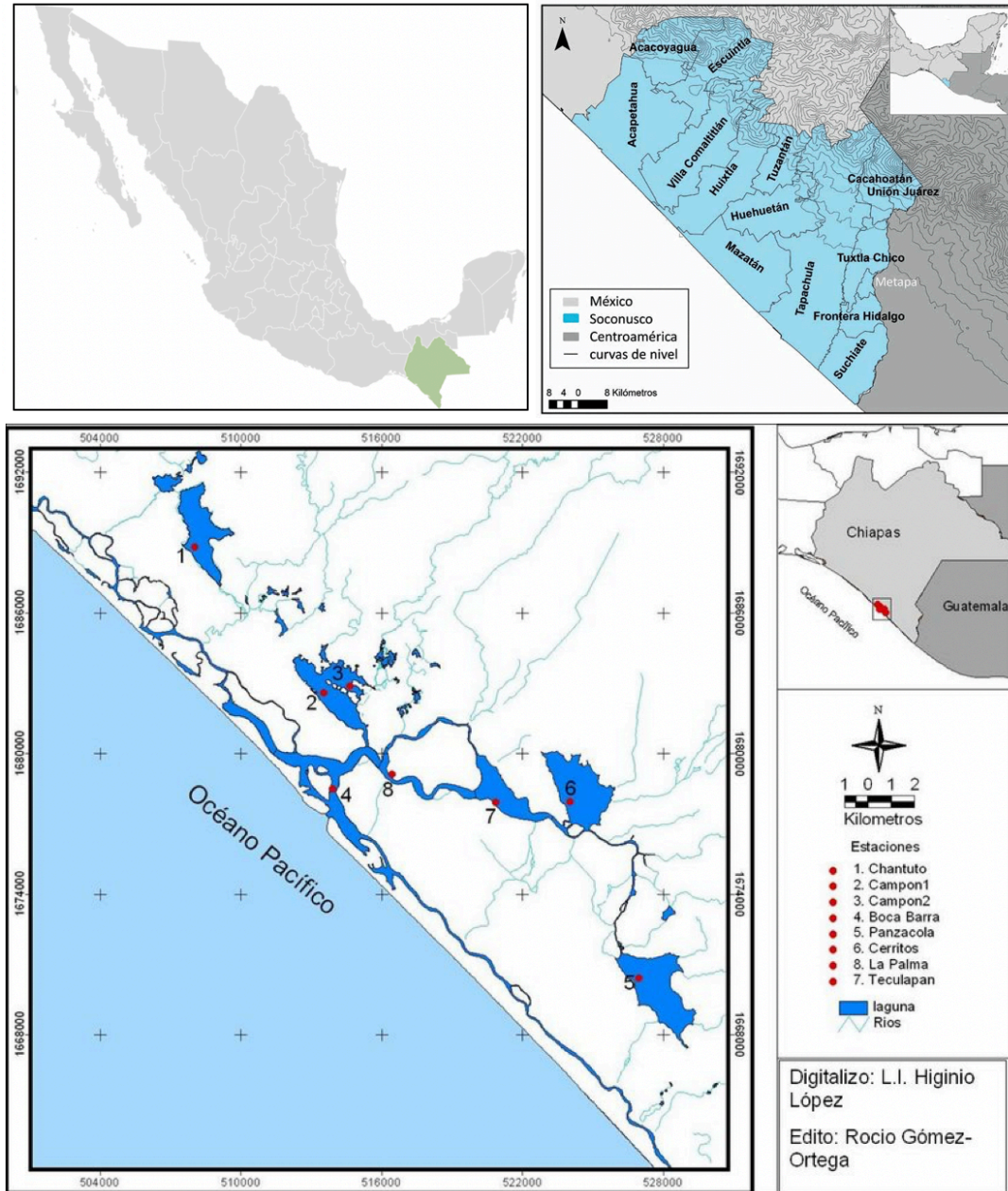


Figura 4. Estado de Chiapas y región del Soconusco con sus municipios, curvas de nivel, ríos y cuerpos de agua. El punto No.1 señala la Laguna Chantuto; al este de la Laguna Chantuto se localiza el sitio arqueológico de donde provienen las muestras empleadas en este trabajo. Imagen modificada de Gómez-Ortega (2013).



Clima

En la región del Soconusco predomina el clima tropical Am (f)w, cálido subhúmedo con lluvias de verano (57.1%) seguido por el clima cálido húmedo con lluvias abundantes de verano (41.25%). Durante los meses de mayo a octubre, la temperatura mínima promedio va desde los 18°C y hasta los 22.5°C, mientras que la temperatura máxima promedio oscila de los 27°C y hasta los 34.5°C, predominando los 33°C a 34.5°C. La precipitación pluviual en estos meses oscila entre los 1,700 milímetros hasta más de los 3,000 milímetros (INEGI, 2020; CEIEG, 2021).

En el periodo de noviembre a abril, la temperatura mínima promedio va de los 15°C hasta más de 19.5°C, predominando de 18°C a 19.5°C en el 95.64% de la región; y la máxima promedio va de los 27°C y hasta más de los 33°C. La precipitación pluvial durante este periodo va de los 75 mm a los 300 mm. La precipitación máxima mensual se produce generalmente en el mes de septiembre, cuando el flujo de humedad en tierra se ve reforzada por el paso ocasional de una tormenta tropical o huracán a lo largo de la costa (INEGI, 2020; CEIEG, 2021).

Vegetación

Los tipos de vegetación presentes en la región, de acuerdo con el INEGI (Serie III) son: Selva Mediana Subperennifolia, Selva Baja Caducifolia, Vegetación Hidrófila, Tular, Manglar, Popal y Vegetación de Dunas Costeras (Sistema de Información, Monitoreo y Evaluación para la Conservación (SIMEC), Comisión Nacional de Áreas Naturales Protegidas (CONANP), 2020), sin embargo, actualmente la mayoría de la cobertura vegetal y el aprovechamiento del suelo en el municipio de Acapetahua se distribuye de la siguiente manera: Pastizal cultivado (40.87%), Manglar (23.53%), Agricultura de temporal (21.65%), Agricultura de riego (6.36%), Tular (1.29%), Pastizal inducido (1.16%), Selva Baja Espinosa Caducifolia (secundaria) (0.78%), Selva Alta Perennifolia (secundaria) (0.75%) y Sin vegetación aparente (0.64%) (INEGI, 2020; CEIEG, 2021).

El sistema lagunar presenta la comunidad más extensa de manglares del estado de Chiapas, alcanzando normalmente los 30 m de altura (Díaz-Ruíz *et al.*, 2004; Gómez-Ortega, 2013). Algunas especies de la flora local que resaltan son el mangle rojo (*Rhizophora mangle*), mangle blanco (*Laguncularia racemosa*), mangle negro (*Avicennia*



germinans), mangle botoncillo (*Conocarpus erectus*), guano redondo (*Sabal mexicana*), guamucho (*Pithecellobium dulce*), *Cyperus sp.*, garaguata (*Bromelia pinguin*), chaca o palo mulato (*Bursera simaruba*) y el zapote de agua (*Pachira aquatica*) (SIMEC-CONANP, 2020).

Fauna

Especies representativas del Área Natural Protegida “La Encrucijada” incluyen: jaguar (*Panthera onca*), oso hormiguero (*Tamandua mexicana*), perico ala amarilla (*Brotogeris jugularis*), cocodrilo americano (*Crocodylus acutus*), caimán (*Caiman crocodilus*), iguana verde (*Iguana iguana*), cigüeña americana (*Mycteria americana*), perico frente naranja (*Aratinga canicularis*), armadillo nueve bandas (*Dasyus novemcinctus*), zorra gris (*Urocyon cinereoargenteus*), puercoespín (*Sphiggurus mexicanus*), boa constrictor (*Boa constrictor*), iguana negra (*Ctenosaura similis*), tortuga golfina (*Lepidochelys olivacea*), tortuga escorpión (*Kinosternum scorpioides*) (SIMEC, CONANP 2020). Además de *Polymesoda radiata* (la especie estudiada en este trabajo), otros moluscos de la región incluyen: *Acanthochitona avicula* (zona litoral), *Chiton albolineatus* (bajo rocas), *Ischnochiton muscarius*; y en cuanto a las especies de peces de la región, la Comisión Nacional Para el Uso y Conocimiento de la Biodiversidad (CONABIO, 2020) enlista: *Anableps dowi*, *Brachyrhaphis hartwegi*, *Cichlasoma macracanthum*, *C. trimaculatum*, *Gymnotus sp.*, *Lepisosteus tropicus*, *Poecilia butleri*, *Poeciliopsis fasciata*, *Rhamdia guatemalensis*, *R. parryi*.

Geología

La geología del lugar se caracteriza en su mayoría por depósitos de sedimentos aluviales (65.22%), palustres (20.62%) y lacustres (4.61%). La llanura costera está formada por materiales aluviales acarreados por las corrientes de la sierra. En menor medida, los tipos de roca que forman la geología del lugar son conglomerado (3.2%), granito (2.33%) y una formación ígnea intrusiva de granodiorita frente a la zona lacustre de los municipios de Huixtla y Villa Comaltitlán (INEGI, 2020; CEIEG, 2021).



