



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

Posgrado en Ciencias de la Tierra

Centro de Geociencias

**ANÁLISIS LA-MC-ICP-MS DE LA PROPORCIÓN  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  EN ESMALTE DENTAL, APLICACIÓN A FÓSILES DE GONFOTERIOS**

**T E S I S**

Que para optar el grado de:

Maestro en Ciencias de la Tierra

PRESENTA

Julio César Chávez Ambriz

TUTOR

Dr. Juan Pablo Bernal Uruchurtu

COMITÉ EVALUADOR

Dr. Óscar Carranza Castañeda, CGEO, UNAM

Dr. Luigi Augusto Solari; CGEO, UNAM

Dr. Bodo Weber; CICESE, CONACYT

Dr. Peter Schaaf; Instituto de Geofísica, UNAM

Querétaro, México

Julio, 2022



Universidad Nacional  
Autónoma de México



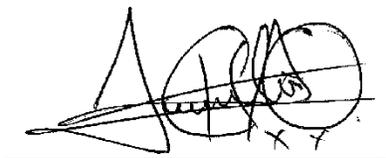
**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

“Declaro conocer el Código de Ética de la Universidad Nacional Autónoma de México, plasmado en la Legislación Universitaria. Con base en las definiciones de integridad y honestidad ahí especificadas, aseguro mediante mi firma al calce que el presente trabajo es original y enteramente de mi autoría. Todas las citas de, o referencias a la obra de otros autores aparecen debida y adecuadamente señaladas, así como acreditadas mediante los recursos editoriales convencionales”.

A handwritten signature in black ink, consisting of stylized, overlapping letters and loops, positioned above a horizontal line.

Julio César Chávez Ambriz

## AGRADECIMIENTOS

CONACYT (2019-000037-02NACF-21146) y al proyecto PAPIIT-DGAPA (IN108419) por las becas otorgadas para realización de mis estudios de maestría y posterior finalización de este proyecto.

Dr. Juan Pablo Bernal Uruchurtu, por fomentar mi aprendizaje y apoyarme hasta la finalización de este proyecto, así como por su asesoramiento en los aspectos analíticos a lo largo del proyecto.

Dr. Luigi Solari por su asesoramiento durante los semestres en los aspectos relacionados a los análisis químicos correspondientes a este proyecto; así como establecer límites necesarios para poder dar fin a esta tesis.

Dr. Óscar Carranza Castañeda por ser un guía en mi vida académica; además de haber aportado el material fósil (*Gomphotherium* y *Rhynchotherium*) y brindar el asesoramiento paleontológico necesario durante el proyecto.

Extiendo mis agradecimientos a los miembros del comité evaluador (Dres. Juan Pablo Bernal, Óscar Carranza, Luigi Solari, Peter Schaaf y Bodo Weber) por hacer los comentarios necesarios para la mejora de este manuscrito.

Expreso mis agradecimientos a todas y todos quienes me acompañaron y apoyaron hasta lograr concluir este proyecto (Ana L., Javier A., Rodrigo G., Eduardo V., Juan A., Ivone M.).

Especialmente gracias a mi familia (Silvia, Ángel y Luis A.) por todo su apoyo y las extensas horas de consejos y cariño.

Por último, agradezco al Dr. Adolfo Pacheco por compartir su conocimiento.

## AGRADECIMIENTOS TÉCNICOS

Dr. Carlos Ortega Obregón (LEI, CGEO-UNAM). Asesoramiento y manejo de los equipos LA-Q-ICP-MS para análisis multielemental y LA-MC-ICP-MS para el análisis isotópico de Sr, en bioapatitas.

Dr. Bodo Weber (CICESE). Disolución, separación Rb/Sr en columna y análisis elemental (Sr) e isotópico ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) de bioapatitas por TIMS.

Dr. Bence Paul (IOLITE) y C. Ashley Norris (GeoStar). Asesoramiento técnico en software.

Dr. Adolfo Kunio Yabuta Osorio y al MVZ. MPA. Héctor Basurto Camberos (CEIEPAA-UNAM) por su colaboración en la identificación y colecta de los ejemplares de asno (*E. asinus*) y vaca (*B. taurus* raza Limousin). M en A. Dania Uruchurtu Lohman e Ing. Rafael Antonio Reta Rodríguez, que proporcionaron la mandíbula de tiburón (*C. leucas*). De estos ejemplares se extrajeron los dientes para su uso como material de referencia en el análisis isotópico de Sr en esmalte por LA-MC-ICP-MS.

Dra. Ivet Gil-Chavarría, Dra. N. Sofía Huerta-Pacheco y Catalino, del departamento de Ciencia Forense de la UNAM, por su contribución en la captura de datos  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de la literatura, con los cuales se construyeron los mapas isotópicos de las regiones circundantes al material fósil.

M en CT. Liliana Corona Martínez (LEI, CGEO-UNAM). Disolución, separación Rb/Sr en columna y análisis MC-ICP-MS elemental (Rb) e isotópico ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) de bioapatitas; manejo del equipo LA-MC-ICP-MS para los análisis isotópicos de Sr en bioapatita.

Téc. Juan Tomás Vázquez Ramírez (Taller de Laminación, CGEO-UNAM). Asesoramiento y colaboración en el corte y montura de muestras dentales en lámina delgada para su análisis por ablación láser.

Téc. Manuel Albarrán Murillo (Taller de Molienda, CGEO-UNAM). Asesoramiento en la montura de muestras dentales en probeta para su análisis por ablación láser.

## ABREVIACIONES

ERD = esquema de reducción de datos

LA = del inglés, *laser ablation* = ablación láser.

MC-ICP-MS = del inglés, *multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry* = ablación láser acoplado a espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo y multicolector.

Q-ICP-MS = del inglés, *quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry* = ablación láser acoplado a espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo y cuadrupolo.

NALMA = del inglés, *North American Land Mammal Ages* = Edades Mamífero Terrestre de América del Norte

REE = del inglés, *rare earth elements* = elementos de tierras raras. Corresponden al Y, Sc y los lantánidos (La-Lu). De particular interés en esta Tesis son Er, Yb e Y

SEE = superficie externa del esmalte

TIMS = del inglés, *thermal ionization mass spectrometry* = espectrometría de masas de ionización térmica

UED = unión esmalte-dentina

## RESUMEN

El microanálisis *in situ* por LA-MC-ICP-MS de la proporción  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  fijada en la bioapatita que compone el esmalte dental de los mamíferos es útil para obtener información sobre sus hábitos de desplazamiento (p. ej. rutas de migración, rangos de alimentación), en periodos de tiempo cortos y largos. Sin embargo, las metodologías para la corrección de datos (interferencias isobáricas y fraccionamiento elemental e isotópico instrumentalmente inducido) y optimización del instrumento, son poco detalladas o no pueden ser reproducibles en configuraciones instrumentales distintas a las ya reportadas en la literatura, lo que dificulta su aplicación directa. Adicionalmente, no hay materiales de referencia comerciales adecuados (misma matriz, abundante y homogéneo en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) para este tipo de análisis, lo que hace necesario caracterizar materiales naturales para su uso interno (*in-house*) como material de referencia con matriz igual o similar al analito (*matrix-matched reference material*).

En esta Tesis se desarrolló una metodología de análisis LA-MC-ICP-MS para determinar  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en esmalte dental (reciente y fosil), utilizando dientes de animales actuales (tiburón, asno y vaca) como material referencia; los datos obtenidos presentaron una exactitud  $\Delta(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{LA-referencia}}$  entre 3 y 127 ppm, con precisiones en los análisis individuales (2SE) alrededor de  $\pm 40$  ppm. La metodología implementada se utilizó para analizar el esmalte de gonfoteridos [fósiles] colectados en diferentes localidades dentro de México: *Gomphotherium* (Zacatecas; ~6 Ma), y *Rhynchotherium* (Baja California Sur y Michoacán; ~3.5 Ma). Previo a los análisis isotópicos -en los fósiles- se evaluó la extensión de la diagénesis por LA-Q-ICP-MS, a partir de la distribución de U en el esmalte de las muestras, con ello se pudieron seleccionar las zonas menos afectadas sobre las que se hicieron los análisis isotópicos de Sr.

Los resultados de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  obtenidos para los gonfoteridos sugieren que *Rhynchotherium* presentaba desplazamientos entre localidades cercanas en periodos cortos de tiempo y desplazamientos estacionales en periodos largos de tiempo, estos últimos probablemente ligados a movimientos migratorios en búsqueda de alimento; por su parte, *Gomphotherium* únicamente mostró variaciones a corto plazo que sugieren que este gonfoterio no tenía necesidad de migrar en búsqueda de alimento. La metodología implementada en esta Tesis está descrita de manera que pueda ser reproducible para futuros estudios sobre migración y uso del hábitat, lo que permitirá entender de forma más concreta los procesos biogeográficos de animales del presente y pasado, incluso si se cuenta con poco material.

## ABSTRACT

LA-MC-ICP-MS *in situ* microanalysis of the  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratio fixed in mammal enamel bioapatite is used to acquire information about their habitat use and ranging patterns (e.g., migration routes, ranges feeding), at short- and long-term. However, the methodologies for data correction (isobaric interferences and instrumentally induced elemental and isotope fractionation) and instrumental optimization aren't detailed or reproducible in instrumental configurations other than those reported, which makes their direct application difficult. Additionally, there are no commercially produced reference materials (same matrix, abundant and homogeneous in its  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratio) adequate for this type of analysis, which requires the characterization of natural materials to be used as in-house matrix-matched reference material.

In this Thesis, a LA-MC-ICP-MS methodology was developed to analyze  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  in dental enamel (recent and fossil) using teeth from extant animals (shark, donkey, and cattle) as reference material; the data obtained presented an accuracy  $\Delta(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{LA-reference}}$  between 3 and 127 ppm, with uncertainties (2SE) around  $\pm 40$  ppm. The implemented methodology was used to analyze the fossilized enamel of gomphotherids collected in different localities within Mexico: *Gomphotherium* (Zacatecas; ~6 Ma), and *Rhynchotherium* (Baja California Sur and Michoacán; ~3.5 Ma). Prior to the isotopic analysis -in the fossils- the extension of the diagenesis was evaluated using the distribution of U as a proxy, analyzed by LA-Q-ICP-MS, to select the less affected areas on which the isotopic analyses of Sr were performed.

The  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  obtained for the gomphotherids suggest that *Rhynchotherium* presented short-period movements between nearby localities and seasonal long-period movements, the last probably linked to migratory movements in different geological landscapes. For its part, *Gomphotherium* only showed short-term variations suggesting that this gomphothere didn't have to migrate in search of food. The methodology implemented in this Thesis is described in such a way that it can be reproduced for future studies on migration and habitat use, which will allow a more concrete understanding of the biogeographic processes of animals of the present and past, even if the studied material is scarce.

## CONTENIDO

|   |     |
|---|-----|
| <b>ABREVIACIONES</b> .....  | I   |
| <b>RESUMEN</b> .....  | II  |
| <b>ABSTRACT</b> .....   | III |
| <b>CONTENIDO</b> .....  | IV  |
| <b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....  | 1   |
| <b>1.1. OBJETIVOS</b> .....   | 5   |
| <b>1.2. HIPÓTESIS</b> .....   | 6   |
| <b>2. ANTECEDENTES</b> .....  | 7   |
| <b>2.1. COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA Y DESARROLLO DENTAL EN MAMÍFEROS</b> .....                              | 7   |
| 2.1.1. Bioapatita .....   | 7   |
| 2.1.2. Tejidos dentales en mamíferos .....  | 8   |
| 2.1.3. Desarrollo del esmalte en mamíferos.....   | 11  |
| 2.1.4. Estructuras incrementales en el esmalte.....   | 13  |
| <b>2.2. <math>^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}</math> EN ESMALTE</b> .....                                 | 15  |
| 2.2.1. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ geodisponible .....  | 15  |
| 2.2.2. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ biodisponible.....   | 17  |
| 2.2.3. Alteración diagenética de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en esmalte.....                        | 20  |
| <b>2.3. ANÁLISIS LA-MC-ICP-MS DE <math>^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}</math> EN ESMALTE DENTAL</b> ..... | 23  |
| 2.3.1. Interferencias isobáricas en LA-MC-ICP-MS y su corrección .....                                  | 24  |
| 1) Kriptón (Kr) .....   | 24  |
| 2) REE <sup>2+</sup> .....  | 27  |
| 3) Dímeros (CaCa), arguros (CaAr) y fosfatos (CaPO) de calcio.....                                      | 29  |
| 4) Rubidio (Rb) .....   | 30  |
| <b>3. METODOLOGÍA</b> .....   | 33  |
| 3.1.1. Obtención del material.....  | 34  |
| 3.1.2. Preparación del material.....  | 40  |
| <b>3.2. MÉTODOS INSTRUMENTALES</b> .....  | 44  |
| 3.2.1. LA-Q-ICP-MS .....  | 44  |
| 1) Tratamiento de los datos LA-Q-ICP-MS .....   | 46  |

|  |            |
|--|------------|
| 1a) Corrección de la proporción molar Rb/Sr.....   | 47         |
| 3.2.2. LA-MC-ICP-MS .....  | 48         |
| 1) Tratamiento de los datos LA-MC-ICP-MS .....   | 50         |
| 1a) Monitoreo de REE <sup>2+</sup> .....   | 51         |
| 1b) Corrección del Kr <sup>+</sup> .....   | 51         |
| 1c) Corrección del Rb .....  | 51         |
| 3.2.3. Métodos de análisis por solución.....   | 54         |
| <b>4. DESARROLLO DE LA METODOLOGÍA PARA EL ANÁLISIS DE <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr EN ESMALTE DENTAL POR LA-MC-ICP-MS.....</b> | <b>56</b>  |
| <b>4.1. RESULTADOS .....</b>   | <b>57</b>  |
| 4.1.1. Distribución elemental e isotópica del material de referencia con matriz de bioapatita .....                                | 58         |
| Carcharhinus C-VER.....  | 58         |
| Equus E-TQS .....  | 69         |
| Bos B-TQS.....   | 75         |
| Bos B-COL.....   | 82         |
| 4.1.2. Efecto de los parámetros instrumentales en los análisis isotópicos de Sr por LA-MC-ICP-MS .....                             | 82         |
| 4.1.3. Validación de la metodología.....   | 90         |
| <b>4.2. DISCUSIÓN.....</b>   | <b>105</b> |
| 4.2.1. Bioapatitas como material de referencia en los análisis LA-MC-ICP-MS....  | 105        |
| 4.2.2. Efecto de los parámetros instrumentales en la exactitud de los análisis LA-MC-ICP-MS .....                                  | 111        |
| 4.2.3. Exactitud de <sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr obtenida por LA-MC-ICP-MS en bioapatita .....                               | 112        |
| <b>4.3. CONCLUSIONES.....</b>  | <b>113</b> |
| <b>5. ANÁLISIS ISOTÓPICO DE Sr POR LA-MC-ICP-MS EN ESMALTE DENTAL DE GONFOTERIOS.....</b>  | <b>115</b> |
| <b>5.1. INTRODUCCIÓN.....</b>  | <b>115</b> |
| <b>5.2. ANTECEDENTES .....</b>   | <b>118</b> |
| <b>5.3. MATERIAL ESTUDIADO .....</b>   | <b>120</b> |
| 5.2.1. Tratamiento para ablación láser.....  | 121        |
| <b>5.3. RESULTADOS .....</b>   | <b>125</b> |
| 5.3.1. Evaluación de la diagénesis .....   | 125        |

|   |            |
|---|------------|
| 5.3.2. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en el esmalte de los gonfoterios.....  | 126        |
| <b>5.4. DISCUSIÓN.....</b>  | <b>136</b> |
| 5.4.1. Alteración diagenética .....   | 136        |
| 5.4.2. Migración y uso del hábitat de Gomphotherium y Rhynchotherium.....   | 137        |
| <b>5.5. CONCLUSIONES.....</b>   | <b>141</b> |
| <b>6. REFERENCIAS .....</b>   | <b>144</b> |
| Apéndice A: Algoritmo para el cálculo de Rb/Sr en el ERD Trace elements de lolite v3<br>156                               |            |
| Apéndice B: Análisis LA-Q-ICP-MS de Rb, Sr y Rb/Sr en material dental reciente (C-<br>VER, E-TQS y B-TQS) .....           | 157        |
| Apéndice C: Análisis isotópicos del material dental reciente (C-VER, E-TQS, B-TQS y<br>B-COL) 161                         |            |
| Apéndice D: Evaluación de parámetros instrumentales en dentina de tiburón .....   | 163        |
| Apéndice E: Análisis LA-MC-ICP-MS de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en bioapatitas, validación de la<br>metodología..... | 165        |
| Apéndice F: Ilustración de molar de <i>Rhynchotherium edensis</i> .....   | 167        |
| Apéndice G: Análisis de marcadores de alteración diagenética (U, Th, Zn e Y) en<br>muestras de gonfoterios.....           | 168        |
| Apéndice H: Análisis LA-MC-ICP-MS en esmalte de gonfoterios .....   | 171        |
| Apéndice I: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ reportados para México .....  | 172        |

## 1. INTRODUCCIÓN

Los gonfoterios son proboscídeos (orden Proboscidea) que pertenecen a la familia Gomphoteriidae, un grupo de mamíferos que llegaron a Norteamérica desde Eurasia hace ~16 Ma y se extendieron rápidamente a través de Norteamérica (Lucas y Alvarado, 2010). Se han descubierto restos de *Gomphotherium* del Mioceno, desde el este de Canadá hasta Oaxaca (Lucas, 2013), además, en localidades dentro del Triángulo Norte de Centroamérica y norte de Costa Rica (Lucas y Alvarado, 2010).

A pesar de que Norteamérica (incluyendo México) fue una región importante para la dispersión y diversificación de los gonfoterios del género *Gomphotherium* y *Rhynchotherium* (Carranza-Castañeda, 2018, 2019), el material diagnóstico [cráneos, mandíbulas inferior y/o colmillos (Lucas y Alvarado, 2010)] que se ha encontrado dentro de México es escaso y disperso, y, hasta el momento, los estudios relacionados a estos mamíferos están sujetos únicamente a descripciones paleontológicas y estratigráficas. Para estudiar los procesos biogeográficos que permitieron el desarrollo de estos mamíferos dentro de México, se puede utilizar la proporción  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  fijada en el esmalte dental (bioapatita); este marcador está relacionado con el desplazamiento que tiene un individuo sobre diferentes unidades geológicas (p. ej., Hegg *et al.*, 2013; Glykou *et al.*, 2018; Esker *et al.*, 2019). En esta Tesis se estableció una metodología que se utilizó para analizar  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en el esmalte de tres gonfoterios colectados en cuencas ubicadas en diferentes estados dentro México.

El Sr es un elemento químico que consta de cuatro isótopos estables:  $^{84}\text{Sr}$ ,  $^{86}\text{Sr}$ ,  $^{87}\text{Sr}$  y  $^{88}\text{Sr}$ . Parte del  $^{87}\text{Sr}$  que se encuentra disponible en la naturaleza proviene del decaimiento  $\beta^-$  del  $^{87}\text{Rb}$ , de manera que  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  depende de la composición química y edad de una roca, por lo que se distribuye de forma heterogénea sobre la

corteza terrestre, así puede ser utilizada como marcador de procedencia. A partir del intemperismo de las rocas, el Sr (y por lo tanto  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) pasa a formar parte de los suelos y cuerpos de agua, de donde se distribuye hacia las cadenas tróficas a partir de los productores primarios, lo que da lugar a la formación de dominios geográficos de Sr biodisponible (Hajj et al., 2017; Bataille et al., 2018) con firmas isotópicas de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  específicas y aproximadamente homogéneas en toda la extensión de un mismo afloramiento geológico (*intra* sitio), incluso si este afloramiento se encuentra separado geográficamente (*inter* sitio) (Hartman y Richards, 2014). Hartman y Richards (2014), en un estudio sobre las fuentes de variabilidad en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  biodisponible, concluyeron que  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  es uniforme en plantas que se desarrollaron en diferentes ubicaciones *intra*-sitio; los resultados que obtuvieron mostraron un CV *intra*-sitio para  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de  $\sim 0.233\text{‰}$  para plantas no leñosas y  $\sim 0.383\text{‰}$  para plantas leñosas. A nivel *inter*-sitio, considerando la desviación obtenida para el promedio de las ubicaciones muestreadas de un mismo afloramiento obtuvieron diferencias (‰) entre pares de ubicaciones [(diferencia/promedio) \* 1000‰] de  $\sim 0.470\text{‰}$  para plantas no leñosas y  $\sim 0.351\text{‰}$  para leñosas. Entre diferentes unidades geológicas de suelo tipo *terra rosa* de  $0.668\text{‰}$  y entre  $1.38\text{‰}$ - $3.71\text{‰}$  entre *terra rosa* contra suelos basálticos.

La técnica LA-MC-ICP-MS se utiliza para analizar isótopos de Sr en esmalte dental de animales actuales, arqueológicos o fósiles, de forma confiable y con una alta resolución espacial ( $\sim 100\ \mu\text{m}$ ). Sin embargo, esta metodología presenta diversas dificultades que limitan su implementación, como: los errores causados por las interferencias isobáricas sobre los isótopos de Sr ( $\text{Kr}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{REE}^{2+}$ ,  $\text{CaCa}^+$ ,  $\text{CaAr}^+$ ,  $\text{CaPO}^+$ ) y el fraccionamiento elemental y másico instrumentalmente inducido del Rb y el Sr; de manera que requiere de un estudio cuidadoso de validación previo al establecimiento de una metodología de análisis.

Diversas metodologías se han propuesto para corregir los datos  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  obtenidos por LA-MC-ICP-MS (Vroon *et al.*, 2008 y referencias en el mismo); sin embargo, los métodos de corrección son vagos o no reproducibles en configuraciones instrumentales distintas lo que dificulta su aplicación directa. En otras ocasiones la exactitud necesaria para que los análisis sean confiables no se ha podido alcanzar, dejando en duda la aplicabilidad de esta técnica para los análisis isotópicos de Sr en esmalte. Esta inexactitud generalmente se atribuye a la presencia de iones moleculares formados por el Ca [i. e.,  $\text{Ca}(\text{Ca},\text{Ar},\text{PO})^+$ ] (p. ej., Horstwood *et al.*, 2008; Lewis *et al.*, 2014; Weber *et al.*, 2017). Sin embargo, diversos autores han demostrado que los efectos de estas interferencias son mínimos y su corrección no produce mejoras significativas en la exactitud de los datos  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  obtenidos por LA; p. ej., en soluciones dopadas con Ca, Paton *et al.* (2007) demostraron que los iones moleculares formados con el Ca (monitoreados en  $m/z^+ 84$ ) producen un incremento de  $\sim 0.00024\%$  en los datos  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ; de forma similar Ramos *et al.* (2004), en soluciones dopadas con Ca (Ca/Sr entre 50-550) no encontraron cambios significativos en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  analizada por MC-ICP-MS entre las diferentes muestras (2SD = 0.00004; n = 45), lo que implica que los iones moleculares formados por el Ca no tienen un efecto deletéreo sobre los datos  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ .

Esta inexactitud de los datos  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  obtenidos por LA también se ha atribuido a la diferencia entre el fraccionamiento Rb/Sr instrumentalmente inducido, aunque Yim *et al.* (2021) recientemente mostraron que los efectos de este fraccionamiento, en materiales con baja proporción Rb/Sr (como bioapatita o plagioclasas) se puede corregir por *bracketing* con materiales de referencia de matriz similar a los analitos, obteniendo así resultados congruentes con los obtenidos por solución. En este sentido, Ramos *et al.* (2004) aseguran que los análisis LA en materiales con Rb/Sr < 0.002 producen resultados confiables.

La metodología para análisis isotópico de Sr en esmalte por la técnica LA-MC-ICP-MS implementada en esta Tesis permitió obtener resultados precisos (2SE alrededor de  $\pm 40$  ppm) y exactos [ $\Delta(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})$  entre +3 y +127 ppm]. Para lograrlo, se caracterizaron elemental e isotópicamente materiales dentales de animales modernos (tiburón, asno y vaca) y se evaluó su homogeneidad *inter-* e *intra-*diente para utilizarlos como material de referencia. Además, se estudió el efecto de diferentes parámetros analíticos (flujo de  $\text{N}_2$ , posición de la antorcha y radiofrecuencia) en la precisión y exactitud de los datos  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , con el fin de entender cómo afecta el fraccionamiento Rb/Sr en la exactitud de los datos analizando dentina de tiburón (bajo Rb/Sr,  $\sim 0.0003$ ).

La metodología implementada se utilizó para analizar  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en esmalte de gonfoterios (*Gomphotherium* y *Rhynchotherium*) originarios de México. En estas muestras se estudió la alteración diagenética a partir de marcadores de alteración de la firma isotópica de Sr biogénica (Zn, U, Th e Y), lo que ayudó (en particular la distribución de U) a definir las regiones más adecuadas para el análisis isotópico de Sr por LA-MC-ICP-MS (Willmes et al., 2016).

Las ecuaciones utilizadas para la corrección de datos se encuentran bien documentadas y deberían de ser reproducibles para otros laboratorios que quieran implementar esta metodología, además, los materiales de referencia quedaron a disposición del Laboratorio de Estudios Isotópicos (UNAM-CGEO; Juriquilla, Querétaro) y podrán ser utilizados para futuras investigaciones isotópicas en material dental. En general, la metodología aquí propuesta proporciona una plataforma que puede complementar los estudios paleontológicos sobre mamíferos extintos, permitiendo llegar a conclusiones más adecuadas sobre los procesos biogeográficos de estos.

## 1.1. OBJETIVOS

### Objetivo general

A partir de la proporción  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en esmalte dental de gonfoterios reconstruir los desplazamientos espacio-temporales (*i.e.*, patrones de desplazamiento o migración a través de un periodo de tiempo en la vida del animal), en los diferentes ejemplares estudiados.

### Objetivos particulares

1. Evaluar la capacidad que tienen los materiales naturales (dentina y esmalte) para utilizarse como materiales de referencia en los análisis isotópicos de Sr por LA-MC-ICP-MS en bioapatita.
2. Estudiar los efectos que tienen los parámetros analíticos en la exactitud de los datos  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  obtenidos por LA-MC-ICP-MS en bioapatita.
3. Desarrollar y validar una metodología que permita analizar  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  por LA-MC-ICP-MS de forma precisa y exacta en esmalte dental (reciente o fósil).
4. Estimar la extensión de las alteraciones diagenéticas en material dental fósil a partir de distintos marcadores químicos.
5. Medir  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  por LA-MC-ICP-MS en esmalte de gonfoterios e inferir sus hábitos migratorios y de uso del hábitat.

## 1.2. HIPÓTESIS

La proporción  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  biogénica (fijada durante la vida del animal) en esmalte dental (reciente y fósil) se puede conocer de forma exacta y con una alta resolución espacial empleando la técnica LA-MC-ICP-MS; para ello es necesario utilizar materiales de referencia con matriz de bioapatita en la optimización de los parámetros analíticos del espectrómetro.

Las variaciones en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  a lo largo del eje de crecimiento/maduración del esmalte sirven para inferir los patrones de desplazamiento que tuvo un animal sobre los diferentes terrenos en los que consumía su alimento y agua durante los primeros años de su vida, en la etapa de maduración de su esmalte.

## 2. ANTECEDENTES

### 2.1. COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA Y DESARROLLO DENTAL EN MAMÍFEROS

#### 2.1.1. Bioapatita

Cualquiera que sea la composición de la apatita producida por animales (ver más adelante) se le conoce como “bioapatita”, nombre que hace referencia a su origen biológico (p. ej., Müller y Anczkiewicz, 2016; Willmes *et al.*, 2016; Hättig *et al.*, 2019;) y que será acuñado en esta tesis para referirse al contenido inorgánico formador de los tejidos calcificados de los animales.

Los vertebrados en sus dientes poseen tejidos calcificados compuestos por una fracción inorgánica (69-99%), una orgánica (<1-21%) y agua. En particular, la fracción orgánica está constituida por colágeno y otras sustancias orgánicas (Hillson, 2005); por otra parte, la fracción inorgánica se compone principalmente de minerales de fosfato de calcio, con estructura y composición química similares a la apatita de origen geológico, *i.e.*, una estructura cristalina hexagonal y una fórmula química general  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}_2$ , donde X representa al ion hidróxido ( $\text{OH}^-$ ) en el caso de la hidroxiapatita, o fluoruro ( $\text{F}^-$ ) para la fluorapatita; la primera es el principal componente en la dentadura de mamíferos (Hillson, 2005) y la segunda se encuentra como componente principal en la dentadura de los peces condriictios (ver más adelante) (Berkovitz y Shellis, 2016). Esta composición química hace referencia al estado puro de la (bio)apatita, sin embargo, es frecuente que se presenten sustituciones con otros iones; por ejemplo, los sitios ocupados por Ca se pueden sustituir con  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{REE}^{3+}$  (lantánidos),  $\text{Th}^{4+}$  o  $\text{U}^{4+}$ ; los sitios ocupados por el grupo  $\text{PO}_4$  se pueden sustituir por  $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  o  $\text{CO}_3^{2-}$ ; y los grupos hidroxilo o fluoruro se pueden sustituir con  $\text{Cl}^-$  o  $\text{CO}_3^{2-}$  (Hillson, 2005; Mao *et al.*, 2016). Debido a esto es difícil establecer una composición única de la bioapatita; p. ej., se ha propuesto  $\text{Ca}_9[(\text{PO}_4)_{4.5}(\text{CO}_3)_{1.5}](\text{OH})_{1.5}$  (Hoppe *et al.*,

2003) y  $(\text{Ca}_{8.40}\text{Mg}_{0.20}\text{Na}_{0.54})[(\text{PO}_4)_{4.87}(\text{CO}_3)_{1.13}(\text{OH})_{0.87}]$  (Li y Pasteris, 2014); además, los elementos en la bioapatita no se distribuyen de forma homogénea en todo el tejido. En este sentido, un estudio reciente en esmalte vacuno demostró que la bioapatita presenta variaciones a nivel microscópico de la proporción Ca/P, con valores entre 1.1 y 2.03, las variaciones estuvieron ligadas a zonas con alta concentración de Mg (Licata *et al.*, 2020); por lo que determinar una composición única sería complicado.

En los análisis elementales por LA-Q-ICP-MS es importante conocer la concentración absoluta de Ca en las bioapatitas analizadas, ya que el Ca es utilizado como elemento índice en el ERD (Iolite) para estimar las concentraciones de otros elementos (p. ej., Sr, Rb y REE). En la presente Tesis se consideró un % de Ca establecido por otros autores para dentina de tiburón o para esmalte de vaca (ver Metodología, Sección 3.1.2), aunque lo más adecuado sería conocer previamente la composición de los materiales a estudiar por LA.

### 2.1.2. Tejidos dentales en mamíferos

Los dientes son el tejido más duro producido por los mamíferos [p. ej., en *H. sapiens* la dureza (medida por microindentación) en dentina está entre 0.5-1.0 GPa y en esmalte entre 3.4-4.6 Gpa (Berkovitz y Shellis, 2016); contra ~2 Gpa en calcita y 13 GPa en cuarzo (Dhami *et al.*, 2018)]. Los dientes están formados por esmalte, un tejido denso y cristalino que, una vez maduro, contiene un alto porcentaje mineral (96% bioapatita, <1% orgánico). El esmalte cubre a otro tejido menos duro conocido como dentina (72% bioapatita, y 20% orgánico). Además, algunos mamíferos producen otro tejido conocido como cemento (70% bioapatita y 22% orgánico) que se puede encontrar cubriendo únicamente la raíz o, en algunas especies, puede extenderse cubriendo también la superficie de la corona (Hillson, 2005; Lübke *et al.*, 2015). La Figura 2.1 esquematiza la estructura de un diente humano en un corte longitudinal; en general, esta estructura es similar para todos los mamíferos, aunque

en algunas especies el esmalte se dobla formando patrones complejos entre el esmalte y la dentina (p. ej., molares de caballos).