Edafología

La porción inundable y lacustre de la llanura costera presenta suelos salinos con una elevada acumulación de sales solubles de calcio, sodio, magnesio y potasio (solonchak 24.89%), lo que los hace inaprovechables en la producción agropecuaria tradicional. En la llanura costera no inundable, los cambisoles (60.79%) se localizan en regiones planas de escasa pendiente y son suelos constituidos por materiales finos en estos depósitos aluviales. En parte de los municipios vecinos de Mazatán y Tapachula se encuentran suelos denominados feozem (0.62%), ricos en materia orgánica en su horizonte superficial, por lo que son oscuros pero poco profundos, casi siempre pedregosos y cubiertos por vegetación. Otros tipos de suelo de la región son gleysol (6.43%), arenosol (2.97%), fluvisol (1.51%), regosol (0.71%) y leptosol (0.61%) (INEGI, 2020; CEIEG, 2021).

Hidrografía

La región Soconusco se ubica en las regiones hidrológicas Costa de Chiapas y Grijalva – Usumacinta, en las cuencas hidrográficas río Huixtla, río Suchiate y otros. Los principales cuerpos de agua presentes en la región son las lagunas perennes: Panzacola, Estero Hueyate, El Campón, Teculapa, Mar Muerto, Los Cerritos y Chantuto (la más próxima al sitio arqueológico) así como la laguna intermitente Pampa El Cabildo (CEIEG, 2020).

Dentro de esta región destaca el sistema hidrológico de la Llanura Costera, el cual está constituido por los ríos Suchiate, Cahuacán, Texcuyuapan, Coatán, Cuilco, Huehuetán, Huixtla, entre otros. Estos ríos, en su mayoría son de longitudes cortas, no muy profundos y nacidos de la Sierra Madre de Chiapas. A medida que descienden de la sierra, se les agregan un buen número de afluentes. Debido a la incorporación de nuevos afluentes y a lo moderado de la pendiente, los ríos presentan un volumen de agua considerable y al entrar a la planicie costera se incrementa aún más la amplitud de su cauce. A medida que la planicie se acerca al mar, los ríos pierden velocidad y su cauce se amplía, formando meandros, muchos de los cuales cambian su deriva entre un año lluvioso y otro. En los últimos 8 km, los ríos se extienden sobre la planicie formando muchas áreas inundables, localmente denominadas “pampas”. Estos sitios constituyen pantanos de agua dulce de gran importancia en donde desaparecen los ríos en los humedales en la costa. Los ríos desembocan en el mar a través de dichos humedales en forma de esteros, lagunas,



barras y boca-barras (CEIEG, 2020) formando el sistema lagunar-estuarino Chantuto-Panzacola (Fig. 4).

3.2 Recolección de ejemplares

En marzo del 2016, se recolectaron a mano las muestras de conchas de *Polymesoda radiata* en la base de los “concheros” del Sitio Arqueológico Chantuto (Fig. 5) con coordenadas 15°15'16 "N, 92°53'29 "O. Las muestras fueron recolectadas por Pedro García, Javier Avendaño, Fanny López Jimenez y Francisco Sánchez Beristain.

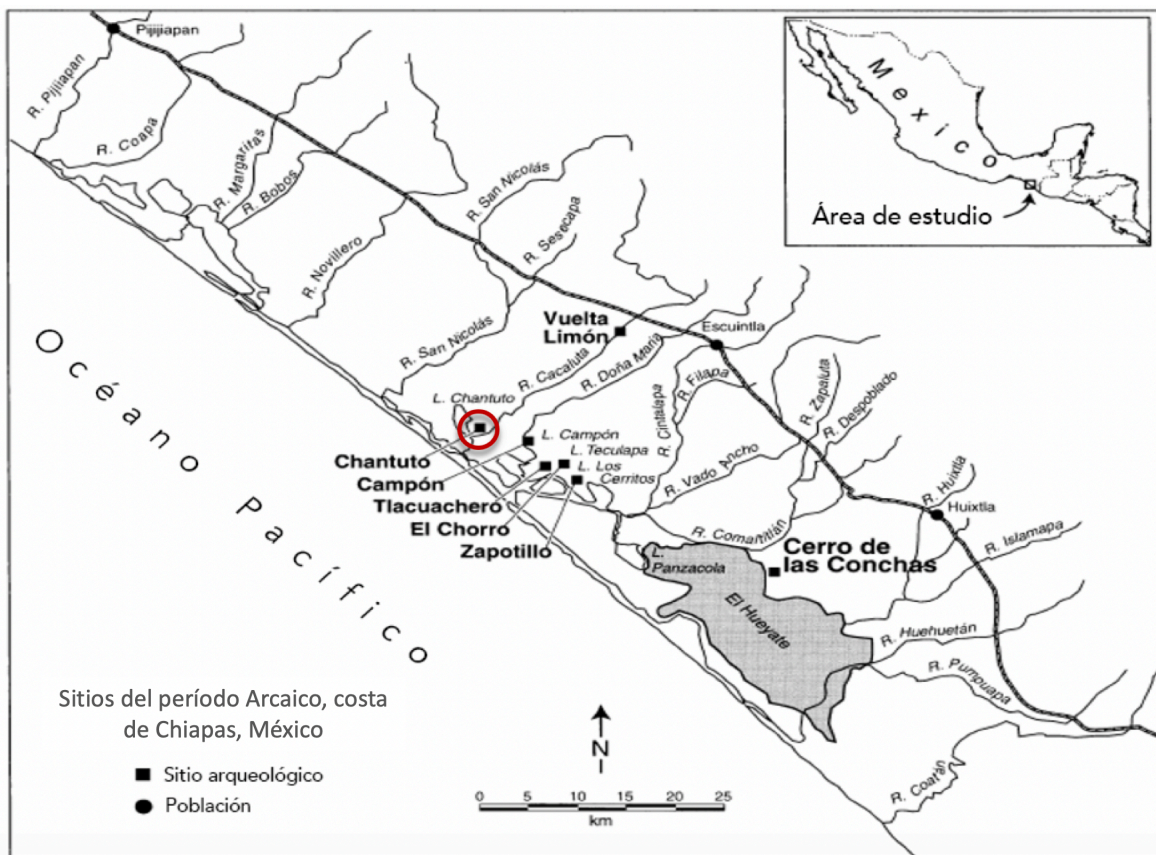


Figura 5. Mapa de la costa del Pacífico sur de Chiapas, México, que muestra la ubicación de los sitios del período Arcaico (Norgripiano), donde el sitio arqueológico de Chantuto está marcado con un círculo rojo. (Imagen modificada de Voorhies *et al.*, 2002).

3.3 Limpieza y encapsulado

Se seleccionaron las 10 muestras mejor conservadas para proceder al proceso de limpieza y encapsulado. Como el presente trabajo consiste en un análisis geoquímico, la limpieza tuvo que realizarse de forma exclusivamente mecánica para asegurar que las muestras no se contaminaran por detergentes o cualquier otra impureza producto de un reactivo químico. El proceso empleado para limpiar las conchas fue mediante ultrasonificación. Al aplicar energía sonora para agitar partículas o fibras discontinuas en un líquido en frecuencias ultrasónicas (> 20 kHz), se separaron los aglomerados de partículas e impurezas a través de cavitación, expansión e implosión de burbujas (Petersen, 2014; Chung, 2017). La sonicación se realizó en la sonda ultrasónica (sonicador) OEM VWR Scientific Products Aquasonic Model 150T, del taller de Ciencias de la Tierra de la Facultad de Ciencias, UNAM, con agua destilada como medio líquido. En la Figura 6a, se aprecian las 10 muestras de *Polymesoda radiata* después de la limpieza. Posterior a la limpieza se procedió al encapsulado de las muestras en la resina cristal Struers EpoFix Resin, dentro de un molde cilíndrico de una pulgada de diámetro. Esto con el fin de realizar un corte transversal que atravesase la concha justo por la mitad del umbo para obtener la exposición de la parte químicamente más pura del esqueleto del molusco (Fig. 6b, 6c).

3.4 Corte y preparación de láminas

Para esta etapa se siguió la metodología de Schöne *et al.* (2005): Se cortaron las cápsulas cilíndricas con una sierra de diamante húmeda de baja velocidad a aproximadamente 200-350 RPM, con la Sierra de Precisión Lineal Isomet 4000 del taller de Ciencias de la Tierra de la Facultad de Ciencias, UNAM (Fig. 6d). Se utilizó agua destilada en el pozo de agua de la sierra. Las conchas se seccionaron a lo largo del eje de crecimiento máximo para obtener la resolución de tiempo máxima, es decir, en dirección perpendicular a la dirección del crecimiento de las conchas (Fig. 6b). A continuación, se enjuagaron las secciones de concha con agua destilada y se secaron al aire. Una vez realizados los cortes, se obtuvieron secciones pulidas de 2 a 3 mm de espesor de un solo lado de la concha, lo que reveló una superficie transversal al plano dorso-ventral de los esqueletos carbonatados (Fig. 6c). Estas secciones fueron pulidas con abrasivos de mayor a menor calibre con el fin de preparar la muestra para la siguiente fase.



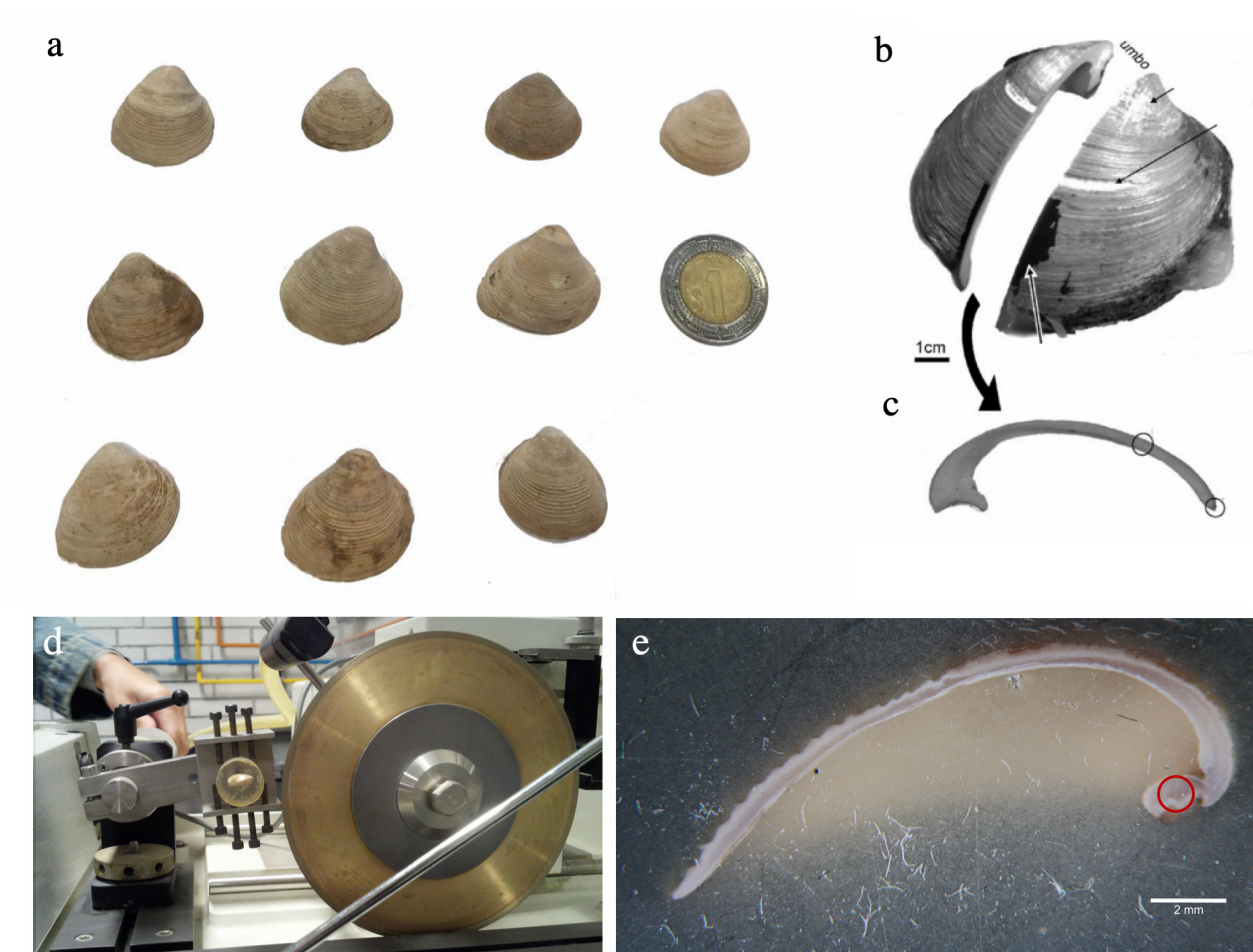


Figura 6. Preparación de muestras. **a)** Diez muestras de conchas subfósiles del molusco *Polymesoda radiata* después de la limpieza, antes de la encapsulación. La moneda mexicana de \$ 1 peso (21 mm de diámetro) se muestra como referencia de tamaño. **b)** Valva derecha de *Artica islandica*, modificada de Shöne *et al.*, (2005) donde se observa el corte a lo largo del eje de máximo crecimiento. **c)** Siguiendo su misma metodología se obtuvieron dos placas inmediatamente adyacentes (de dos a tres mm de espesor) de las valvas para los análisis de LA-ICP-MS. **d)** Isomet 4000. Se cortaron las cápsulas cilíndricas con una sierra de diamante húmeda a aproximadamente 200-350 RPM. **e)** Valva de *Polymesoda radiata* 3 donde se resalta con un círculo rojo la región de la medición puntual según el método de Kamber y Webb (2007) con el equipo LA-ICP-MS.

3.5 Análisis geoquímicos (LA-ICP-MS)

La espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente por ablación láser (LA-ICP-MS) permite el análisis múltiple de elementos mayores, menores y trazas con una alta resolución espacial en muestras sólidas de naturaleza biológica y geológica (Juárez-Aguilar *et al.*, 2019; Valdés-Vilchis *et al.*, 2021). Esta técnica se utilizó para obtener la composición cuantitativa de REE + Y en seis valvas de *Polymesoda radiata*.



Los análisis se llevaron a cabo en el Laboratorio de Estudios Isotópicos, Centro de Geociencias UNAM, utilizando la estación de trabajo de ablación láser Resonetics L-50 acoplada a un ICP-MS Thermo Icap-Q. El sistema de ablación láser está compuesto por un excimer COMPEX 220 ArF (23 ns FWHM, λ 193 nm) y una celda de ablación de dos volúmenes proporcionada por Laurin-Technic (Solari *et al.*, 2010). El láser se enmascaró para proyectar un haz circular de 33 μm de diámetro sobre la superficie de la muestra, con una fluencia de 3 J/cm^2 y una frecuencia de muestreo de 5 Hz, siguiendo la metodología descrita por Bernal *et al.*, (2016). Todos los resultados se obtuvieron utilizando SRM NIST 612 como estándar externo, agrupando el análisis de cada diez sitios de muestreo con un análisis de 30 s del estándar de vidrio. Esto corrigió cualquier desviación potencial debida a la acumulación de material en los conos de muestreo ICP. Se utilizó la compilación más reciente de composición elemental recomendada para SRM NIST 612 de Jochum *et al.*, (2011). Este enfoque ha demostrado estar libre de efectos de matriz y producir composiciones de elementos traza precisas (<10 % de sesgo; % RSD 4–5 %) (Bernal *et al.*, 2008).

Se utilizó el método puntual de Kamber y Webb (2007) para muestrear un punto en cada concha de *Polymesoda radiata*. Las muestras se tomaron en el umbo (Fig. 6e) y consistieron en al menos 2500 puntos de lectura (*Reading Points* “RP” por sus siglas en inglés), que correspondieron a ca. 20 min a una velocidad de 2.02 conteos por segundo (cps). Las concentraciones de cada muestra se pueden encontrar en la Tabla 2.

3.6 Procesamiento de datos

Las concentraciones obtenidas a partir del equipo LA-ICP-MS se normalizaron por dos vías, una externa (estándares de vidrio volcánico NIST) y una interna (^{40}Ca). Posteriormente, al tener la concentración elemental de Ca, se procedió a una tercera normalización para REE + Y vía PAAS (McLennan, 1989) a través de la cual se obtuvieron los patrones REE + Y, mismos que fueron interpretados a través del cálculo de las anomalías individuales para cada elemento según el método de Bau (1996), utilizando el software Microsoft Excel. A su vez, las proporciones de isótopos medidas se corrigieron adecuadamente para todos los sesgos instrumentales, incluido el fraccionamiento de masa.



IV

Resultados

Los resultados de las concentraciones de REE + Y presentes en las conchas de *Polymesoda radiata* se enlistan en la Tabla 2. El valor agregado de todas las concentraciones de REE (Σ REE), es en promedio 2.772 ppm, mientras que las concentraciones promedio de Y = 0.252 ppm. El valor agregado total de [REE + Y] = 3.024. Los valores promedio de [REE] y [Y] están normalizados al estándar PAAS.

Tabla 2. Concentraciones de REE + Y presentes en seis muestras de *Polymesoda radiata* (en ppm, filas superiores) y normalizadas a PAAS (filas inferiores) del Chantuto-Soconusco, Chiapas, México.