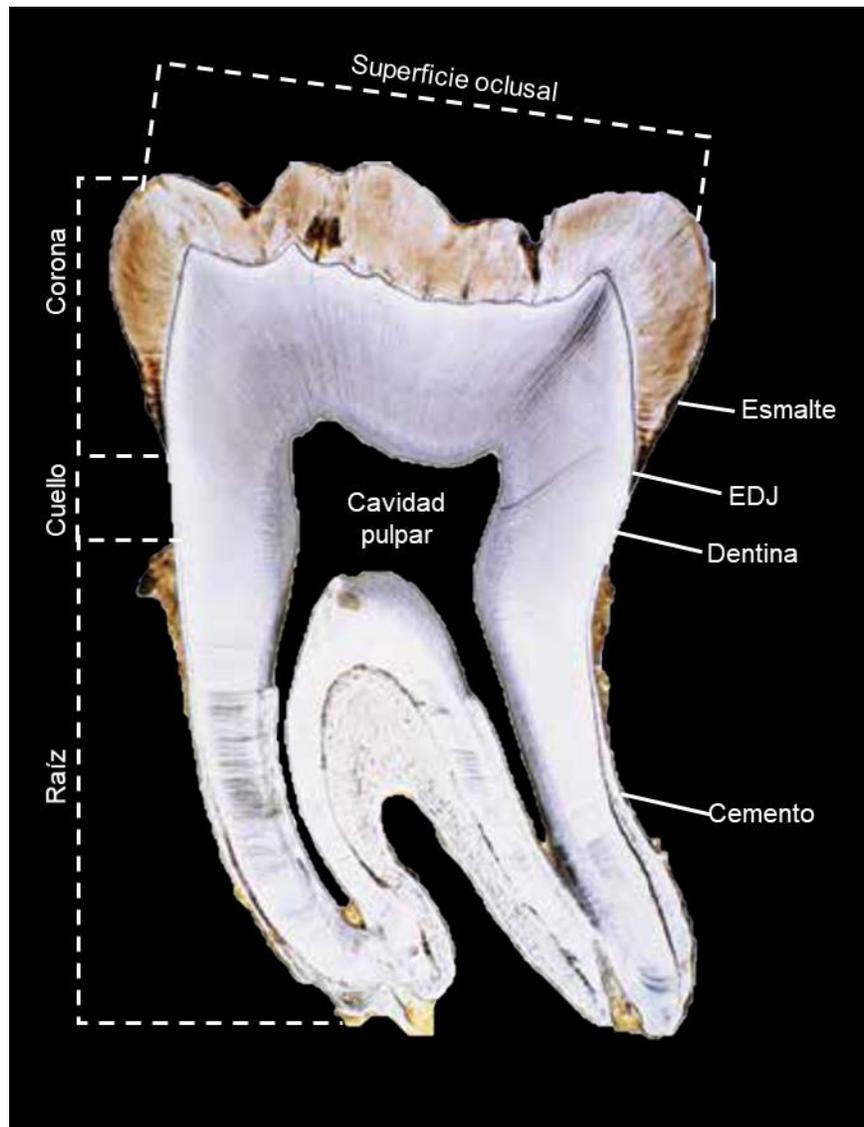


Figura 2.1. Corte transversal de molar humano; se señalan las partes en las que está dividido el diente: raíz, cuello y corona; también está indicada la ubicación de los tejidos principales: esmalte, dentina y cemento. La cavidad pulpar, que en este caso está hueca, es la región donde se encuentra el tejido vivo del diente. Otras superficies de importancia son la superficie oclusal (o superficie de masticación); y la unión esmalte-dentina (EDJ), línea que diferencia entre ambos tejidos. Imagen modificada de Moss-Salentijn (1972)

Otros animales vertebrados también producen esmalte (o un tejido similar) en sus dientes; p. ej., reptiles, anfibios y peces (Hillson, 2005). En particular, los peces de la clase Chondrichthyes (*i.e.*, tiburones, rayas y quimeras) producen un tejido con porcentaje inorgánico y estructura cristalina similar al esmalte conocido como esmaltoide; este tejido se encuentra rodeando a la dentina (Berkovitz y Shellis, 2016) de forma similar a los mamíferos; sin embargo, en los condriictios modernos la bioapatita del esmaltoide se compone principalmente por fluorapatita  $[Ca_{10}(PO_4)_6F_2]$  y la dentina de hidroxiapatita  $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$  (Lübke *et al.*, 2015); la Figura 2.2 muestra la estructura general de un diente de tiburón.

Mayores detalles sobre la estructura dental de los vertebrados escapan del alcance de esta tesis; para un mayor conocimiento sobre el tema se recomienda revisar las referencias citadas en los párrafos anteriores.

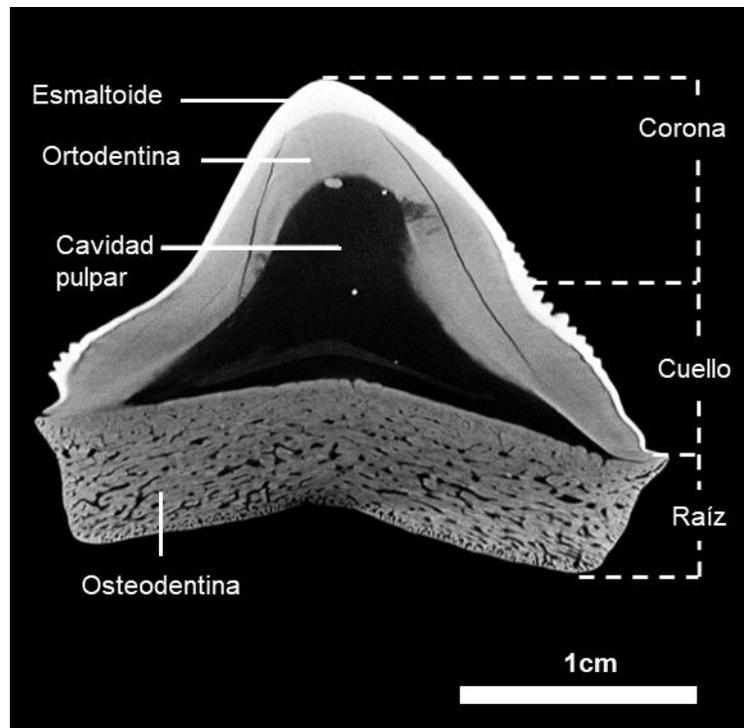


Figura 2.2. Corte transversal de un diente superior de *Carcharhinus leucas* (tiburón toro). Se señalan las diferentes microestructuras que lo componen: ortodentina, osteodentina (en la raíz) y esmaltoide

(color blanco; sólo margen del diente). También se señalan las principales divisiones del diente: raíz, cuello, corona y cavidad pulpar. Imagen modificada de Jambura *et al.* (2018)

### 2.1.3. Desarrollo del esmalte en mamíferos

El esmalte es un tejido denso y altamente mineralizado que se forma en la vida temprana de los animales (ver más adelante). La maduración de los dientes comienza mientras estos se encuentran incluidos dentro de la mandíbula (i.e., antes de erupcionar), es importante mencionar que los dientes deciduos y algunos primeros molares permanentes mineralizan antes del nacimiento del portador (Hillson, 2005). Los dientes permanentes generalmente comienzan a mineralizar después del nacimiento, p. ej., la mineralización del esmalte en la dentición permanente de los caballos modernos comienza a los ~15 días después del nacimiento (para M<sup>1</sup>) y termina a los ~4.6 años (para M<sup>3</sup>) (Hoppe *et al.*, 2004); en el caso de los elefantes (promedio entre *L. africana* y *E. maximus*) los molares M<sup>1</sup> se terminan de formar en los primeros meses de vida (~ 2 meses) y los molares M<sup>6</sup> alrededor de los 30 años (Schiffmann *et al.*, 2019).

El esmalte se caracteriza por no sufrir reposición (*turnover*) después de que ha madurado por completo, al final del proceso conocido como amelogénesis (Hillson, 2005; Balter *et al.*, 2008); el cual está dividido dos etapas principales: 1) producción de matriz y 2) maduración.

- 1) Producción de matriz. Consiste en la segregación de una matriz orgánica con pequeños cristales de bioapatita, al final de esta etapa la capa segregada tiene el grosor que tendrá el esmalte una vez maduro, aunque con una menor proporción de material inorgánico y una mayor de compuestos orgánicos y agua (Hillson, 2005).

2) Maduración. Consiste en la remoción de la matriz orgánica y el agua, junto con el crecimiento de los cristales de bioapatita, lo que resulta en una matriz densa y altamente mineralizada. El proceso de maduración (Figura 2.3) comienza en la corona, mientras el diente se encuentra incluido en la mandíbula, y continúa hasta llegar a la línea cervical (o cuello) del diente (Hillson, 2005; Al-Mosawi *et al.*, 2018), este proceso continúa después de la erupción del diente (Hoppe *et al.*, 2004; Hillson, 2005); p. ej., en esmalte de caballos, la mineralización continúa entre 6 y 12 meses (dependiendo de la pieza dental), después de que el diente comenzó su erupción (Hoppe *et al.*, 2004). Esta característica es esencial, ya que permite reconstruir diferentes hábitos (p. ej., alimentarios o de desplazamiento) a lo largo de diferentes etapas del desarrollo de un animal, p. ej. en caballos desde los 0 hasta los ~5.8 años (Figura 2.4A).

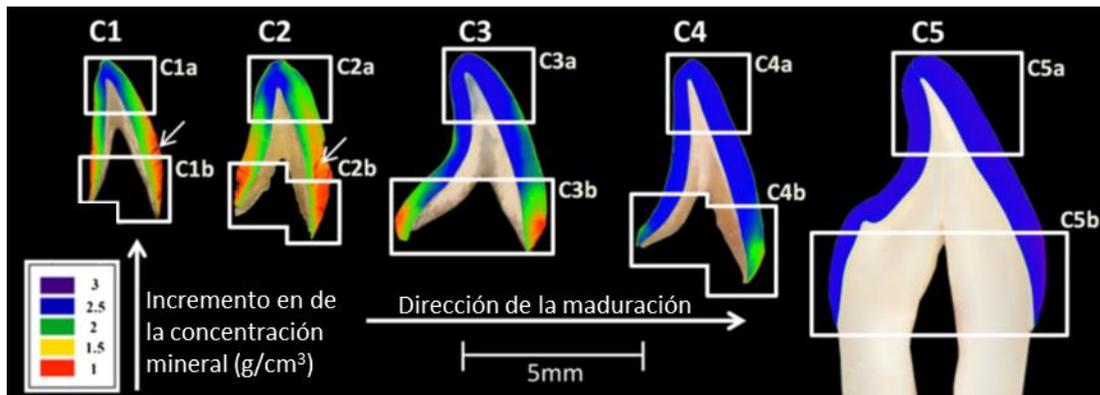
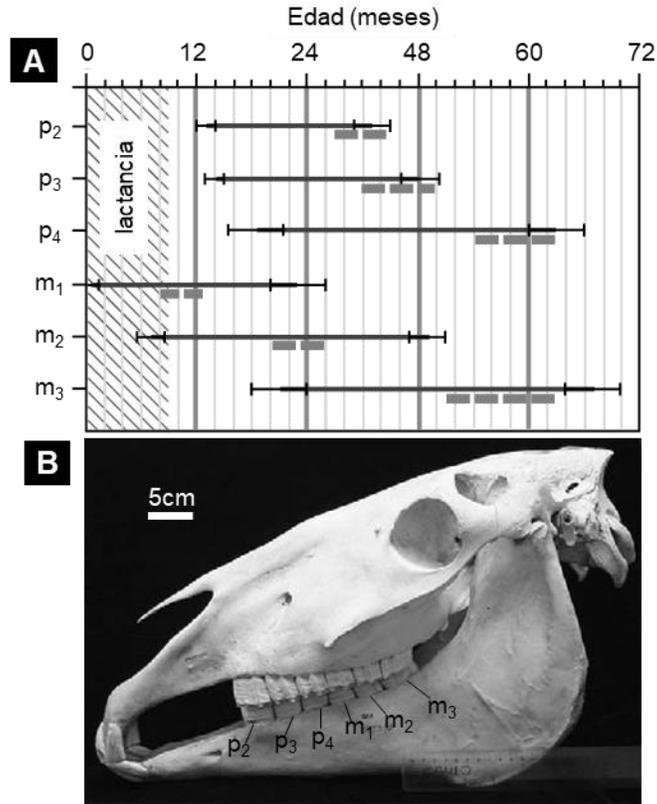


Figura 2.3. Mapas de concentración mineral (bioapatita, en  $\text{g/cm}^3$ ) en cortes sagitales de cinco incisivos humanos con diferentes estados de maduración (inmaduro C1 a completamente maduro C5); para cada diente la superficie labial está a la derecha. Los cuadros blancos señalan diferentes concentraciones minerales en la parte superior de la corona (a) y en la parte inferior (b): en  $\text{g/cm}^3$  C1a = 2.35, C2a = 2.42, C3a = 2.73, C4a = 2.74, C5a = 2.76, C1b = 1.59, C2b = 1.61, C3b = 1.94, C4b = 2.4, C5a = 2.76, C5b = 2.74. Las flechas en C1 y C2 señalan cuarteaduras en los dientes. Imagen modificada (sólo el texto) de Al-Mosawi *et al.* (2018)



↑Figura 2.4. A; edades de mineralización (líneas negras continuas) y erupción (líneas grises discontinuas) en dientes de caballos modernos; las barras de error representan el rango de edades entre diferentes individuos y/o incertidumbres debidas a la falta de muestras. B; cráneo de caballo moderno (*Equus caballus*) mostrando la posición de los dientes en la mandíbula inferior; p = premolares; m = molares. Imagen modificada de Hoppe *et al.* (2004)

#### 2.1.4. Estructuras incrementales en el esmalte

El desarrollo del esmalte se caracteriza por la producción periódica de una matriz orgánica en frentes (o capas) de crecimiento; cortes transversales de este tejido revelan líneas (o bandas) incrementales (Hillson, 2005), las cuales pueden tener tiempos de formación cortos (p. ej., estrías cruzadas); o tiempos de formación largos, que dan lugar a las llamadas estrías de Retzius (Smith *et al.*, 2003; Hillson, 2005), las cuales corresponden a posicionamientos sucesivos del frente de formación de la matriz, que se superponen una a otra de la unión esmalte-dentina (UED) hacia la superficie externa del esmalte (SEE), dando lugar a bandas casi

paralelas a la UED; en la SEE provocan la formación de bandas exteriores imbricadas que se conocen como periquimáticas (Smith *et al.*, 2003); estas bandas corresponden a material que se ha mineralizado al mismo tiempo (Hillson, 2005).

En la Figura 2.5 se esquematizan las líneas de crecimiento asociadas al esmalte; estas líneas son importantes marcadores cronológicos de la formación de un diente ( Hoppe *et al.*, 2004; Hillson, 2005), además, guardan en su estructura mineral (bioapatita) diferentes marcadores químicos relacionados a procesos biológicos. Por ejemplo, la proporción  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  se utiliza para reconstruir los hábitos de desplazamiento; la composición isotópica de carbono ( $\delta^{13}\text{C}$ ) permite diferenciar alimentación con plantas  $\text{C}_3$  o  $\text{C}_4$  en herbívoros, la composición isotópica de oxígeno ( $\delta^{18}\text{O}$ ) se utiliza para identificar el clima (lluviosos o secos) en el cual se desarrolló un animal (Hedges *et al.*, 2006). Asimismo, el análisis químico de estas bandas puede brindar información, en escala de semanas, sobre los ambientes de desarrollo de los animales (Hoppe *et al.*, 2004). Estos estudios actualmente son posibles con el uso de técnicas de análisis por solución, utilizando micromuestreo (p. ej., Esker *et al.*, 2019) o por ablación láser (p. ej., Müller y Anczkiewicz, 2016). Para poder interpretar los resultados es importante conocer los procesos que llevan a la fijación de estos marcadores en el material dental; en la siguiente Sección se describe el ciclo biogeológico que lleva a la adquisición de Sr, y por lo tanto de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en los tejidos dentales de los animales.