	¹³⁹ La	¹⁴⁰ Ce	¹⁴¹ Pr	¹⁴³ Nd	¹⁴⁷ Sm	¹⁵¹ Eu	¹⁵⁷ Gd	¹⁵⁹ Tb	¹⁶³ Dy	⁸⁹ Y	¹⁶⁵ Ho	¹⁶⁶ Er	¹⁶⁹ Tm	¹⁷² Yb	¹⁷⁵ Lu
PAAS (McLennan, 1989; ppm)	38.200	79.600	8.830	33.900	5.550	1.080	4.660	0.774	4.680	27.000	0.991	2.850	0.405	2.820	0.433
<i>Polymesoda1</i>	14.721	12.077	2.412	8.910	1.591	0.311	1.814	0.251	1.419	9.632	0.274	0.556	0.071	0.355	0.049
REE + Y _{SN} 1	0.385	0.152	0.273	0.263	0.287	0.288	0.389	0.325	0.303	0.357	0.276	0.195	0.176	0.126	0.113
<i>Polymesoda2</i>	12.176	7.799	2.156	7.966	1.422	0.278	1.492	0.225	1.269	7.134	0.245	0.497	0.064	0.317	0.039
REE + Y _{SN} 2	0.319	0.098	0.244	0.235	0.256	0.257	0.320	0.290	0.271	0.264	0.247	0.174	0.157	0.113	0.090
<i>Polymesoda3</i>	4.529	5.578	0.911	3.248	0.685	0.118	0.703	0.093	0.533	2.830	0.113	0.210	0.033	0.135	0.013
REE + Y _{SN} 3	0.119	0.070	0.103	0.096	0.123	0.110	0.151	0.121	0.114	0.105	0.114	0.074	0.082	0.048	0.029
<i>Polymesoda4</i>	5.942	6.032	1.186	4.279	0.902	0.156	0.926	0.123	0.702	3.642	0.149	0.277	0.044	0.178	0.017
REE + Y _{SN} 4	0.156	0.076	0.134	0.126	0.163	0.144	0.199	0.159	0.150	0.135	0.150	0.097	0.109	0.063	0.039
<i>Polymesoda5</i>	18.931	17.531	3.091	11.923	1.925	0.402	2.474	0.323	1.923	12.739	0.375	0.715	0.090	0.516	0.061
REE + Y _{SN} 5	0.496	0.220	0.350	0.352	0.347	0.372	0.531	0.417	0.411	0.472	0.378	0.251	0.222	0.183	0.142
<i>Polymesoda6</i>	8.908	8.563	1.326	5.768	0.929	0.191	1.138	0.150	0.933	4.829	0.175	0.353	0.044	0.273	0.029
REE + Y _{SN} 6	0.233	0.108	0.150	0.170	0.167	0.177	0.244	0.193	0.199	0.179	0.177	0.124	0.108	0.097	0.068
PROMEDIO	0.284	0.121	0.209	0.207	0.224	0.225	0.306	0.251	0.241	0.252	0.224	0.153	0.142	0.105	0.080

Los patrones REE + Y normalizados (sufijo “SN”; *Shale Normalized*, PAAS) se muestran en la Figura 7. Es posible distinguir gráficamente las anomalías positivas de La_{SN}, Gd_{SN} e Y_{SN} en prácticamente todas las muestras, así como la anomalía negativa de Ce_{SN}. Las anomalías de La_{SN} van de 1.006 (REE+Y_{SN}3) hasta 2.116 (REE+Y_{SN}6) (Tabla 3), según los cálculos arrojados por la fórmula de Bolhar *et al.*, (2004): $La_{SN} / La_{SN}^* = La_{SN} / (3Pr_{SN} - 2Nd_{SN})$. Las anomalías de Ce_{SN} dan valores de 0.348 (REE+Y_{SN}2) a 0.632 (REE+Y_{SN}3) siguiendo la fórmula de Bau y Dulski (1996): $Ce_{SN} / Ce_{SN}^* = Ce_{SN} / (0.5 La_{SN} + 0.5 Pr_{SN})$; y de 0.111 (REE+Y_{SN}3) a 0.348 (REE+Y_{SN}5) según la fórmula de Lawrence *et al.*, (2006): $Ce_{SN} / Ce_{SN}^* = [Ce_{SN}] / ([Pr]_{SN}^2 / [Nd]_{SN})$ (Tabla 3, Fig. 7). Dichos valores implican que existen verdaderas anomalías positivas de La_{SN} y negativas de Ce_{SN} en las muestras analizadas. Ambos métodos producen gráficas de discriminación similares, donde los valores de Pr_{SN}/Pr_{SN}* (Pr/Pr*) frente a Ce_{SN}/Ce_{SN}* (Ce/Ce*) se trazan para



identificar anomalías naturales de La_{SN} y Ce_{SN} . Se utilizan valores de Pr/Pr^* considerando que no existen anomalías de Pr en el entorno. Todos los valores graficados se pueden encontrar en el cuadrante “Anomalía positiva La/Anomalía negativa Ce” de la gráfica (Fig. 8).

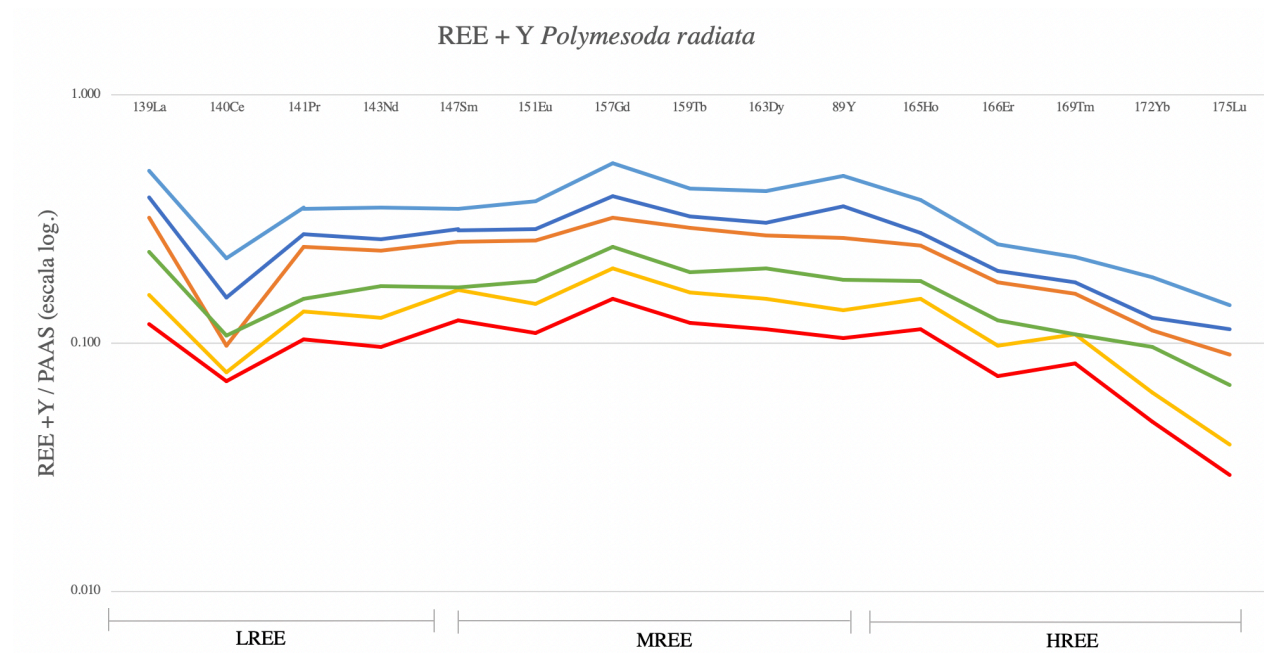


Figura 7. Patrones de distribución de REE + Y normalizados al estándar PAAS, de la región del umbo de las seis conchas de *Polymesoda radiata* de Chantuto-Soconusco (Chiapas, México). Se reflejan las anomalías positivas de La, Gd e Y, así como la anomalía negativa de Ce. Así mismo se observa un empobrecimiento de los HREE vs MREE y LREE.

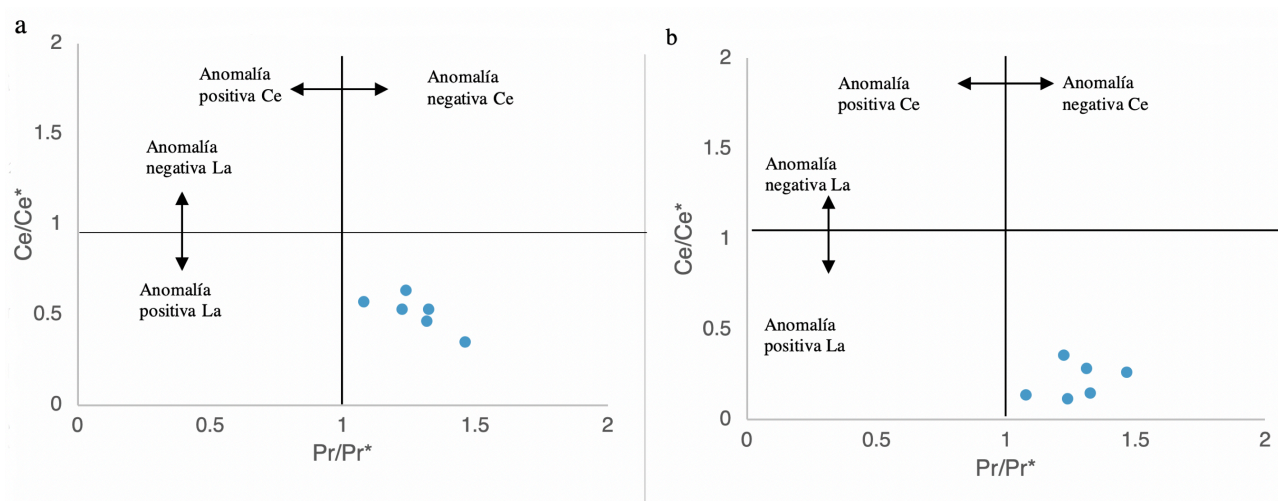


Figura 8. a) Gráfica de discriminación Ce/Ce^* vs Pr/Pr^* calculado según la fórmula de Bau y Dulski (1996). Todas las muestras caen en el cuadrante donde se pueden encontrar anomalías positivas de La y negativas de Ce, lo que corresponde a un ambiente oceánico con condiciones oxidantes. **b)** Misma gráfica, según la fórmula de Lawrence et al. (2006), mostrando resultados similares.



El patrón de distribución REE + Y_{SN} (Fig. 7) revela un ligero agotamiento de tierras raras pesadas (HREE) contra tierras raras ligeras y medias (LREE y MREE respectivamente) en todas las muestras. Para evaluar las proporciones de LREE y MREE en comparación con HREE se utilizaron las relaciones Pr_{SN}/Yb_{SN}, Nd_{SN}/Yb_{SN} y Dy_{SN}/Yb_{SN} (Nothdurft *et al.*, 2004; Reygadas-Langarica *et al.*, 2019). El valor medio de Pr_{SN}/Yb_{SN} fue de 2.014, mientras que el de Nd_{SN}/Yb_{SN} = 1.976. La relación promedio Dy_{SN}/Yb_{SN} fue de 2.312 (Tabla 3).

Tabla 3. Valores de anomalías de REE + Y_{SN} calculados según diferentes autores, así como relaciones REE_{SN} para todas las muestras. Datos empleados para elaborar las gráficas en este trabajo.

	La/La* Bolhar et al. 2003	Ce/Ce* Bau and Dulski 1996	Ce/Ce* Lawrence et al. 2006	Pr/Pr* Bau and Dulski 1996	Gd/Gd* Zhang et al. 2019	Pr _{SN} /Yb _{SN}	Nd _{SN} /Yb _{SN}	Dy _{SN} /Yb _{SN}	Y/Ho
REE + Y _{SN} 1	1.312	0.461	0.284	1.318	1.356	2.170	2.088	2.409	35.153
REE + Y _{SN} 2	1.213	0.348	0.254	1.467	1.247	2.170	2.088	2.409	29.124
REE + Y _{SN} 3	1.006	0.632	0.111	1.244	1.414	2.154	1.999	2.376	25.024
REE + Y _{SN} 4	1.034	0.523	0.143	1.330	1.414	2.128	1.999	2.376	24.443
REE + Y _{SN} 5	1.429	0.521	0.348	1.224	1.371	1.913	1.922	2.246	33.971
REE + Y _{SN} 6	2.116	0.561	0.133	1.081	1.301	1.551	1.758	2.058	27.594
Promedio	1.352	0.508	0.212	1.277	1.351	2.014	1.976	2.312	29.218

Los valores de la anomalía de Gd_{SN} se encuentran entre 1.247 (REE+Y_{SN}2) y 1.414 (REE+Y_{SN}3 y REE+Y_{SN}4) (Tabla 3); se calcularon según la metodología de Zhang *et al.*, (2019): $Gd_{SN}/Gd_{SN}^* = Gd_{SN}/(0.4 Nd_{SN} + 0.6 Dy_{SN})$. Dado que todos los resultados tienen valores >1 confirman también una verdadera anomalía positiva de Gd. La relación Y/Ho se encuentran entre 24.443 y 35.153, promedio= 29.218 (Tabla 3). Es preciso aclarar que los valores de la relación se obtuvieron a partir de las concentraciones absolutas en ppm (Tabla 3), y no con los valores normalizados ya que se pretende observar el fraccionamiento y remoción del Ho en la columna de agua y comprobar si está siendo afectado por el régimen de mezcla, la salinidad o algún otro factor hidrodinámico (Elderfield, 1990).



Discusión

5.1 Pendiente ($HREE_{SN}$ vs. $LREE_{SN}$ y $MREE_{SN}$)

Los patrones diagnósticos de REE + Y para el agua de mar pudieron identificarse después del proceso de normalización (Fig. 7), a través de las anomalías positivas de La_{SN} , Gd_{SN} e Y_{SN} reconocibles gráficamente, así como a través de una anomalía negativa de Ce_{SN} . El agotamiento de $LREE_{SN}$ y $MREE_{SN}$ contra $HREE_{SN}$ típico del patrón de agua de mar no es reconocible; por lo que, para evaluar el agotamiento de los elementos ligeros ($LREE_{SN}$) con respecto a los más pesados ($HREE_{SN}$) debido a la eliminación de partículas (Webb y Kamber 2000; Hohl *et al.*, 2015) se utilizaron las relaciones Pr_{SN}/Yb_{SN} y Nd_{SN}/Yb_{SN} (Nothdurft *et al.*, 2004; Reygadas-Langarica *et al.*, 2019). El valor medio de Pr_{SN}/Yb_{SN} fue de 2.014, mientras que el de $Nd_{SN}/Yb_{SN} = 1.975$. Además, la relación promedio Dy_{SN}/Yb_{SN} fue de 2.312, lo que muestra un ligero enriquecimiento de los elementos ligeros ($LREE_{SN}$) y medianos ($MREE_{SN}$) frente a los $HREE_{SN}$ (Tabla 2). Los valores >1 expresan una pendiente negativa, en virtud del empobrecimiento de $HREE_{SN}$ vs. $LREE_{SN}$ y $MREE_{SN}$ a lo largo de la serie.

Estos valores apuntan a un patrón de agua de mar en contacto con agua dulce, ya que el patrón típico de agua de mar muestra una pendiente positiva con un perfil suave y consistente con enriquecimientos progresivos en HREE por el aumento sistemático en la complejación de carbonato desde el REE más ligero al más pesado, resultado del llenado de la capa de electrones 4f a lo largo de la serie (Tostevin *et al.*, 2016; Reygadas-Largarica *et al.*, 2019; Valdés-Vilchis *et al.*, 2021). Los resultados arrojan en cambio un perfil plano o ligeramente convexo con empobrecimiento de los $HREE_{SN}$ frente a los $MREE_{SN}$ y $LREE_{SN}$ (Fig. 7, Tabla 3). Dicho patrón corresponde con lo reportado para aguas de río y estuario (Elderfield, 1990). Los REE disueltos forman complejos en los ríos que son sensibles a los principales iones y al pH. Bajo condiciones de alta concentración de cationes y pH, los coloides en los ríos disminuyen, lo que resulta en menos complejos REE en el agua. Por lo general, los HREE forman preferentemente complejos en solución de forma que se eliminan con menos facilidad del agua (Zhang *et al.*, 2019).



Las desviaciones de la pendiente correspondiente al patrón típico de agua de mar ocurren cuando un elemento en la serie tiene una propiedad química única que afecta su solubilidad (Tostevin *et al.*, 2016). Elderfield (1990) reportó que los procesos de fraccionamiento químico que afectan las concentraciones de REE + Y_{SN}, pueden explicarse por sus asociaciones con partículas coloidales, como por ejemplo en oxihidróxidos de Fe-Mn, materia orgánica y partículas de arcilla. Durante la mezcla estuarina se produce una eliminación extensiva de REE + Y y de Fe, lo que es indicativo de su naturaleza coloidal en los ríos. Por lo tanto, la concentración de REE + Y en un estuario puede considerarse como reflejo de una relación de mezcla entre depósitos coloidales (altas concentraciones de REE + Y) y disueltos (bajas concentraciones de REE + Y). Ríos con pequeñas cantidades de coloides (es decir, con bajas concentraciones de Fe y LREE_{SN}) tienen abundancias de REE + Y que se enriquecen significativamente en HREE_{SN}, similar al de las aguas oceánicas, es decir, se hayan disueltos más que en asociaciones coloidales que provocan su fraccionamiento. El empobrecimiento de HREE_{SN} registrado en este trabajo concuerda con un patrón típico de agua con presencia de coloides, materia orgánica o partículas de arcilla típicos de los estuarios (Elderfield, 1990).

5.2 Relación Y/Ho

Las relaciones Y/Ho se encuentran entre 24.442 y 35.153 (promedio= 29.218). La anomalía de Y (en relación a la masa Y/Ho), es mayor (40-80) en ambientes abiertos, y menor (33-40) en ambientes cercanos a la costa (Bau *et al.*, 1997; Tostevin *et al.*, 2016). Los resultados obtenidos muestran que valores más altos concuerdan con un patrón de distribución de agua marina cercana a la costa (Byrne y Lee, 1993; Bau, 1996), aunque los valores más bajos serían indicadores de afluencias terrígenas o dulceacuícolas, concordantes con un ambiente estuarino (Elderfield, 1990).

A pesar de ser geoquímicamente muy similares, el Y y el Ho muestran propiedades diferentes de complejación en los sistemas marinos. El Ho es más reactivo con partículas en suspensión que el Y, lo que da como resultado relaciones Y/Ho más altas en los ambientes marinos que en las rocas meteorizadas donde la relación es más baja (Bau *et al.*, 1997; Nozaki *et al.*, 1997; Planavsky *et al.* 1997). La diferencia en la reactividad del Y y el Ho con las partículas en suspensión, especialmente en óxidos metálicos, provoca una disminución en la relación Y/Ho del agua de mar en aguas subóxicas y anóxicas, impulsada por un aumento en el Ho en relación con el Y a medida que se disuelven las partículas



ricas en Mn-Fe (Bau *et al.*, 1997). La relación Y/Ho también varía con la salinidad, la solubilidad del fosfato, el fraccionamiento durante los procesos biológicos y la meteorización química (Liu y Byrne, 1997; Hill *et al.*, 2000). Nozaki *et al.*, (1997), identificó que los patrones de distribución de REE + Y obtenidos en muestras filtradas de agua de ríos cercanos al distrito de Tokio posiblemente se rijan por la abundancia de rocas sedimentarias en la zona de estudio. Como se trata de una región que geológicamente se caracteriza por sedimentos aluviales y las muestras analizadas son de edad precolombina, es difícil identificar las razones de fondo para esta proporción, dado que la composición química, a pesar de tratarse de un estuario, ha cambiado probablemente.