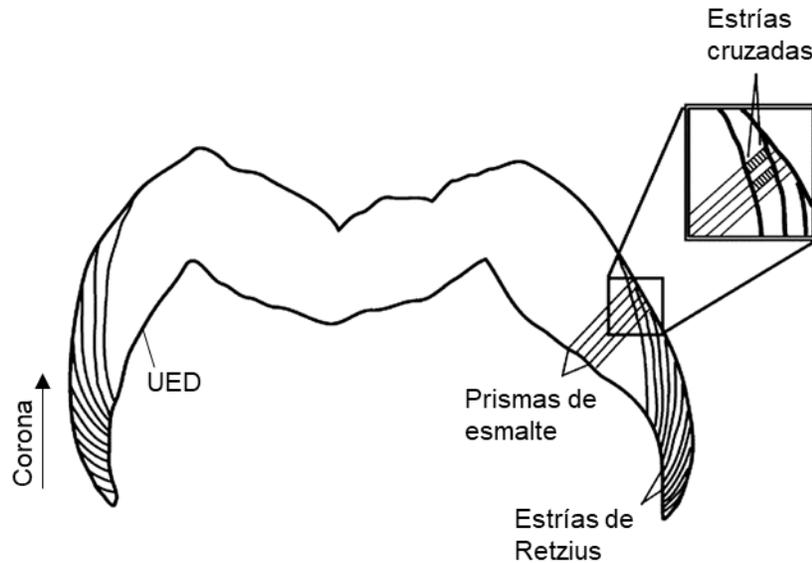


Figura 2.5. Esquema de la sección transversal del esmalte de un molar de *Afropithecus turkanensis* donde se muestran las líneas incrementales (descritas en el texto) de periodo corto (estrías cruzadas) y de periodo largo (estrías de Retzius) que lo caracterizan; UED = unión esmalte-dentina. Imagen modificada de Smith *et al.* (2003)

## 2.2. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ EN ESMALTE

### 2.2.1. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ geodisponible

El elemento Sr está conformado por cuatro isótopos  $^{84}\text{Sr}$  (0.56%),  $^{86}\text{Sr}$  (9.86%),  $^{87}\text{Sr}$  (7.00%), y  $^{88}\text{Sr}$  (82.58%) [abundancia actual promedio de (CIAAW, 2019)]. Una parte del  $^{87}\text{Sr}$  se ha formado a partir del decaimiento  $\beta^-$  del isótopo  $^{87}\text{Rb}$  ( $t_{1/2} = 48.8 \times 10^9$  años).

En la corteza terrestre el Sr se encuentra en una baja proporción  $\sim 0.034\%$  en peso (Yaroshevsky, 2006), en general sustituyendo otros elementos formadores de minerales; debido a su similitud con el Ca en carga y radio iónico ( $\text{Sr}^{2+} = 1.26 \text{ \AA}$ ;  $\text{Ca}^{2+} = 1.12 \text{ \AA}$ ) lo sustituye con facilidad; por ejemplo, es común que el Sr sustituya al Ca en plagioclasas  $[(\text{Na},\text{Ca})(\text{Al}_{1-2}\text{Si}_{3-2}\text{O}_8)]$  y rocas carbonatadas (contienen

CaCO<sub>3</sub>) (Yaroshevsky, 2006). Por sus características geoquímicas (elemento litófilo y moderadamente incompatible) está enriquecido en la corteza en comparación con el manto superior (Nebel y Stammeier, 2018). Tiene una abundancia (% en peso) de ~0.03% en rocas félsicas, ~0.08% en rocas intermedias, ~0.04% en rocas máficas y ~0.001% en rocas ultramáficas (Yaroshevsky, 2006).

Con respecto a la composición isotópica de Sr en rocas, es común que se reporte la proporción <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr ya que se ha demostrado que presenta variaciones espaciales y temporales sobre los diferentes terrenos geológicos, esta proporción está en función de la composición química de la roca y de su edad (una parte de <sup>87</sup>Sr depende del decaimiento del <sup>87</sup>Rb), por ello se distribuye de forma heterogénea en la corteza terrestre. Por ejemplo, en rocas máficas <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr varía entre 0.702 y 0.707 (Crowley *et al.*, 2015; Greenough *et al.*, 1989); en granitos dependiendo del tipo de que se trate puede ser < 0.704 para granitos tipo M, < 0.706 para los tipo I (Cordillerano), entre 0.705-0.709 para los tipo I (Caledoniano), > 0.708 en los tipo S y entre 0.703-0.712 tipo A (Pitcher, 1982); en carbonatos marinos formados a lo largo del Fanerozoico (~541 Ma al presente) está entre 0.707 y 0.709, en rocas ígneas del Precámbrico (~4600 a ~541 Ma) se pueden presentar valores > 0.8 (Crowley *et al.*, 2015).

La proporción <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr disponible en los suelos someros y cuerpos de agua continentales está estrechamente relacionada con <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr de la litología que los subyace; el aporte del Sr intemperizado de las rocas locales a los suelos se sujeta a factores geográficos (p. ej., geomorfología, pedología, hidrología y clima) así como a la edad y las características químicas y mineralógicas de la roca fuente; por otra parte, en los suelos también hay aporte de fuentes atmosféricas (lluvia, brisa, polvo) que comienza a ser más importante mientras el suelo se encuentre más separado de la roca madre, incluso llega a dominar el aporte del Sr atmosférico sobre el aportado por la roca fuente (Hartman y Richards, 2014; Hajj *et al.*, 2017) (Figura

2.6); la combinación de estos factores ayuda al establecimiento de reservorios de Sr locales (Hajj *et al.*, 2017; Bataille *et al.*, 2018) con firmas isotópicas de Sr aproximadamente homogéneas en toda su extensión (Hartman y Richards, 2014).

Hartman y Richards (2014), en un análisis detallado sobre la contribución relativa de las diferentes fuentes que aportan Sr al reservorio en el suelo encontraron que  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en plantas desarrolladas dentro de una misma unidad geológica, y entre diferentes yacimientos de la misma unidad, varió en 240 ppm como máximo; entre diferentes unidades geológicas, en este caso arenisca calcárea ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.7090$ ) y basalto ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.7074$ ) con edad del Pleistoceno, la diferencia incrementó hasta 1,600 ppm. Por otra parte, la extensión y valor de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en estos reservorios es variable en la escala del tiempo: en años podría variar por erosión o por aporte de aerosoles, e incluso por la actividad humana, p. ej., por la contribución de fertilizantes (Maurer *et al.*, 2012); en escalas de millones de años puede variar por cambios en la geología o en la topografía (Bataille *et al.*, 2018).

### 2.2.2. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ biodisponible

En un contexto como el de la Figura 2.6, donde el ciclo del Sr se lleva en una región no urbanizada y sin efectos antropogénicos, la proporción  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ingresa a las cadenas tróficas a partir de las plantas (productores primarios) que lo toman del agua (lluvia y local) y del suelo (roca local y depósitos atmosféricos) (Hartman y Richards, 2014; Hajj *et al.*, 2017; Bataille *et al.*, 2018), variando entre plantas (no leñosas) de raíz poco profunda (p. ej., pastos, raíz  $\leq 10$  cm de profundidad) donde domina la proporción isotópica atmosférica, o plantas (leñosas) de raíz profunda (p. ej., árboles) que tienen acceso al Sr con valores isotópicos más cercanos a la roca base (Hajj *et al.*, 2017). Una vez fijado el Sr en las plantas, la proporción  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  se hace “biodisponible” a los consumidores primarios (herbívoros y omnívoros); debido a la poca diferencia entre las masas relativas de estos isótopos, esta

proporción continúa su ascenso en la cadena trófica sin sufrir fraccionamientos isotópicos significativos (Blum et al., 2000; Copeland et al., 2008; Hartman y Richards, 2014; Stantis et al., 2020). Por lo tanto, “las proporciones  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en las plantas reflejan directamente  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de la geología local con algunos aportes hidrológicos y atmosféricos, y las proporciones  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de los animales a su vez reflejan las de las plantas locales” (Copeland et al., 2008). En el caso de los animales acuáticos, en sus tejidos calcificados (dientes, huesos, conchas), tienden a fijar una proporción  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  similar a la disponible en el cuerpo de agua donde se desarrollan; p. ej.,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.709173 \pm 0.000029$  en tiburones actuales [n = 27, 1SD; datos de Vennemann et al. (2001) y Akhtar et al. (2020)], siendo 0.709175 la proporción en el agua oceánica reciente (McArthur et al., 2001). Con respecto a esto, Blum et al. (2000) no encontraron una diferencia de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  entre diferentes niveles de una cadena trófica: hojas-caracoles-hueso y cascarón de huevo de ave.

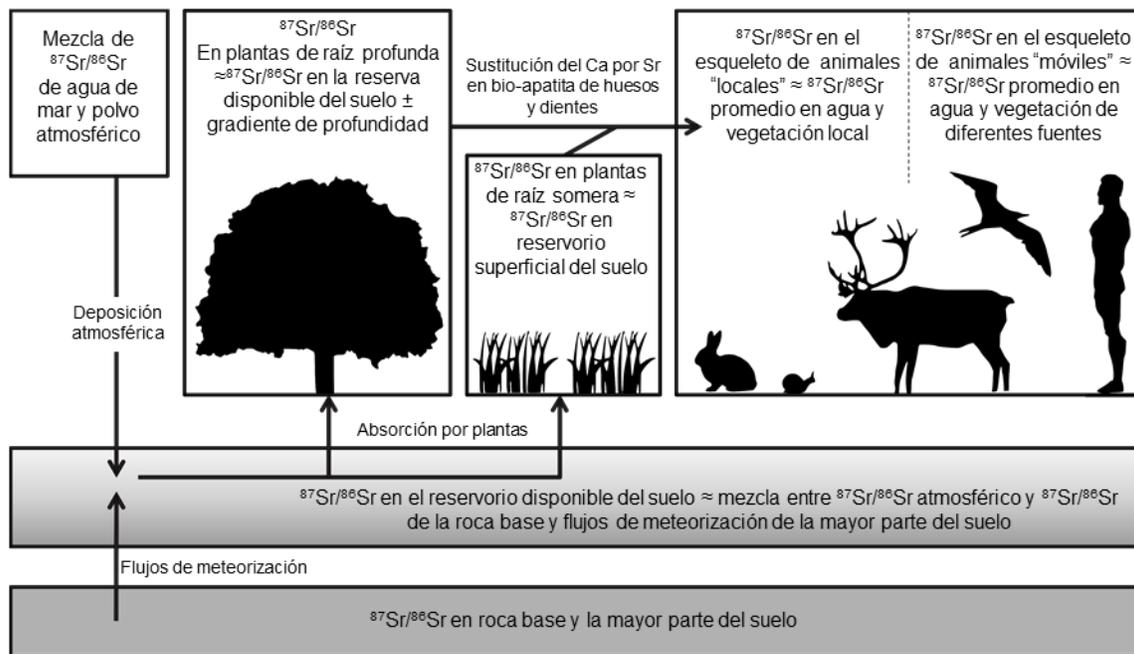


Figura 2.6. Ilustración de la relación entre  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en rocas, suelos, vegetación y organismos vivos. Modificada de Hajj et al. (2017). Nótese que en esta figura no se incluyeron los aportes asociados a los procesos antropogénicos (principalmente fertilizantes), sin embargo, estos también pueden modificar la proporción  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  biodisponible [para más detalles consultar Maurer et al. (2012)]

Esta relación  $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{geodisponible}} - (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{biodisponible}} - (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{bioapatita}}$  ha permitido hacer reconstrucciones relacionadas al movimiento u origen geográfico de especies animales actuales, arqueológicas o fósiles. Los primeros trabajos relacionados a migraciones, inferidas a partir de la isotopía de Sr corresponden a los estudios realizados por Dasch y Campbell (1970) quienes analizaron  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en esqueletos de peces fósiles para poder diferenciar entre aquellos que vivieron en agua dulce de los que lo hicieron en agua marina. Estos estudios se extienden hacia diferentes aplicaciones correspondientes a la procedencia o desplazamiento de las especies; p. ej.,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  se ha utilizado para la reconstrucción de patrones de migración (o uso del hábitat) de civilizaciones antiguas (p. ej., Ericson, 1985; Prohaska *et al.*, 2002; Price *et al.*, 2008); u otras especies animales fósiles, arqueológicas y actuales, como: mamuts (Esker *et al.*, 2019; Pérez-Crespo *et al.*, 2016; Wooller *et al.*, 2021), rinocerontes pleistocénicos (Lugli *et al.*, 2017) y roedores fósiles (Copeland *et al.*, 2010); vacas con edad arqueológica (5450-5000 BC) (Bentley, 2006); y, salmones modernos (Hegg *et al.*, 2013).

Recientemente, Wooller *et al.* (2021) analizaron  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en la dentina (marfil) de un colmillo de un mamut lanudo que habitó el norte de Alaska durante la última era glacial (hace 17,000 años). A partir de los resultados obtenidos lograron reconstruir los patrones de movilidad y alcance hogareño del mamut durante diferentes etapas de su vida (de la juventud a la adultez). Para lograrlo compararon la proporción  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  obtenida a lo largo del eje de crecimiento del colmillo (equivalente a ~28 años en la vida del ejemplar) con el mapa isotópico de la región donde fue encontrado, esto ayudó a identificar las diferentes unidades litológicas sobre las cuales se alimentó, así trazaron las rutas que probablemente siguió en ese lapso.

Es importante mencionar que los estudios realizados por Wooller *et al.* (2021) no incluyeron la evaluación de la extensión de la diagénesis (ver más adelante), un

paso imprescindible para asegurar que los datos  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  obtenidos corresponden a la proporción biogénica (p. ej., Willmes et al., 2016).

### 2.2.3. Alteración diagenética de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en esmalte

En investigaciones sobre migración y uso del hábitat es posible utilizar la proporción  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en esmalte para hacer inferencias en ejemplares arqueológicos o fósiles; a diferencia de otros tejidos, que son más susceptibles de sufrir cambios *post mortem*, como sucede con la dentina (Harrell et al., 2016) o hueso (Prohaska et al., 2002), el esmalte presenta una estructura densa y altamente cristalizada que lo convierte en un sistema cerrado a intercambios químicos (Willmes et al., 2016), esta característica le permite almacenar por periodos largos  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  biogénica (Hodell et al., 2004). Se ha reportado que  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  se preserva en esmalte con cambios mínimos en ejemplares arqueológicos e incluso fósiles, se ha encontrado que se preserva en esmalte fosilizado de roedor (Copeland et al., 2010), en esmalte de mamut de ~67 ka (Esler et al., 2019) y de mamut de ~2.6 Ma (Ferretti, 2003).

Sin embargo, esta condición de conservación está sujeta al ambiente diagenético en el que se encuentre un ejemplar; durante el sepultamiento se pueden presentar modificaciones de forma localizada (Willmes et al., 2016) principalmente en los bordes del esmalte, p. ej., en la unión esmalte-dentina (UED) y la superficie externa del esmalte (SEE). En otros casos se puede dar un cambio total de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  enmascarando por completo la proporción biogénica (Pike y Hedges, 2001) incluso en ejemplares arqueológicos (Willmes et al., 2016).