5.3 Anomalías de La_{SN} y Ce_{SN}

Se calcularon las anomalías de La_{SN} siguiendo el método de Bolhar *et al.*, (2004). Como el La tiene un solo vecino (Ce), su abundancia esperada es difícil de expresar dado que los valores de La y Ce son bastante variables debido a que el Ce en la mayoría de las muestras postarqueanas se agota (Bolhar *et al.*, 2004; Reygadas-Langarica *et al.*, 2019). Alternativamente, como sugieren Bau y Dulski (1996), la anomalía de La puede expresarse junto con la anomalía Ce. Este método, que grafica los valores de (Pr/Pr^*) , contra (Ce/Ce^*) (Fig. 8), es más útil, considerando que no hay anomalías (Pr/Pr^*) que ocurran naturalmente en el medio ambiente (Bau y Dulski, 1996; Reygadas-Langarica *et al.*, 2019).

Las anomalías positivas de La pueden atribuirse a la solubilidad y eliminación de La del agua de mar a través de la recolección en partículas de arcilla, materia orgánica y oxihidróxidos de Fe-Mn (Bolhar *et al.*, 2004; Lawrence *et al.*, 2006; Tostevin *et al.*, 2016; Reygadas-Langarica *et al.* 2019). Las anomalías negativas de Ce son un rasgo notable en el agua de mar moderna y surgen de la conversión de Ce (III) a Ce (IV). La última especie está oxidada y es mucho más insoluble que la primera. En aguas óxicas, el Ce (IV) es secuestrado preferentemente por oxihidróxidos de Fe y Mn. Estas anomalías son una evidencia de un ambiente óxico, que también es una firma típica del agua de mar, con un pH no alcalino y poca profundidad (Bau y Dulski, 1996; Reygadas-Langarica *et al.*, 2019; Valdés-Vilchis *et al.*, 2021).



5.4 Anomalías de Gd_{SN}

La relación Gd_{SN}/Gd_{SN}^* se utiliza para medir las anomalías de Gd. Un valor $Gd_{SN}/Gd_{SN}^* > 1$ indica una anomalía positiva, mientras que un valor $Gd_{SN}/Gd_{SN}^* < 1$ sugiere una anomalía negativa (Zhang *et al.*, 2019). Los valores de Gd_{SN}/Gd_{SN}^* obtenidos (1.247 a 1.414) corresponden a una anomalía positiva, firma típica de agua de mar (De Baar *et al.*, 1985; Reygadas-Langarica *et al.*, 2019; Zhang *et al.*, 2019).

Durante las últimas décadas, se ha documentado que los ríos, lagos y plantas de tratamiento de aguas residuales tienen distintas anomalías positivas de Gd. Altas anomalías positivas de Gd están presentes en áreas densamente pobladas, industriales y médicamente desarrolladas (Zhang *et al.*, 2019). La anomalía fue presentada por primera vez por Bau y Dulski (1996). Explican dicha anomalía como derivada del ácido gadopentético (Gd-DTPA) utilizado en imágenes de resonancia magnética en los hospitales. Diversos autores (Hatje *et al.*, 2016; Song *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2019) han evaluado las concentraciones presentes de Gd en ríos que fluyen en áreas metropolitanas como Seul, Korea del Sur, con más de 25 millones de personas, San Francisco, EUA y Guiyang, China con casi 4 millones de habitantes, encontrando que el Gd antropogénico representa más del 60% de todos los REE, a veces superando incluso el 90%.

Las concentraciones de Gd de este trabajo representan el 10.12% de todos los REE + Y, concordantes con una concentración de Gd geológica, natural y conocida, presente en cuerpos de agua no contaminados (Reygadas-Langarica *et al.*, 2019). La zona donde se tomaron las muestras (en el centro del umbo), se encuentra aislada de cualquier posible evento de disolución o contaminación. Lo anterior permite descartar el valor antrópico en las conchas analizadas, reflejo de su antigüedad y buena calidad de conservación.



VI

Conclusión

A partir del análisis geoquímico realizado en este estudio fue posible determinar anomalías y relaciones de elementos que indican algunas variables ambientales registradas en las conchas de bivalvos subfósiles del Norgripiano en el Chantuto-Soconusco. Todos los datos obtenidos mediante los patrones REE + Y_{SN} de las conchas de *Polymesoda radiata* indican que en ellas se conserva una señal original indicativa de agua de estuario.

Estos incluyen:

- Depleción de HREE frente a LREE y MREE (Pr_{SN}/Yb_{SN} , Nd_{SN}/Yb_{SN} y $Dy_{SN}/Yb_{SN} > 1$), indicador de los procesos de fraccionamiento químico que afectan las concentraciones de REE + Y por sus asociaciones con partículas coloidales como por ejemplo oxihidróxidos de Fe-Mn, materia orgánica y partículas de arcilla típicos de los estuarios.
- Relación Y/Ho entre 24.442 y 35.153, concordantes con un patrón de distribución de agua marina cercana a la costa con afluencias terrígenas o dulceacuícolas.
- Anomalías positivas de La_{SN} y Gd_{SN}, firmas típicas del agua de mar. Los valores de la anomalía de Gd_{SN} a su vez permiten descartar la contaminación antrópica.
- Anomalía negativa de Ce_{SN}, rasgo característico de un ambiente óxico.

Esto significa que, para el momento de la formación de las conchas analizadas en este trabajo, se podría inferir un ambiente similar a una zona de transición de aguas dulces y salobres, como el de un estuario moderno. Los sistemas estuarinos modernos son ecotonos dinámicos entre el límite continental y la zona marina (Gómez-Ortega, 2013). Se caracterizan por ser sitios de conjunción de dos flujos



hidrológicos que consisten en la descarga de agua continental y las intrusiones marinas (Kjerfve, 1994). Esto les confiere características ambientales muy específicas como una alta productividad primaria que a su vez sostiene una compleja red trófica, donde la eutrofización es común debido a los constantes aportes terrígenos asociados, al tratarse de sistemas someros ubicados al final de las cuencas de drenaje y con un alto tiempo de residencia (Kjerfve, 1994; Gómez-Ortega, 2013).

Los resultados presentados en este trabajo coinciden con dichas características. La firma geoquímica de REE + Y presente en las conchas de *Polymesoda radiata* refleja el aporte de terrígenos por el empobrecimiento de HREE; a su vez se encuentra presente la firma típica del agua marina costera en las anomalía de La, Gd y Ce; los valores de la relación Y/Ho, también son un reflejo de la conjunción entre un agua marina cercana a la costa y un aporte de sedimentos que secuestran el Ho y afectan la solubilidad, una baja salinidad, o un fraccionamiento provocado por los procesos biológicos.

De acuerdo con los resultados, las conchas analizadas de *Polymesoda radiata* se formaron en un ambiente acuático con condiciones oxidantes, presencia de coloides, materia orgánica y partículas de arcilla, reflejo de la afluencia del drenaje continental al mar en la zona de los concheros del Chantuto-Soconusco, Chiapas, México.

De los resultados obtenidos se desprende que:

- El bivalvo *P. radiata* es un proxy confiable de aguas salobres ya que se ha distribuido en el sistema lagunar Chantuto-Panzacola, cerca de la desembocadura de los ríos, en la zona de transición entre aguas marinas y dulces, así como en sistemas de lagunas poco profundas y aguas de baja salinidad desde hace al menos 7,500-5,500 años.
- Los Chantuto que construyeron los “concheros” se distribuían a lo largo de la costa del sureste del Pacífico mexicano cerca de las desembocaduras de los ríos en el mar, y es altamente factible suponer que la recolección de especies de bivalvos formaba parte de sus actividades y posiblemente de su dieta, como ha señalado Voorhies *et al.*, (2002).



- El Norgripiano en Mesoamérica se caracterizó por la existencia de sociedades de pescadores-recolectores que hicieron uso de ciertos recursos naturales disponibles en los estuarios.
- Este trabajo es el primer indicio paleoambiental utilizando elementos traza, de la cultura Chantuto, una cultura madre mesoamericana, de la que suponen el origen de las culturas Mokaya y Olmeca (Clark, 1994; Romero-Berny y Guichard-Romero, 2015) de gran importancia para México.
- La presente investigación puede ser una aportación desde la Biología y las Ciencias de la Tierra para abordar la relación sociedad-naturaleza y señalar la importancia del ambiente y los seres vivos como contexto que permite el establecimiento de la cultura.



VII

Agradecimientos

Agradezco enormemente a quienes hicieron este trabajo posible:

A la M. en C. Itzia Nieto del Museo de Paleontología de la Facultad de Ciencias de la UNAM por el procesamiento de muestras, al Dr. Carlos Ortega Obregón por procesamiento analítico, a la M. en C. Fanny López Jiménez por liderar la excursión de recolección en Chantuto; al M. en C. Manuel Javier Avendaño Gil, Tuxtla GTZ, Chis. Museo de Paleontología Eliseo Palacios Aguilera por apoyar en las labores de colecta, al Dr. Pedro García-Barrera del Museo de Paleontología, de la Facultad de Ciencias, UNAM, y por supuesto, a mi tutor, el Dr. Francisco Sánchez Beristain, Paco, por todo.

Agradezco también a mi comité de sinodales, el Dr. Miguel Ángel Torres, quien despertó en mí el amor por la paleontología, a la Dra. Ma. Martha Reguero Reza, la M. en C. Elia Lemus Santana y al M. En C. Edwin Aldrin Juárez Aguilar por tomarse el tiempo de leerme y sugerirme tan valiosas correcciones que dieron estructura y formalidad al trabajo escrito.

Muchas gracias a Alonso Varela Greenawalt por su ayuda en la edición de imágenes.

Agradezco a la Facultad de Ciencias por abrirme sus aulas y enseñarme sobre la ciencia de la vida a mano de maravillosos y maravillosas maestras. Agradezco también a mis amigos y amigas de la carrera, por las risas, pláticas y reuniones recurrentes en el Darwin.

Estoy profundamente agradecida con mis papás, a quienes dedico esta tesis, por ser los padres más amorosos del mundo y llenarme de asombro y orgullo con su ejemplo; a mi hermana agradezco estar siempre a mi lado, a mi hermano agradezco por su hermosa presencia. Agradezco a quienes me criaron y me formaron como persona.

Agradezco infinitamente a mis amigas de los scouts, a mi abuelita Raquel, a mis primas, a mis amigas de la prepa y a mi casa de Acopilco, donde por fin terminé.



VIII

Referencias

- Ballesta-Artero, I., Zhao, L., Milano, S., Mertz-Kraus, R., Schöne, B. R., van der Meer, J., & Witbaard, R. (2018). Environmental and biological factors influencing trace elemental and microstructural properties of *Arctica islandica* shells. *Science of the Total Environment*, 645, 913.
- 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(3), 323–333.
- Bau, M. & Dulski, P. (1996) Distribution of Yttrium and Rare-Earth Elements in the Penge and Kuruman Iron Formation, Transvaal Supergroup, South Africa. *Precambrian Research*, 79, 37-55.
- Bau, M., Dulski, P. & Möller, P. (1995). Yttrium and holmium in South Pacific seawater: vertical distribution and possible fractionation mechanisms. *Chemie der Erde*, 55(1), 1-15.
- Bau, M., Möller, P., & Dulski, P. (1997). Yttrium and lanthanides in eastern Mediterranean seawater and their fractionation during redox-cycling. *Marine Chemistry*, 56(1-2), 123–131.
- Bernal, J. P., Cruz, F. W., Stríkis, N. M., Wang, X., Deininger, M., Catunda, M.C.A., Ortega-Obregón, C., Cheng, H., Edwards, R.L. & Auler, A.S., (2016). High-resolution Holocene south American monsoon history recorded by a speleothem from Botuverá Cave, Brazil. *Earth and Planetary Science Letters*. 450, 186–196.
- Bernal, J. P., Solari, L., Gómez-Tuena, A., Pérez-Arvizu, O., Gabay, C., Miller, P., & Shelley, J.M.G. (2008). Preliminary results from a new ELA-ICPMS: U-Pb geochronology and elemental analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72 (12), 41–126.
- Bolhar, R., Kamber, B. S., Moorbath, S., Fedo, C. M. & Whitehouse, M. J. (2004). Characterisation of early Archaean chemical sediments by trace element signatures. *Earth and Planetary Science Letters*, 222(1), 43–60.
- Byrne, R. H., & Lee, J. H. (1993). Comparative yttrium and rare earth element chemistries in seawater. *Marine chemistry*, 44(2-4), 121-130.
- Carré, M., Bentaleb, I., Bruguier, O., Ordinola, E., Barrett, N. T., & Fontugne, M. (2006). Calcification rate influence on trace element concentrations in aragonitic bivalve shells: Evidences and mechanisms. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(19), 4906–4920.
- Chung, D. L. (2017). Cement-Matrix Composites. *Carbon Composites*, (2), 333-386.
- Clark, J. E. (1994). *The development of Early Formative rank societies in the Soconusco, Chiapas, Mexico*. (Tesis Doctoral), University of Michigan. United States of America. 590.



- Cohen, A. L. & McConnaughey T. A.(2003). Geochemical Perspectives on Coral Mineralization. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 54(1), 151–187.
- Cohen, K. M., Harper, D. A. T. & Gibbard, P. L. (2020). ICS International Chronostratigraphic Chart 2020/03. *International Commission on Stratigraphy, IUGS*. Recuperada el 15 de junio del 2020 de: www.stratigraphy.org
- Comisión Nacional Para el Uso y Conocimiento de la Biodiversidad. (2020). *Regionalización 32, Soconusco*. Recuperado el 25 de julio del 2022 de: http://www.conabio.gob.mx/conocimiento/regionalizacion/doctos/rhp_032.html
- Comité Estatal de Información Estadística y Geográfica de Chiapas (2021). Recuperado el 25 de julio del 2022 de: www.ceieg.chiapas.gob.mx/perfiles/Inicio
- Cotton, S. (2006). *Lanthanide and Actinide Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd. 263.
- De Baar H. J. W., Brewer P. G., & Bacon M. P. (1985). Anomalies in rare earth distributions in seawater: Gd and Tb*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49, 1961–1969.
- Díaz-Ruíz, S., Cano-Quiroga, E., Aguirre-León, A. & Ortega-Bernal, R. (2004). Diversidad, abundancia y conjuntos ictiofaunísticos del sistema lagunar-estuarino Chantuto- Panzacola, Chiapas, México. *Revista de Biología Tropical*, 52 (1), 187-199.
- Dubin, A. V. (2004). Geochemistry of Rare Earth Elements in the Ocean. *Lithology and Mineral Resources*, 39, 289–307.
- Elderfield, H. (1990). Tracers of ocean paleoproductivity and paleochemistry: An introduction. *Paleoceanography*, 5(5), 711-717.
- Elderfield, H., Upstill-Goddard, R., & Sholkovitz, E.R., (1990). The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 971–991.
- Elderfield, H., & Sholkovitz, E. T. (1987). Rare earth elements in the pore waters of reducing nearshore sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, 82(3-4), 280-288.
- Falini, G., Albeck, S., Weiner, S., & Addadi, L. (1996). Control of Aragonite or Calcite Polymorphism by Mollusk Shell Macromolecules. *Science*, 271(5245), 67–69.
- German, C. R., & Elderfield, H. (1990). Application of the Ce anomaly as a paleoredox indicator: The ground rules. *Paleoceanography*, 5(5), 823–833.
- Gillikin, D. P. (2005). *Geochemistry of marine bivalve shells: the potential for paleoenvironmental reconstruction*. (Tesis Doctoral). Vrije Universiteit Brussel. Brussel. Brussels, Belgium. 258.
- Gillikin, D. P., De Ridder, F., Ulens, H., Elskens, M., Keppens, E., Baeyens, W., & Dehairs, F. (2005). Assessing the reproducibility and reliability of estuarine bivalve shells (*Saxidomus giganteus*) for sea surface temperature reconstruction: Implications for paleoclimate studies. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 228(1-2), 70–85.
- Gómez-Ortega, R. (2013). *Ecología del Sistema Lagunar Chantuto-Panzacola, Chiapas, basada en la aplicación e interpretación de algunos índices tróficos, parámetros*



- físico-químicos y biológicos*. (Tesis de Maestría). Colegio de la Frontera Sur (ECOSUR), México. 71.
- Hatje, V., Bruland, K. W., & Flegal, A. R. (2016). Increases in anthropogenic gadolinium anomalies and rare earth element concentrations in San Francisco Bay over a 20 year record. *Environmental science & technology*, 50(8), 4159-4168.
- Henderson, P., Gluyas, J., Gun, G., Wall, F., Woolley, A., & Finaly, A. (2011). Rare Earth Elements: a briefing note by the Geological Society of London. *The Geological Society of London*. 1-13.
- Hill, I. G., Worden, R. H. & Meighan, I. G. (2000). Yttrium: The immobility-mobility transition during basaltic weathering. *Geology*, 28(10), 923–926.
- Hohl, S. V., Becker, H., Gamper, A., Jiang, S. Y., Wiechert, U., Yang, J. H., & Wei, H. Z., (2015). Secular changes in shallow-water ediacaran ocean: evidence from carbonates at xiaofenghe, three gorges area, yangtze platform, south China. *Precambrian Research*, 270, 50–79.
- Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática. (2020). Marco geoestadístico, Censo de Población y Vivienda 2020. México: INEGI. Recuperado el 25 de julio del 2022 de: www.inegi.org.mx/default.html.
- Juárez-Aguilar, E. A., Sánchez-Beristain, F., & Bernal, J. P. (2019). Determination of the temperature of precipitation of aragonite in shells of *Anadara brasiliiana* (Lamarck, 1819) from Playa Norte, Cazonos de Herrera (Holocene, Veracruz, Mexico) by means of trace element analysis. *Journal of South American Earth Sciences*, 91, 71-79.
- Jochum, K. P., Weis, U., Stoll, B., Kuzmin, D., Yang, Q., Raczek, I., Jacob, D. E., Stracke, A., Birbaum, K., Frick, D. A., Günther, D., &ENZWEILER, J., (2011). Determination of reference values for NIST SRM 610–617 glasses following ISO guidelines. *Geostandards and Geoanalytical Research*. 35(4), 397–429.
- Kamber, B. S., & Webb, G. E. (2007). Transition metal abundances in microbial carbonate: a pilot study based on in situ LA-ICP-MS analysis. *Geobiology*, 5(4), 375-389.
- Kennett, D. J., & Voorhies, B. (1996). Oxygen isotopic analysis of archaeological shells to detect seasonal use of wetlands on the southern Pacific coast of Mexico. *Journal of Archaeological Science*, 23(5), 689-704.
- Kjerfve, B. (1994). Coastal lagoons. *Elsevier oceanography series*. Elsevier. 60, 1-8.
- Lawrence, M. G., Greig, A., Collerson, K. D., & Kamber, B. S. (2006). Rare Earth Element and Yttrium Variability in South East Queensland Waterways. *Aquatic Geochemistry*, 12, 39–72.
- Lewis, D. E., & Cerrato R. M. (1997). Growth uncoupling and the relationship between shell growth and metabolism in the soft shell clam *Mya arenaria*. *Marine Ecology Progress Series*, 158, 177–189.
- Liu, X., & Byrne, R. H. (1997). Rare earth and yttrium phosphate solubilities in aqueous solution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(8), 1625-1633.