Los procesos de diagénesis, *i.e.*, los cambios biológicos, físicos o químicos a los que un organismo está sujeto desde su sepultamiento hasta su hallazgo, pueden causar cambios estructurales y/o químicos en el esmalte maduro (Grupe y Harbeck,

2015). Inmediatamente después de la muerte del espécimen, comienza la descomposición de los tejidos blandos y la interacción con los sedimentos que lo rodean. En este proceso se presenta la degradación del colágeno y otros compuestos orgánicos, principalmente distribuidos en los límites entre los cristales de bioapatita (Hillson, 2005), permitiendo que el tejido se vuelva más poroso (Keenan, 2016). En los espacios dejados por el colágeno se pueden precipitar minerales secundarios (Harrell *et al.*, 2016), p. ej., brushita ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) (Retzmann *et al.*, 2019); además, las soluciones con las que esté en contacto el esmalte pueden generar cambios en la composición química; por ejemplo, sustitución del  $\text{Ca}^{2+}$  por otros cationes divalentes (Reynard y Balter, 2014). También se pueden presentar cambios estructurales que ayuden a formar fases termodinámicamente más estables durante los procesos de recristalización de la bioapatita (Brophy y Hatch, 1962; Harrell *et al.*, 2016; Keenan, 2016). Estos procesos pueden igualmente modificar  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  a lo largo del esmalte, de forma localizada o total, lo puede dar lugar a interpretaciones erróneas; p. ej., en el caso de una modificación parcial, si a lo largo de la capa de esmalte se miden distintas proporciones de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  se podría pensar que el animal se estuvo moviendo por diferentes unidades geológicas, probablemente migrando; por otra parte, el caso de una modificación total de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  llevaría a concluir que el animal es sedentario.

La extensión de las alteraciones provocadas por la diagénesis se puede evaluar a partir de marcadores químicos que se fijan al esmalte durante estos procesos, lo que permite llevar a cabo análisis e interpretaciones más robustas. Se ha visto que algunos elementos como REE, Hf, U y Th se incorporan *post mortem* (interna o externamente) en la bioapatita por lo que sirven como trazadores de alteración diagenéticos (Reynard y Balter, 2014). Mapas de distribución de U, Th y Zn, elaborados a partir de análisis LA-Q-ICP-MS, se han utilizado en la identificación de zonas afectadas por alteración diagenética (Willmes *et al.*, 2016); p. ej., el U, que es un elemento soluble en agua, puede migrar hacia la estructura interna del

esmalte formando gradientes de concentración; así, zonas con elevada concentración de U se pueden asociar con alteraciones diagenéticas de la composición isotópica de Sr y son útiles para ubicar las zonas más adecuadas para los análisis isotópicos de Sr (Willmes et al., 2016).

El Zn biogénico forma un borde en la superficie externa del esmalte por lo que es útil para reconocer zonas que han sido desgastadas mecánicamente y por lo tanto son susceptibles de alteración diagenética (Willmes et al., 2016). El Th, que es un elemento insoluble y que no se encuentra de forma natural en la bioapatita, se deposita en los poros o fracturas superficiales del tejido dental por lo que su análisis ayuda a reconocer la profundidad de las alteraciones mecánicas que ha sufrido el esmalte (Willmes et al., 2016). Otros elementos con capacidad de ser utilizados como marcadores diagenéticos como las REE y el Y (Lewis *et al.*, 2014), sin embargo, no se logró encontrar información detallada sobre su aplicación.

Con el fin de establecer las zonas más adecuadas para los análisis isotópicos de Sr en el esmalte de los fósiles estudiados en la presente Tesis se analizó por LA-Q-ICP-MS la distribución de U, Th, Zn e Y (Apéndice G: Análisis de marcadores de alteración diagenética (U, Th, Zn e Y) en muestras de gonfoterios ) en transectos a lo largo de esmalte de dichas muestras, sin embargo, sólo se utilizó el U para seleccionar zonas adecuadas para los análisis isotópicos de Sr por LA-MC-ICP-MS (Willmes et al., 2016).

De acuerdo con Solís et al. (2017), en conjunto con las alteraciones diagenéticas *post-mortem*, se pueden inducir modificaciones *ante-mortem* en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  por enfermedades dentales como caries; además, “defectos en el esmalte como fluorosis, hipomineralización, bandas patológicas (*pathological bands*) o hipoplasias

pueden ser igualmente responsables de la contaminación por Sr secundario” (Solís et al., 2017).

Las modificaciones en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  inducidas por enfermedades dentales o diagénesis pueden reducirse, previo a los análisis por solución, con el uso de metodologías de lixiviación que ayudan a eliminar el Sr secundario (Wathen et al., 2022 y referencias en el mismo). Aunque este tipo de metodologías no son aplicables a los análisis *in-situ* por LA-MC-ICP-MS (objetivo principal de esta Tesis), son imprescindibles para los análisis por solución, particularmente si se trata de especímenes fósiles o arqueológicos. En este sentido, Wathen et al. (2022) recientemente realizaron un estudio detallado sobre diferentes procesos de lixiviación preanálisis isotópicos de Sr por solución utilizados por diversos autores. Más información acerca de estas metodologías escapan de los objetivos de esta Tesis y no se discuten más adelante.

### **2.3. ANÁLISIS LA-MC-ICP-MS DE $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ EN ESMALTE DENTAL**

La técnica *in situ* LA-MC-ICP-MS permite extraer información isotópica a lo largo del eje de crecimiento/maduración del esmalte con una alta resolución espacial (Prohaska *et al.*, 2002; Lewis *et al.*, 2014; Müller y Anczkiewicz, 2016), con esta técnica, y bajo las condiciones de operación adecuadas, se pueden obtener resultados confiables (Ramos *et al.*, 2004; Vroon *et al.*, 2008; Müller y Anczkiewicz, 2016). En bioapatitas con alta concentración de Sr Lewis *et al.* (2014) reportan haber obtenido por LA una diferencia con el valor de referencia de 50 ppm, y una diferencia de 10 ppm cuando el contenido de Sr fue bajo (~150 ppm), además reportan una precisión típica de  $\pm 60$  ppm a 2SD. A pesar de las ventajas que ofrece la técnica de ablación láser la determinación isotópica de Sr se ve limitada por: 1) la presencia de interferencias isobáricas, 2) los efectos de fraccionamiento elemental y másico instrumentalmente inducidos y 3) la falta de estándares de matriz similar a la bioapatita (Vroon *et al.*, 2008). Las metodologías que se han utilizado para disminuir

y/o corregir las fuentes de error en los análisis por LA se describen a continuación en las Sección 2.3.1.

### 2.3.1. Interferencias isobáricas en LA-MC-ICP-MS y su corrección

En el análisis isotópico de Sr por LA-MC-ICP-MS los iones atómicos que interfieren de forma crítica en las mediciones son: tierras raras doblemente cargadas ( $\text{REE}^{2+}$ ),  $\text{Kr}^+$  y  $\text{Rb}^+$  (Ramos *et al.*, 2004; Vroon *et al.*, 2008; Müller y Anczkiewicz, 2016); además se ha reportado la interferencia por iones moleculares formados con el Ca como dímeros, arguros (Paton *et al.*, 2007; Willmes *et al.*, 2016; Lugli *et al.*, 2017; Glykou *et al.*, 2018) y fosfatos de calcio (Horstwood *et al.*, 2008; Simonetti *et al.*, 2008; Lewis *et al.*, 2014) pero su efecto en el análisis de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  se ha demostrado que es despreciable (Ramos *et al.*, 2004; Müller y Anczkiewicz, 2016). Existen metodologías que se utilizan para la disminución, monitoreo y corrección de estas interferencias permitiendo obtener resultados exactos (p. ej., Lewis *et al.*, 2014; Müller y Anczkiewicz, 2016; Zhang *et al.*, 2018). En la Tabla 2.1 se resumen las posibles interferencias que se pueden presentar en las relaciones  $m/z^+$  correspondientes a isótopos de Sr, durante los análisis de bioapatita; en los siguientes incisos se describe cada una con mayor detalle.

#### 1) Kriptón (Kr)

El Kr está compuesto por seis isótopos de los cuales el  $^{84}\text{Kr}$  y  $^{86}\text{Kr}$  interfieren con isótopos del Sr. El gas Kr está contenido como impureza en los gases (He y Ar) que alimentan el sistema de transporte de la muestra y el plasma del espectrómetro; la cantidad que contienen varía con el proveedor e incluso entre diferentes lotes (Ramos *et al.*, 2004; Jackson y Hart, 2006; Vroon *et al.*, 2008).

Tabla 2.1. Posibles interferencias en las masas isotópicas de Sr durante los análisis de bioapaitas, entre paréntesis se indica la proporción isotópica [obtenida de CIAAW, (2019)] de cada especie. Modificada de Vroon *et al.* (2008)

| m/z <sup>+</sup>  | 83   | 83.5  | 84   | 85   | 86   | 86.5  | 87  | 88   |
|-------------------|--|---|--|--|--|---|---|--|
| Sr <sup>+</sup>   |  |   | <sup>84</sup> Sr <sup>+</sup><br>(0.56%)       |  | <sup>86</sup> Sr <sup>+</sup><br>(9.86%)       |   | <sup>87</sup> Sr <sup>+</sup><br>(7.00%)                      | <sup>88</sup> Sr <sup>+</sup><br>(82.58%)      |
| Rb <sup>+</sup>   |  |   |  | <sup>85</sup> Rb <sup>+</sup><br>(72.2%)       |  |   | <sup>87</sup> Rb <sup>+</sup><br>(27.8%)                      |  |
| Kr <sup>+</sup>   | <sup>83</sup> Kr <sup>+</sup><br>(11.5%)       |   | <sup>84</sup> Kr <sup>+</sup><br>(57.0%)       |  | <sup>86</sup> Kr <sup>+</sup><br>(17.3%)       |   |   |  |
| Er <sup>2+</sup>  | <sup>166</sup> Er <sup>2+</sup><br>(33.61%)    | <sup>167</sup> Er <sup>2+</sup><br>(22.93%) | <sup>168</sup> Er <sup>2+</sup><br>(26.78%)    | <sup>170</sup> Er <sup>2+</sup><br>(14.93%)    |  |   |   |  |
| Yb <sup>2+</sup>  |  |   | <sup>168</sup> Yb <sup>2+</sup><br>(0.13%)     | <sup>170</sup> Yb <sup>2+</sup><br>(3.04%)     | <sup>172</sup> Yb <sup>2+</sup><br>(21.75%)    | <sup>173</sup> Yb <sup>2+</sup><br>(16.13%) | <sup>174</sup> Yb <sup>2+</sup><br>(31.83%)                   | <sup>176</sup> Yb <sup>2+</sup><br>(12.89%)    |
| CaCa <sup>+</sup> | <sup>40</sup> Ca <sup>43</sup> Ca <sup>+</sup> |   | <sup>40</sup> Ca <sup>44</sup> Ca <sup>+</sup> | <sup>42</sup> Ca <sup>43</sup> Ca <sup>+</sup> | <sup>40</sup> Ca <sup>46</sup> Ca <sup>+</sup> |   | <sup>43</sup> Ca <sup>44</sup> Ca <sup>+</sup>                |  |
| CaAr <sup>+</sup> | <sup>43</sup> Ca <sup>40</sup> Ar <sup>+</sup> |   | <sup>44</sup> Ca <sup>40</sup> Ar <sup>+</sup> |  | <sup>48</sup> Ca <sup>38</sup> Ar <sup>+</sup> |   |   | <sup>48</sup> Ca <sup>40</sup> Ar <sup>+</sup> |
| CaPO <sup>+</sup> |  |   |  |  |  |   | <sup>40</sup> Ca <sup>31</sup> P <sup>16</sup> O <sup>+</sup> |  |

De acuerdo con Vroon *et al.* (2008) la corrección de esta interferencia se ha hecho de cuatro formas diferentes:

- a) *Peak stripping*. Consiste en monitorear la señal <sup>83</sup>Kr (u <sup>82</sup>Kr) y calcular el aporte de <sup>84</sup>Kr y <sup>86</sup>Kr de acuerdo con sus abundancias naturales; estos valores se restan a las señales m/z<sup>+</sup> 84 y 86 para obtener los valores corregidos de <sup>84</sup>Sr y <sup>86</sup>Sr.

Esta aproximación tiene la desventaja de que no se puede calcular el fraccionamiento del Kr para incluirlo en la reducción de datos (Vroon *et al.*, 2008; Willmes *et al.*, 2016); por otra parte Vroon *et al.* (2008) proponen que este fraccionamiento se podría calcular monitoreando simultáneamente los isótopos <sup>84</sup>Kr y <sup>82</sup>Kr; sin embargo, no se encontró evidencia de que esto se haya intentado con anterioridad.

- b) Blanco de gases (o señal de fondo). Consiste en medir las señales debidas a los gases que alimentan el equipo (i.e., sólo Ar y He) sin encender el láser; la señal se mide al inicio y final de cada corrida, y el promedio se resta de todas las copas Faraday en cada corrida (Vroon *et al.*, 2008).

Este método permite eliminar de forma efectiva las señales debidas por el Kr (típicamente 2-5 mV; Paton *et al.*, 2007), además de aquellas correspondientes al Rb y Sr que se haya acumulado en sistema de introducción de la muestra (Ramos *et al.*, 2004; Vroon *et al.*, 2008), p. ej., en el cono muestreador y *skimmer* (Ramos *et al.*, 2004). La desventaja de este método es que se debe asumir que el comportamiento de las señales del Kr es constante durante todo el análisis (Ramos *et al.*, 2004); sin embargo, Willmes *et al.* (2016) mencionan que esto no es del todo cierto, la presencia del material ablacionado en el plasma provoca una disminución en el porcentaje de ionización lo que podría generar cambios en el fraccionamiento del Kr durante el análisis de las muestras. No obstante, diversos autores han logrado buenos resultados utilizándolo (p. ej., Paton *et al.*, 2007; Müller y Anczkiewicz, 2016; Ramos *et al.*, 2004; Zhang *et al.*, 2018).

- c) Blanco de gases con *peak stripping*. Consiste en la eliminación de la señal de fondo como se menciona en el inciso b, además durante el análisis se monitorea el isótopo  $^{83}\text{Kr}$  para poder calcular los aportes de  $^{84}\text{Kr}$  y  $^{86}\text{Kr}$  (Vroon *et al.*, 2008) como se menciona en el inciso a).
- d) Corrección por  $^{84}\text{Kr}$ . Método propuesto por Jackson y Hart (2006) que utiliza al  $^{84}\text{Kr}$  para corregir la señal en  $m/z^+ 86$  ( $^{86}\text{Kr}^+ + ^{86}\text{Sr}^+$ ), que corresponde al 35% y 75% de la señal en  $m/z^+ 86$ . El método propuesto por estos autores

consiste en sustraer Kr, a través de iteraciones, hasta que el valor  $^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  se iguale al valor “natural” (0.0567).

Este método funciona únicamente si no existen otras interferencias en la señal de fondo. Este esquema lo utilizó Willmes *et al.* (2016) para el análisis isotópico de Sr en esmalte por ablación láser, con buenos resultados.

## 2) REE<sup>2+</sup>

Durante la ionización en el ICP, aproximadamente 1-2% de la cantidad total de tierras raras (REE) forman iones con carga 2+. A pesar de que estos elementos doblan la masa de los otros analitos (isótopos de Rb, Sr, Kr), la relación  $m/z^{2+}$  de las REE interfieren con  $m/z^+$  correspondientes a los analitos. Las principales especies de REE que interfieren isobáricamente en los análisis LA-MC-ICP-MS de Sr son: Er e Yb (ver Tabla 2.1), ya que presentan proporciones  $m/z^{2+}$  que interfieren con las  $m/z^+$  de los otros analitos (Ramos *et al.*, 2004), p. ej.,  $^{168}\text{Er}^{2+}$  interfiere con  $^{84}\text{Sr}^+$ .