- McIntire, W. L. (1963). Trace element partition coefficients—a review of theory and applications to geology. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 27(12), 1209–1264.
- McLennan, S. M. (1989) Rare earth elements in sedimentary rocks; influence of provenance and sedimentary processes. In: *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements*. (eds. B.R. Lipin, and G.A. McKay), *Reviews in Mineralogy*, 21, 169–200.
- McLennan, S. M. (2001). Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2(4).
- Merschel, G., & Bau, M. (2015). Rare earth elements in the aragonitic shell of freshwater mussel *Corbicula fluminea* and the bioavailability of anthropogenic lanthanum, samarium and gadolinium in river water. *Science of the Total Environment*, 533, 91-101.
- Meyer, E. E., Quicksall, A. N., Landis, J. D., Link, P. K., & Bostick, B. C. (2012) Trace and rare earth elemental investigation of a Sturtian cap carbonate, Pocatello, Idaho: evidence for ocean redox conditions before and during carbonate deposition. *Precambrian Research*, 192, 89–106.
- Morrison, J. O., & Brand, U. (1986). Paleocene# 5. Geochemistry of recent marine invertebrates. *Geoscience Canada*, 13(4), 237-254.
- Morton, B. (1985). The reproductive strategy of the mangrove bivalve *Polymesoda (Geloina) erosa* (Bivalvia:Corbiculidae) in Hong Kong. *Malacological review*, 18(1-2), 83-89.
- Mouchi, V., Godbillot, C., Forest, V., Ulianov, A., Lartaud, F., de Rafélis, M., Emmanuel, L., & Verrecchia, E.P. (2020). Rare earth elements in oyster shells: provenance discrimination and potential vital effects. *Biogeosciences*, 17(8), 2205-2217.
- Mount, A. S. (2004). Hemocyte-Mediated Shell Mineralization in the Eastern Oyster. *Science*, 304(5668), 297–300.
- Nothdurft, L. D., Webb, G. E., & 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.
- Nozaki, Y., Zhang, J., & Amakawa, H. (1997). The fractionation between Y and Ho in the marine environment. *Earth and Planetary Science Letters*, 148(1-2), 329–340.
- Petersen, E. J. (2014). Ecotoxicological effects of carbon nanotubes: test methods and current research. In: Njuguna, J., y Pielichowski, K. (eds.). *Health and Environmental Safety of Nanomaterials*. Woodhead Publishing, 175-199.
- Planavsky, N., Bekker, A., Rouxel, O. J., Kamber, B., Hofmann, A., Knudsen, A., & Lyons, T. W. (2010) Rare Earth Element and yttrium compositions of Archaean and Paleoproterozoic Fe formations revisited: New perspectives on the significance and mechanisms of deposition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74, 6387–6405.



- Romero-Berny E.I., & Guichard-Romero, C. A. (2015). Antecedentes de un camino hacia la conservación. En: Velázquez-Velázquez, E., Romero-Berny, E.I. y Rivera-Velázquez, G. (Eds.) *Reserva de la Biósfera La Encrucijada, dos décadas de investigación para su conservación*. Universidad de Ciencias y Artes. 13-20.
- Reygadas-Langarica, Y., Sánchez-Beristain, F., Simon, K., Bernal, J. P., & Calvillo-Canadell, L. (2019). A preliminary report on the Rare Earth Element + Yttrium (REE+Y) analysis from the Tlayúa Quarry Konservat-Lagerstätte (Tlayúa Formation; Lower Cretaceous, Albian) of Tepexi de Rodríguez, Puebla, Mexico: Results from Zone 13. *Arabian Journal of Geosciences*, 12(16), 1-14.
- Rudnick, R. L., & Gao, S. (2003). Composition of the Continental Crust. *Treatise on Geochemistry*, 3, 1–64.
- Ruiz-Campos, E., Cabrera-Peña, J., Cruz, R. A., & Palacios, J. A. (1998). Crecimiento y ciclo reproductivo de *Polymesoda radiata* (Bivalvia:Corbiculidae) en Costa Rica. *Revista de Biología Tropical*, 46(3), 643-648. Recuperado el 23 de octubre del 2022 de: http://www.scielo.sa.cr/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0034-77441998000300017&lng=en&tlng=es.
- Schöne, B.R., Duncan, E., Fiebig, J., & Pfeiffer, M. (2005). Mutvei's solution: an ideal agent for resolving microgrowth structures of biogenic carbonates. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 228, 149 – 166.
- Schöne, B.R., Houk, S. D., Freyre Castro, A. D., Fiebig, J., Oschmann, W., Kroncke, I., & Gosseleck, F. (2005). Daily Growth Rates in Shells of *Arctica islandica*: Assessing Sub-seasonal Environmental Controls on a Long-lived Bivalve Mollusk. *Palaios*, 20(1), 78–92.
- Sistema de Información, Monitoreo y Evaluación para la Conservación, Comisión Nacional de Áreas Naturales Protegidas (CONANP). (2020). *La encrucijada*. Recuperado el 25 de julio del 2022 de: <https://simec.conanp.gob.mx/ficha.php?anp=163®=8>
- Solari, L. A., Gómez-Tuena, A., Bernal, J. P., Pérez-Arvizu, O., & Tanner, M. (2010). U-Pb zircon geochronology by an integrated LA-ICPMS microanalytical workstation: achievements in precision and accuracy. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 34(1), 5–18.
- Song, H., Shin, W. J., Ryu, J. S., Shin, H. S., Chung, H., & Lee, K. S. (2017) Anthropogenic rare earth elements and their spatial distributions in the Han River, South Korea. *Chemosphere.*, 172, 155–165.
- Taylor, S. R., & McLennan, S. M. (1988). The significance of the rare earths in geochemistry and cosmochemistry. *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*, 11, 485-578.
- Tostevin. R., Shields, G.A., Tarbuck, G.M., He, T., Clarkson, M.O., & Wood, R.A. (2016). Effective use of cerium anomalies as a redox proxy in carbonate-dominated marine settings. *Chemical Geology*, 438, 146–162.
- Valdés-Vilchis, S., Sánchez-Beristain, F., Bernal, J. P., & Juárez-Aguilar, E. A. (2021). Rare Earth Elements and Yttrium (REE+Y) patterns in recent *Anadara*



- brasiliana* shells from Playa Norte, Barra de Cazonés (Veracruz, Mexico): Evidence of anthropogenic contamination linked to river output? *Journal of South American Earth Sciences*, 110, 103368.
- Veizer, J. (1983). Geologic evolution of the Archean-early Proterozoic earth. En: *Earth's earliest biosphere: Its origin and evolution*. Princeton, 240-259.
- Voncken, J. H. L. (2016). *The Rare Earth Elements: An Introduction*. Delft, Springer. 127.
- Voorhies, B. (2004). *Coastal collectors in the Holocene. The Chantuto People of Southwest Mexico*. University Press of Florida. 364.
- Voorhies, B., Kennett, D.J., Jones, J.G., & Wake, T.A. (2002). A middle Archaic archaeological site on the west coast of Mexico. *Society for American Archaeology*, 13(2): 179-200.
- Webb, G. E., & Kamber, B. S. (2000). Rare earth elements in Holocene reefal microbialites: a new shallow seawater proxy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(9), 1557–1565.
- Wedepohl, K. H. (1995). The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(7), 1217–1232.
- White, W.M. (2000). *Geochemistry*. Wiley-Blackwell. 669 pp.
- White, W. M. (2013). *Geochemistry*. Wiley-Blackwell. 668 pp.
- Zhang, J., Wang, Z., Wu, Q., An, Y., Jia, H., & Shen, Y. (2019). Anthropogenic rare earth elements: gadolinium in a small catchment in Guizhou province, southwest China. *International Research Journal of Public and Environmental Health*, 16, 4052.
- Zhong, S., & Mucci, A. (1995). Partitioning of rare earth elements (REEs) between calcite and seawater solutions at 25°C and 1 atm, and high dissolved REE concentrations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(3), 443–453.