La doble ionización depende de las condiciones instrumentales, tales como potencia del plasma y flujo de gases (Vroon *et al.*, 2008). La segunda energía de ionización del Er (11.9 eV) e Yb (12.2 eV), así como su temperatura de condensación, 50% Tc a  $10^{-4}$  bar; 1,630 y 1,528 K, respectivamente (Wood *et al.*, 2019) son muy similares a las de Sr (11.0 eV; 1,548 K) (NIST, 2019); esto conlleva a que su comportamiento durante la ablación láser, ionización en el plasma y transporte hacia el espectrómetro sean similares (Arevalo, 2014), así la formación de isotopos +2 de estas REE (con  $m/z^{+2}$  similares a  $m/z^+$  los otros analitos) causa interferencias en las

mediciones, caso contrario a la formación de isotopos +2 de los otros analitos que estarían por fuera de las masas detectadas por el multicolector.

El efecto total de las interferencias causadas por REE<sup>2+</sup> es la desviación negativa de <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr medido con respecto a un valor de referencia (Vroon *et al.*, 2008); sin embargo, esta desviación puede ser despreciable si la concentración de REE en los sustratos analizados es baja, como es en el caso de las bioapatitas (Müller y Anczkiewicz, 2016). Ramos *et al.* (2004), utilizaron soluciones del estándar isotópico NBS 987 (SrCO<sub>3</sub>) dopadas con diferentes proporciones de Er e Yb (Sr/REE 12.5 a 200), para demostrar que: a partir de una proporción REE/Sr > 0.02 el valor de <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr disminuye drásticamente con respecto al valor de referencia. Así mismo, Zhang *et al.* (2018) encontraron que: con proporciones (<sup>167</sup>Er+<sup>173</sup>Yb)/<sup>86</sup>Sr < 0.025 la desviación es menor a 50 ppm del valor de referencia; por ello es recomendable conocer las concentraciones de REE de los materiales que se van a analizar por LA.

Debido al bajo contenido de REE en esmalte su corrección normalmente no es necesaria (p. ej., Müller y Anczkiewicz, 2016; Willmes *et al.*, 2016), sin embargo, en los análisis LA-MC-ICP-MS es común que se mida la señal de los isótopos <sup>167</sup>Er<sup>2+</sup> y <sup>173</sup>Yb<sup>2+</sup> en las proporciones m/z<sup>+</sup> 83.5 y 86.5 respectivamente (Vroon *et al.*, 2008). En el caso de las bioapatitas modernas o fósiles/arqueológicas bien conservadas las concentraciones de REE están en el orden de (sub)ppb (Müller y Anczkiewicz, 2016). Sin embargo, la concentración de REE depende de los procesos de diagénesis debido a que pueden causar incrementos en la concentración de estos elementos *post mortem* (Reynard y Balter, 2014) (ver Sección 2.2.3).

### 3) Dímeros (CaCa), arguros (CaAr) y fosfatos (CaPO) de calcio

A pesar de que se ha propuesto la formación de interferencias moleculares como CaCa, ArCa (p. ej., Willmes *et al.*, 2016), CaPO (p. ej., Willmes *et al.*, 2016) o incluso ArPO (Weber *et al.*, 2017) en el plasma, diversos estudios (p.ej., Ramos *et al.*, 2004; Müller y Anczkiewicz, 2016; Zhang *et al.*, 2018) sugieren que su efecto en la exactitud de los datos  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  es despreciable; a continuación se mencionan algunos de estos:

- Müller y Anczkiewicz (2016), utilizaron soluciones de Ca-P ionizadas en un plasma seco, a alta resolución, lograron demostrar que la formación de  $^{40}\text{Ca}^{31}\text{P}^{16}\text{O}$  no se lleva a cabo, incluso bajo condiciones de alta producción de óxidos ( $\text{ThO}^+/\text{Th}^+ \sim 96\%$  contra lo usado típicamente 0.06%), por lo que dedujeron que “esta interferencia no ocurre a intensidades suficientemente altas como para explicar las desviaciones en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  con el valor de referencia observadas en algunos casos durante los análisis LA-MC-ICP-MS de apatitas” (Müller y Anczkiewicz, 2016);
- Paton *et al.* (2007) demostraron que los iones moleculares formados con el Ca (monitoreados en  $m/z^+ 84$ ) producen un incremento de  $\sim 0.00024\text{‰}$  en los datos  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ;
- Ramos *et al.* (2004), en soluciones dopadas con Ca (Ca/Sr entre 50-550) no encontraron cambios significativos en la proporción  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  analizada por MC-ICP-MS entre las diferentes muestras (2SD = 0.00004; n = 45), lo que implica que los iones moleculares formados por el Ca no tienen un efecto deletéreo sobre los datos  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ .

Considerando estos estudios, en la presente Tesis estas interferencias no se corrigieron y no se tratan con mayor detalle.

#### 4) Rubidio (Rb)

El Rb [ $^{85}\text{Rb}$  (72.17%) y  $^{87}\text{Rb}$  (27.83%)] se encuentra en la bioapatita dental sustituyendo al Ca (Mao *et al.*, 2016), sin embargo, en una proporción mucho menor al Sr; p. ej.,  $\sim 0.15$  ppm Rb, y  $\sim 170$  ppm de Sr (Rb/Sr  $\sim 0.0009$ ) en dientes de humano (Willmes *et al.*, 2016). Aún con el bajo contenido de Rb que presentan las bioapatitas la exactitud de los análisis isotópicos se ve seriamente afectada por la presencia del  $^{87}\text{Rb}$ , por ello es necesario corregirlo para obtener una exactitud aceptable [p. ej.,  $\leq 50$  ppm de diferencia con el valor de referencia (Lewis *et al.*, 2014)]. A su vez, se ha demostrado que la exactitud de los resultados obtenidos por LA-MC-ICP-MS está en función de la proporción Rb/Sr; mientras mayor es Rb/Sr menor es la exactitud, esto se atribuye al fraccionamiento elemental Rb/Sr (Zhang *et al.*, 2018); Ramos *et al.* (2004) analizaron en MC-ICP-MS soluciones del estándar NBS 987 con incrementos en la proporción de Rb y encontraron que a valores de Rb/Sr  $> 0.002$  los resultados comenzaban a ser menos exactos; sin embargo, los mismos autores mencionan haber logrado analizar de forma efectiva materiales con Rb/Sr  $\sim 0.05$ . Otros autores han propuesto límites Rb/Sr menos estrictos, p. ej., 0.02 (López-Martínez *et al.*, 2017), 0.14 (Jackson y Hart, 2006).

La corrección de la interferencia  $^{87}\text{Rb}$  usualmente se hace con el método de *peak stripping* (Vroon *et al.*, 2008) que consiste en medir la señal del  $^{85}\text{Rb}$  y calcular al  $^{87}\text{Rb}$  por su abundancia natural, el voltaje aportado por  $^{87}\text{Rb}$  a la señal en  $m/z^+ 87$  se resta para obtener el voltaje del  $^{87}\text{Sr}$ ; se utiliza la ecuación exponencial para considerar el fraccionamiento  $^{85}\text{Rb}/^{87}\text{Rb}$  y obtener un valor más exacto de  $^{87}\text{Rb}$  (Paton *et al.*, 2007; Vroon *et al.*, 2008) (Ecuación 3.3 y 3.4, Sección 3.2.2 inciso c). En estos casos es normal que se asuma que el fraccionamiento isotópico instrumentalmente inducido del Rb es igual al de Sr (Vroon *et al.*, 2008); en este sentido, la diferencia que pudiese existir entre ambos fraccionamientos, de acuerdo a Paton *et al.* (2007), debería ser insignificante con respecto a la precisión analítica ( $\sim 0.00002$ ; 2 SD). Por otra parte, Müller y Anczkiewicz (2016) utilizaron vidrios

estándar con matriz similar al esmalte [Ca-P-(Si)] para demostrar la diferencia entre ambos fraccionamientos, encontraron que el valor Rb/Sr de referencia/medido para tres vidrios con diferentes composiciones fue  $1.155 \pm 0.023$  (1 SD), resultado que se atribuyó a las diferentes propiedades físico químicas que existen entre el Rb y el Sr (p. ej., punto de fusión, primera energía de ionización); el factor calculado lo utilizaron durante la corrección del  $^{87}\text{Rb}$  y con ello lograron obtener mayor exactitud en sus resultados  $^{85}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$  (utilizado como indicador de la proporción molar Rb/Sr).

Aun llevando a cabo la corrección de las interferencias isobáricas se pueden registrar desviaciones residuales de los datos  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  obtenidos por LA con respecto a los valores de referencia atribuidos al fraccionamiento Rb/Sr (Vroon *et al.*, 2008); estas desviaciones se pueden corregir por medio de una curva de calibración; p. ej., Zhang *et al.* (2018) construyeron una curva de calibración con estándares de diferente proporción Rb/Sr, graficaron la desviación obtenida con respecto al valor de referencia contra  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ , la ecuación obtenida la utilizaron para corregir los valores  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ . Estos autores encontraron que entre cada sesión analítica la pendiente de la ecuación se modificaba debido a cambios ligeros en las condiciones analíticas, p. ej., radiofrecuencia, flujo de gases, diámetro del láser y posición de la antorcha del plasma.

Otra manera de corregir estas desviaciones residuales en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  es a partir del método de calibración externa con estándares (*bracketing*) que consiste en la medición de estándares cercanos entre sí pero que encierren a la muestra (Molina *et al.*, 2012) lo que permite hacer interpolaciones con respecto a los análisis obtenidos para la muestra, ya que el comportamiento de los parámetros instrumentales y por lo tanto del fraccionamiento elemental e isotópico instrumentalmente inducido son aproximadamente constantes dentro de ese intervalo (Albarède y Beard, 2004; Molina *et al.*, 2012). Además de que el fraccionamiento isotópico del Rb y del Sr (y por lo tanto el fraccionamiento Rb/Sr)

varía ligeramente durante una sesión analítica, produciendo modificaciones en el valor  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  analizado por LA-MC-ICP-MS (Albarède y Beard, 2004), existe una dependencia de la señal analítica con la matriz del analito, que se conoce como efecto matriz y se da por los procesos de interacción láser-sólido que son dependientes de las propiedades químicas y físicas de la matriz de los analitos, como: color, densidad, transparencia, composición, coeficiente de absorción, mineralogía (fase mineral), reflectividad superficial, propiedades térmicas, forma química (orgánica o inorgánica); esto hace necesario que la calibración por *bracketing* se haga a partir de materiales que presenten una matriz igual o similar al analito (Zhang *et al.*, 2016) (ver más adelante). Aproximaciones por *bracketing* se pueden utilizar para estimar el fraccionamiento  $^{85}\text{Rb}/^{87}\text{Rb}$  con lo que se puede calcular el factor de fraccionamiento  $\beta$  del Rb y así conocer de forma más exacta la cantidad de  $^{87}\text{Rb}$  en la señal  $m/z^+ 87$  (p. ej., Yim *et al.*, 2021), sin embargo, en materiales con bajo Rb/Sr, como es el caso de las bioapatitas, es posible asumir que  $\beta_{\text{Rb}} \approx \beta_{\text{Sr}}$  (p. ej., Woodhead *et al.*, 2005).

A pesar de la diversa cantidad de materiales de referencia sintéticos y naturales disponibles en el mercado, no existe alguno que presente una matriz igual o similar a la bioapatita por lo que es necesario utilizar materiales naturales que tengan las características adecuadas, *i.e.*, homogéneo a nivel microscópico en su composición, abundante y estable; algunos ejemplos de materiales utilizados por otros autores se enlistan en la Tabla 2.2.

En la presente Tesis se optó por utilizar la dentina de tiburón como material de referencia externo, este material, como se demuestra más adelante, es homogéneo en su isotopía  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  lo que permite que sea un buen candidato a material de referencia externo.

Tabla 2.2. Materiales de referencia con matriz de bioapatita utilizados en el análisis de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  por LA-MC-ICP-MS

| Material  | Referencia                    |
|---|-------------------------------|
| NIST 1400 "ceniza de hueso" sinterizado a 2GPa y 700 °C [Sr = 250 ppm; $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{TIMS}}=0.713104\pm 0.000019$ ]   | Balter <i>et al.</i> , 2008   |
| Diente de roedor moderno  | Copeland <i>et al.</i> , 2008 |
| Diente vacuno arqueológico ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.7115$ );<br>diente de cachalote actual ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.7092$ )   | Richards <i>et al.</i> , 2008 |
| Diente de roedor ( <i>Otomys sp.</i> ) [ $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{LA}} = 0.72989\pm 0.00029$ ]   | Le Roux <i>et al.</i> , 2014  |
| Diente porcino moderno  | Lewis <i>et al.</i> , 2014    |
| Esmaltoide de tiburón moderno (Sr $\approx$ 2500 $\mu\text{g/g}$ ; $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.709171\pm 0.000053$ )   | Müller y Anczkiewicz, 2016    |
| Almeja gigante moderna ( <i>Tridachnia gigas</i> ; $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.70920\pm 0.000005$ )  | Willmes <i>et al.</i> , 2016  |
| Esmaltoide:<br>tiburón [Sr = 1100 ppm; $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{ICP}} = 0.70916\pm 0.00004$ ]<br>Esmalte:<br>vacuno [Sr = 350 ppm; $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{ICP}} = 0.70881\pm 0.00008$ ],<br>porcino [Sr = 250 ppm; $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{ICP}} = 0.70897\pm 0.00012$ ] y<br>humano [Sr = 100 ppm; $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{ICP}} = 0.713104\pm 0.000019$ ] | Lugli <i>et al.</i> 2017      |

### 3. METODOLOGÍA

En este Capítulo se presentan los resultados obtenidos durante la implementación de una metodología analítica adecuada para el análisis LA-MC-ICP-MS de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en esmalte dental. Primero, se caracterizó elemental e isotópicamente bioapatita de animales recientes (tiburón, asno y vaca) utilizando técnicas por solución y por ablación láser [TIMS y (LA)-(Q,MC)-ICP-MS]. Posteriormente, a partir la dentina de tiburón se evaluó el efecto que tienen distintos parámetros instrumentales en el fraccionamiento Rb/Sr y en la exactitud ( $\Delta_{\text{LA-TIMS}}$ ,  $\Delta_{\text{LA-sol}}$ ) de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  determinada por LA-MC-ICP-MS. Por último,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  se analizó por LA-MC-ICP-MS en las bioapatitas (C-VER, E-TQS, B-TQS y B-COL), utilizando dentina de tiburón como material de referencia; los resultados obtenidos sirvieron para validar la metodología implementada.

### 3.1.1. Obtención del material

Se seleccionaron materiales dentales que por las condiciones de desarrollo del portador su isotopía de Sr debería de ser homogénea; los criterios considerados para la selección del material fueron:

- a) Animales recientes; esto asegura que el tejido dental no haya sufrido cambios composicionales por efectos de los procesos de diagénesis (Copeland *et al.*, 2010); además, la bioapatita reciente se caracteriza por tener baja concentración de REE (Müller y Anczkiewicz, 2016), elementos causantes de interferencias en los análisis de Sr por LA-MC-ICP-MS (Ramos *et al.*, 2004).
- b) Animales que obtuvieron su alimento y bebida de una misma fuente durante el transcurso del proceso de biomineralización; esta condición asegura que el material dental tenga una proporción  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  homogénea en el esmalte; p. ej., animales de granja (Lewis *et al.*, 2014), o animales marinos (Müller y Anczkiewicz, 2016).

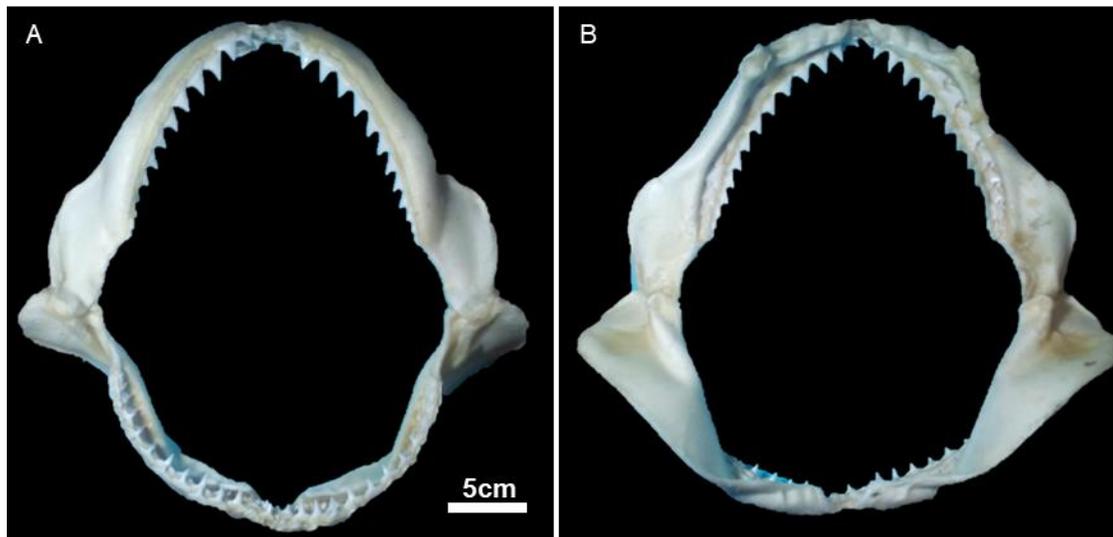
Para hacer referencia a la posición anatómica de las piezas dentales de los mamíferos se utilizaron: letras mayúsculas para denotar las piezas del maxilar (o mandíbula superior) y letras minúsculas para la mandíbula (inferior). Las letras se acompañan por un subíndice que indica la posición del diente en la mandíbula: i o I, incisivos; p o P premolares y m o M a los molares (Seetah *et al.*, 2014). La misma nomenclatura se utilizó para los mamíferos (recientes y fósiles) analizados en esta Tesis.

En el caso de los dientes de tiburón no se tomó ninguna nomenclatura que definiera la posición anatómica de cada diente.

El material dental seleccionado en esta Tesis, para los análisis isotópicos de Sr corresponde a diferentes animales de diferentes localidades se describe en los siguientes incisos:

1) Material dental de C-VER (*Carcharhinus leucas*; Veracruz, México)

De Veracruz, México, se obtuvo una mandíbula completa de *Carcharhinus leucas* (tiburón toro, ejemplar C-VER; Figura 3.1); de la parte superior se extrajeron las piezas dentales, para ello se sumergió en agua hirviendo durante ~3 min., así el tejido cartilaginoso que mantiene los dientes unidos a la mandíbula se suavizó y permitió retirarlos; posteriormente los dientes se limpiaron con agua caliente hasta retirar todo el material cartilaginoso.



↑Figura 3.1. Mandíbula de C-VER [*C. leucas* (tiburón toro)] procedente de Veracruz (México). A; vista frontal. B; vista posterior. En ambas imágenes la mandíbula superior está orientada hacia la parte superior de la Figura

2) Material dental de E-TQS y B-TQS (*Equus asinus* y *Bos primigenius*; CEIEPAA-UNAM; Querétaro, México)

En el Centro de Enseñanza, Investigación y Extensión en Producción Animal en Altiplano (CEIEPAA) de la UNAM, ubicado en Tequisquiapan, Querétaro, se colectaron piezas dentales de los restos de un asno y de una vaca descritos a continuación:

- a) *Equus asinus* (asno, ejemplar E-TQS; Figura 3.2). De la mandíbula inferior se extrajeron los incisivos  $i_1$  e  $i_2$  izquierdos y los incisivos  $i_1$ ,  $i_2$  e  $i_3$ ; los premolares  $p_3$  y  $p_4$ , y el molar  $m_2$  derechos.
- b) *Bos primigenius* raza Limousin (vaca, ejemplar B-TQS; Figura 3.3). De la mandíbula inferior izquierda se extrajeron los premolares  $p_3$  y  $p_4$  y los molares  $m_1$ ,  $m_2$  y  $m_3$ ; de la mandíbula superior izquierda se extrajeron los premolares  $P^3$  y  $P^4$  y los molares  $M^1$ ,  $M^2$  y  $M^3$ .

Es importante hacer notar que ambos ejemplares habían muerto recientemente lo que asegura que su isotopía de Sr no hayan sufrido alteraciones *post mortem* por procesos diagenéticos (Retzmann *et al.*, 2019); además, los animales fueron alimentados con productos cultivados dentro del CEIEPAA durante la maduración de sus dientes, por lo que  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en esmalte debería ser homogénea *inter-* e *intra-*dientes (Lewis *et al.*, 2014); estos ejemplares perecieron siendo adultos viejos, lo que asegura que su esmalte estuviera completamente mineralizado (Hillson, 2005).



Figura 3.2. Vista oclusal de la mandíbula inferior del ejemplar E-TQS (*E. asinus*) colectada en Tequisquiapan (Querétaro, México) dentro del CEIEPAA-UNAM. A; detalle de los molares (m) y ↑premolares (p) permanentes; nótese que después de  $m_2$ , hacia el plano mesial, deberían de estar los alveolos dentarios correspondientes a  $m_1$ , sin embargo, no se encuentran (?);  $p_2$  está ausente en ambos lados. B; detalle de los incisivos permanentes (i) izquierdos (Izq.) y derechos (Der.);  $i_3$  está ausente en ambos lados. La nomenclatura se modificó de Hillson (2005) con base en Seetah *et al.* (2014)

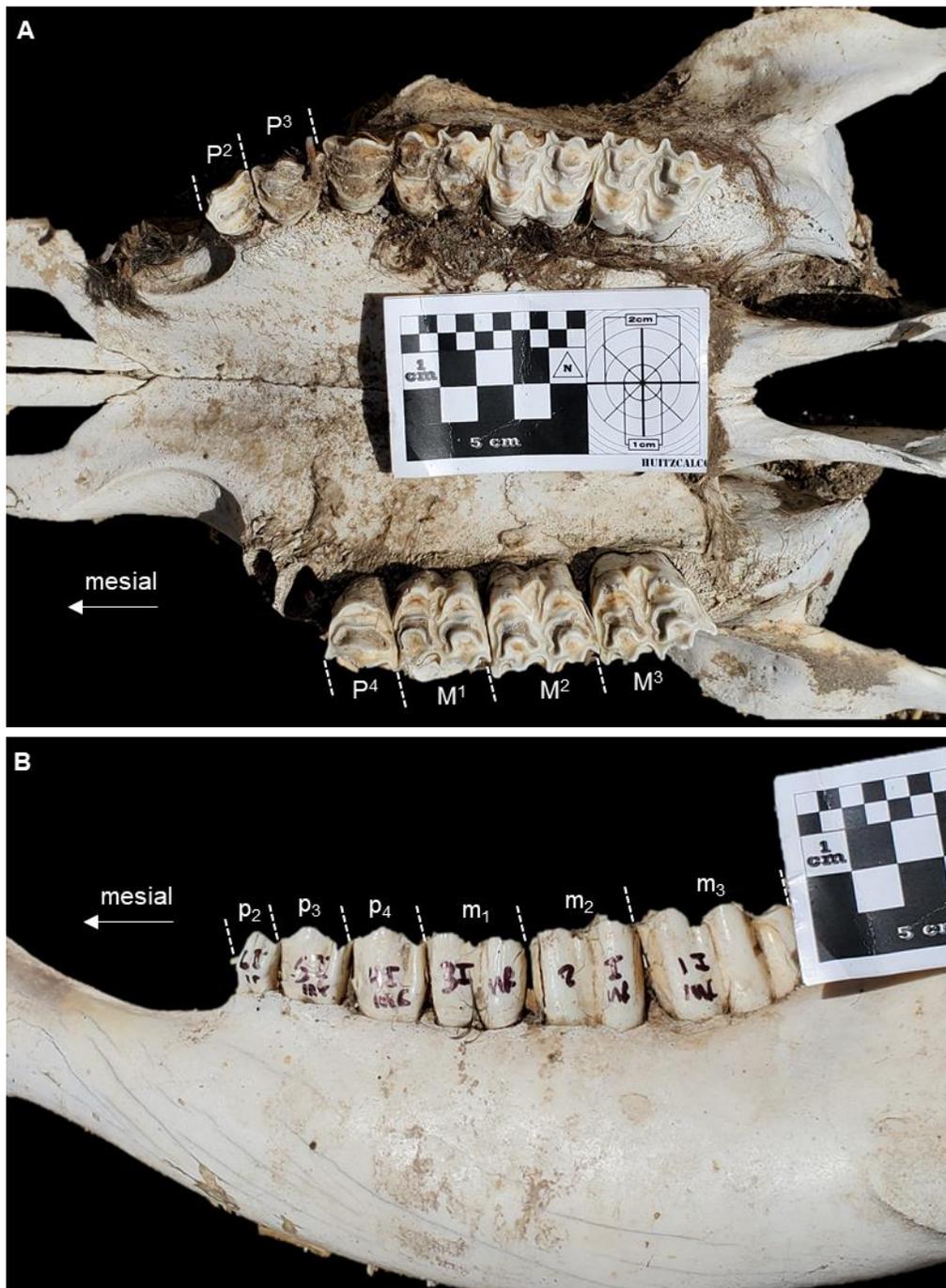


Figura 3.3. A; vista oclusal de la mandíbula superior del ejemplar B-TQS (*B. primigenius* raza Limousin) colectada en Tequisquiapan (Querétaro, México) dentro del CEIEPAA-UNAM; se señalan ↑ los premolares (P) y molares (M); P<sup>3</sup> y P<sup>2</sup> izquierdos estaban ausentes. B; vista de la superficie labial de la mandíbula inferior izquierda; se señalan los molares (m) y premolares (p); los incisivos estaban ausentes. La nomenclatura se modificó de Hillson (2005) con base en Seetah *et al.* (2014)

### 3) Material dental de B-COL (*Bos primigenius*; Colima, México)

En Colima, México, se colectó un molar de *B. primigenius* (vaca), probablemente M<sup>1</sup> o M<sup>2</sup> de la mandíbula superior derecha (ejemplar B-COL; Figura 3.4). En este caso se desconoce si se trataba de un animal de granja o de pastoreo, en cuyo caso no se pudo asumir la homogeneidad de <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr y su uso como material de referencia quedó descartado, sin embargo, esta muestra se utilizó para la validación de la metodología de análisis isotópico de Sr en esmalte por LA-MC-ICP-MS.

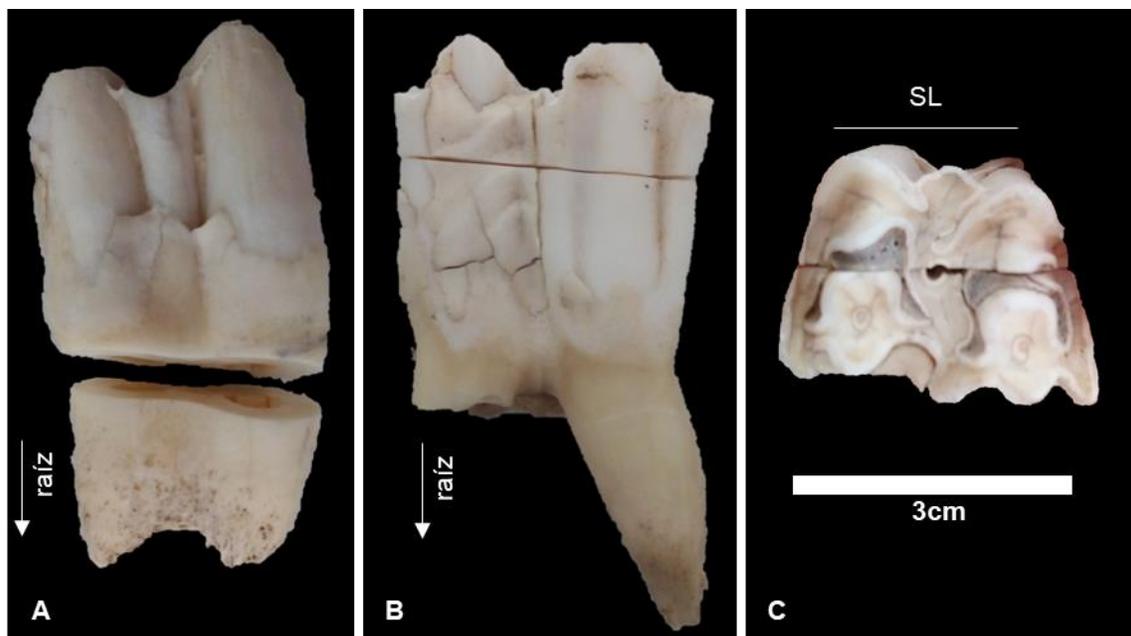


Figura 3.4. Molar superior, probablemente M<sup>1</sup> o M<sup>2</sup> derecho, del ejemplar B-COL (*B. primigenius*) colectado en Colima (México). A; vista de la superficie lingual. B; vista de la superficie labial. C; vista oclusal; se señala la superficie lingual (SL). La escala en mostrada en C es la misma para las tres imágenes. Las fotografías del molar se tomaron después de haberlo seccionado para su tratamiento

En general, todo el material dental (tiburón, vaca y asno) se cepilló con detergente líquido comercial y se enjuagó con agua corriente varias veces; posteriormente se dejó secar por varios días a temperatura ambiente hasta su preparación para los análisis elementales e isotópicos.

### 3.1.2. Preparación del material

El tratamiento del material para el análisis por ablación láser [LA-(MC,Q)-ICP-MS] se llevó a cabo en el Taller de Laminación en conjunto con el Taller de Molienda, ambos pertenecientes al Centro de Geociencias de la UNAM (CEGEO; Juriquilla, Querétaro); los tratamientos de pulverización u obtención de fragmentos para análisis por solución [TIMS y (MC,Q)-ICP-MS] se hicieron en el Taller de Micromuestreo del mismo centro; la disolución y tratamiento de separación Rb/Sr se llevó a cabo en el Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (CICESE, Baja California) para las muestras analizadas por TIMS y Q-ICP-MS, o en el Laboratorio Ultralimpio del CGEO para el caso de los análisis MC-ICP-MS.

En la Tabla 3.1 se resumen todas las muestras y se incluye el tipo de análisis que se hizo a cada una. Los diferentes tratamientos se describen a continuación:

- a) Tratamiento para muestras a analizar por solución; las piezas dentales se limpiaron con acetona (JT Barker 99.70%) en un limpiador ultrasónico con baño de agua caliente (~45 °C) durante ~20 minutos (las muestras se mantuvieron en vasos de precipitado independientes y aislados del baño de agua), después se enjuagaron con acetona y posteriormente con agua desionizada varias veces. A continuación, se lavaron con agua desionizada en el mismo limpiador ultrasónico a ~45 °C durante ~30 minutos y se enjuagaron varias veces con agua desionizada (proceso por triplicado). Por último, se dejaron secar en un horno a ~60 °C durante ~24 horas.

En un primer muestreo el material dental (sólo muestra C3 de tiburón) se pulverizó con ayuda de una broca de tungsteno y el polvo se colectó en viales

de plástico para su posterior tratamiento químico; sin embargo, este polvo es de difícil manipulación y está sujeto a contaminarse con polvo atmosférico.

Para evitar el uso de polvos, las muestras posteriores se trabajaron en forma de fragmentos. Con brocas diamantadas se retiró el material no deseado de secciones completas de esmalte (asno y vaca) o dentina (tiburón). Los fragmentos obtenidos se limpiaron como se describe al inicio de este inciso. Las imágenes que ilustran las partes analizadas de cada diente se pueden consultar en las Secciones 4.1.2 (asno) y 4.1.3. (vaca). La disolución y tratamiento químico de separación Rb/Sr previo al análisis se hizo de acuerdo con lo reportado por Pindell *et al.* (2020).

- b) Tratamiento de muestras para ablación láser [LA-(MC-, Q-)ICP-MS]; en este caso las piezas dentales grandes (asno y vaca) se seccionaron longitudinalmente con un disco diamantado, los fragmentos (o dientes completos en el caso de tiburón) se colocaron en moldes plásticos que se rellenaron con resina epóxica, las probetas obtenidas se desbastaron hasta revelar los tejidos dentales (esmalte o esmaltoide, y dentina), posteriormente se pulieron con papel de lija disminuyendo gradualmente el tamaño de partícula de abrasivo hasta llegar a 22  $\mu\text{m}$  (o P800). Posteriormente se lavaron con jabón comercial y un cepillo plástico, y se enjuagaron varias veces con agua corriente, seguida de varios enjuagues con agua desionizada; en seguida, se lavaron con agua desionizada en un baño ultrasónico a  $\sim 45$  °C y se enjuagaron varias veces con agua desionizada (proceso por triplicado). Por último, se dejaron secar por aproximadamente una semana a temperatura ambiente. Las Figuras 3.5 a 3.7 contienen las fotografías de las muestras obtenidas.

Tabla 3.1. Muestras de las piezas dentales de los ejemplares modernos

| Ejemplar | Muestra | Análisis <sup>a</sup> | Taxón  | Pieza <sup>b</sup>               | Procedencia  |
|----------|---------|-----------------------|--|----------------------------------|--|
| C-VER    | C1      | 1, 2                  | <i>Carcharhinus leucas</i><br>(tiburón toro)                     | Dientes de la mandíbula superior | Veracruz, México.                                      |
|          | C2      | 1, 2                  |  |                                  |  |
|          | C3      | 1, 3, 4, 5            |  |                                  |  |
|          | C4      | 1, 2                  |  | Cuello y corona                  |  |
|          | C5      | 1, 2                  |  |                                  |  |
|          | C6      | 4                     |  |                                  |  |
|          | C7      | 4                     |  |                                  |  |
|          | C8      | 4                     |  |                                  |  |
|          | C9      | 4                     |  |                                  |  |
| B-TQS    | BM1     | 1, 2                  | <i>Bos primigenius</i> ,<br>raza Limousin <sup>c</sup><br>(vaca) | M <sup>1</sup> der.              | Tequisquiapan,<br>Querétaro, México.<br>(CEIEPAA-UNAM) |
|          | BM2     | 1, 2                  |  | M <sup>2</sup> der.              |  |
|          | BM3     | 1, 2                  |  | M <sup>3</sup> der.              |  |
|          | Bm1     | 1, 2                  |  | m <sub>1</sub> der.              |  |
|          | Bm2     | 1, 2                  |  | m <sub>2</sub> der.              |  |
|          | Bm3     | 1, 2                  |  | m <sub>3</sub> der.              |  |
|          | Bm3s    | 4                     |  | m <sub>3</sub> izq.              |  |
| E-TQS    | Ei2     | 1, 2                  | <i>Equus asinus</i> <sup>d</sup><br>(asno)                       | i <sub>2</sub> izq.              | Tequisquiapan,<br>Querétaro, México.<br>(CEIEPAA-UNAM) |
|          | Ei3     | 1, 2                  |  | i <sub>3</sub> der.              |  |
|          | Ep4     | 1, 2                  |  | p <sub>4</sub> der.              |  |
|          | Em2     | 1, 2                  |  | m <sub>2</sub> der.              |  |
|          | Ei2Ds   | 4                     |  | i <sub>2</sub> der.              |  |
| B-COL    | Bcol    | 1, 2                  | <i>Bos primigenius</i><br>(vaca)                                 | M der.                           | Colima, México.  |
|          | Bcol-a  | 1, 2                  |  |                                  |  |
|          | Bcol-s  | 3, 5                  |  |                                  |  |

<sup>a</sup> Tipo de análisis. Por ablación láser: 1 = LA-Q-ICP-MS y 2 = LA-MC-ICP-MS. Por solución: 3 = Q-ICP-MS, 4 = MC-ICP-MS y 5 = TIMS

<sup>b</sup> i=incisivo inferior, M y m=molar, p=premolar, mayúsculas denotan una pieza dental de la mandíbula superior y minúsculas de la mandíbula inferior; der. = derecho, izq. = izquierdo

<sup>c</sup> Del material de B-TQS, se consideraron dientes mineralizados durante diferentes edades ontológicas: los molares m<sub>1</sub> y M<sup>1</sup> (< 0 a 1 año), m<sub>2</sub> y M<sup>2</sup> (0 a 2.5 años), y, m<sub>3</sub> y M<sup>3</sup> (0.5 a 3.5 años) (Knipper, 2009)

<sup>d</sup> Del material de E-TQS se seleccionaron dientes formados a diferentes edades ontológicas: los incisivos i<sub>2</sub> (erupción 3 a 4 años) e i<sub>3</sub> (erupción 4 a 4.5 años); el premolar p<sub>4</sub> (mineralización ~1 a 4.5; erupción 3.5 a 4 años) y el molar m<sub>2</sub> derechos (mineralización 0.5 a 3 años; erupción 1.5 a 2 años) (Hillson, 2005; Hoppe *et al.*, 2004; Lkhagvasuren *et al.*, 2013)

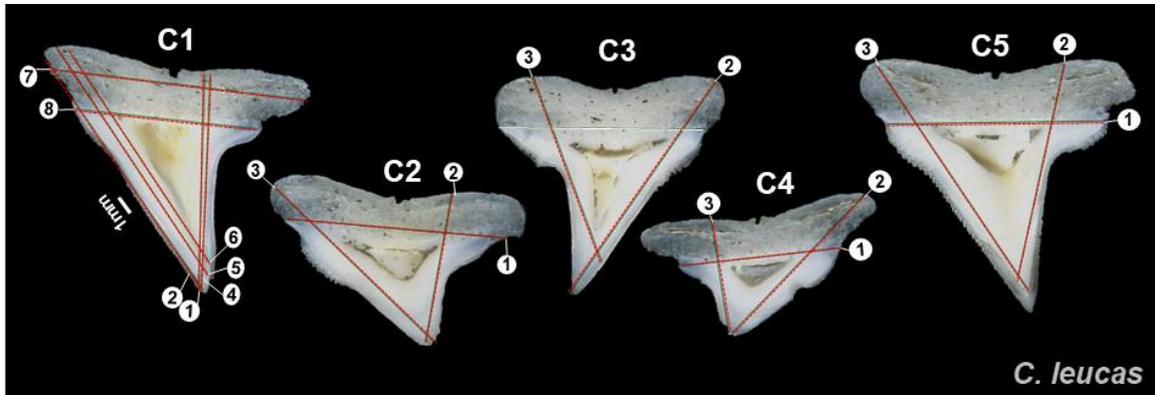


Figura 3.5. Sección longitudinal de cinco dientes (C1 a C5) de la mandíbula superior de C-VER tratados para análisis por LA. Las líneas rojas ejemplifican algunos de los transectos que se analizaron por LA-Q-ICP-MS. La escala (1mm) es la misma para todos los dientes en esta Figura. La corona de los dientes está hacia la base de la Figura.

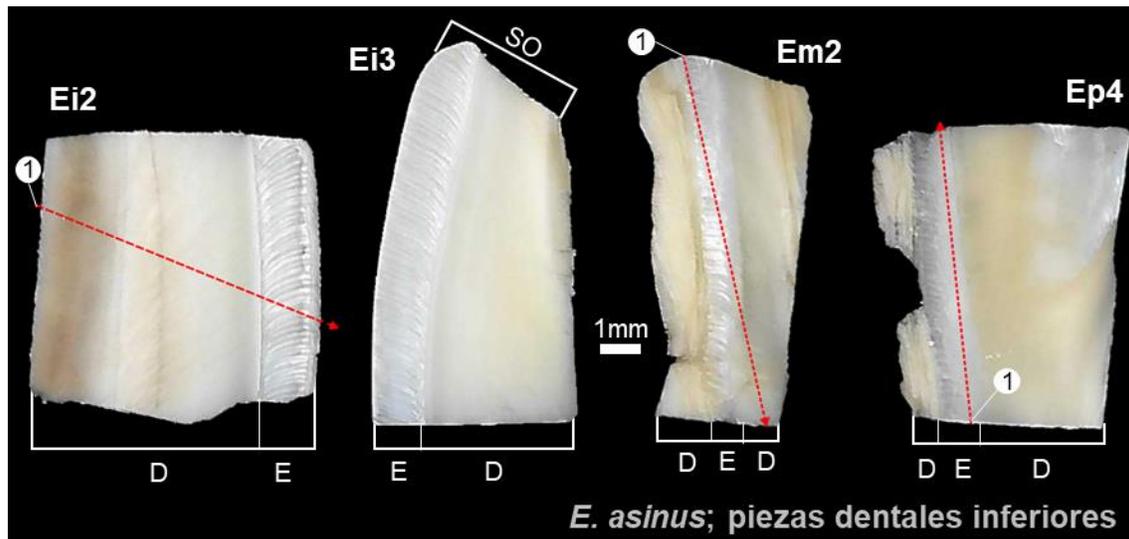


Figura 3.6. Corte longitudinal de fragmentos dentales de la mandíbula inferior de asno tratados para análisis por LA; están señaladas las partes correspondientes al esmalte (E) y dentina (D); sólo Ei3 llega hasta la superficie oclusal (SO). Los números en los círculos blancos ejemplifican algunos de los análisis LA-Q-ICP-MS que se hicieron a estas muestras; con la muestra Ei3 se realizó el mapa de distribución.

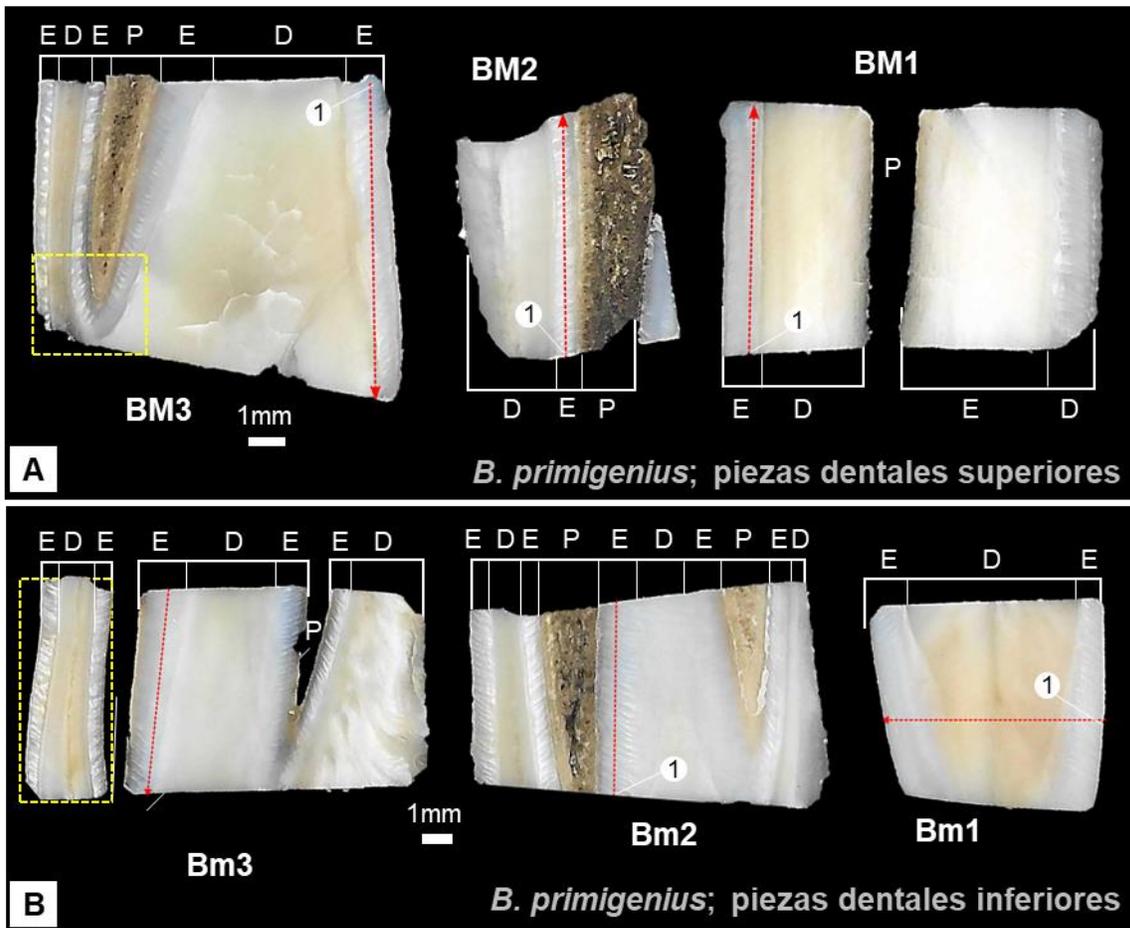


Figura 3.7. Corte transversal de los fragmentos de dientes de *B. primigenius* tratados para LA. A; piezas dentales de la mandíbula superior. B; piezas dentales de la mandíbula inferior. Se señalan las zonas correspondientes al esmalte (E), dentina (D) y la cavidad pulpar (P). Las líneas rojas punteadas ejemplifican algunas ablaciones que se hicieron por LA-Q-ICP-MS. En amarillo está señalada el área que se analizó por LA para los mapas elementales

## 3.2. MÉTODOS INSTRUMENTALES

### 3.2.1. LA-Q-ICP-MS

Todos los análisis LA-Q-ICP-MS se realizaron con un espectrómetro de masas cuadrupolar Thermo Scientific iCAP Qc, instalado en el Laboratorio de Estudios Isotópicos (LEI) ubicado en el CGEO de la UNAM, campus Juriquilla, Querétaro; el espectrómetro se encuentra acoplado a una estación Resonetics M-50 con un

muestreador láser de excímeros de ArF ( $\lambda = 193 \text{ nm}$ ); en un inicio se contaba con un láser LPX Pro que posteriormente se reemplazó por un COMPex Pro, ambos de la marca Coherent; el láser está enfocado a una celda de ablación de doble volumen S-155 (Laurin Technic) que asegura la obtención de señales homogéneas y un evacuación (*wash-out*) rápido y reproducible del material ablacionado en cualquier parte de la celda (Müller *et al.*, 2009).

Previo a la toma de muestras con el láser, los transectos por analizar con el láser se programaron en el software GeoStar v10.09, sobre la imagen digitalizada de las muestras se trazaron patrones lineales sobre los diferentes tejidos dentales (esmaltoide y dentina en los dientes de tiburón, y esmalte y dentina en los dientes de asno y vaca).

Al inicio de cada sesión analítica se optimizó el espectrómetro, este proceso consistió en escanear el vidrio estándar NIST 612 a una velocidad de 0.5 mm/s, con una tasa de repetición de 10 Hz y un diámetro del láser de 80  $\mu\text{m}$ . Se ajustaron los parámetros: posición z de la antorcha, el flujo de gas acarreador (Ar y He) y la radiofrecuencia hasta que la señal de  $^{238}\text{U}$  fuese  $> 1\,000\,000 \text{ cps}$ , la proporción  $\text{ThO}^+/\text{Th}^+ < 1\%$  y el fraccionamiento U/Th fuese el mínimo, en este caso, que el valor U/Th fuese cercano al esperado en el vidrio estándar NIST 612 (U/Th = 1-1.05).

El transecto del láser para la toma de muestras consistió en líneas rectas recorridas a una velocidad de 1 mm/min (modo transecto), o 5 mm/min (modo mapa), con una frecuencia de 5Hz y una fluencia (o densidad de energía) de 6 J/cm<sup>2</sup>; el diámetro del láser fue de 60  $\mu\text{m}$  en los transectos, para los mapeos se analizaron áreas formadas por transectos rectos con un diámetro de láser de 110  $\mu\text{m}$  separados por 95  $\mu\text{m}$ , estas condiciones permitieron un solapamiento entre los transectos de 17  $\mu\text{m}$ , como recomienda Paul *et al.* (2012), entre cada transecto analizado se permitió

la adquisición de la señal de fondo (i.e., solo los gases, sin encender el láser) durante ~15 s. Los analitos y los parámetros instrumentales utilizados durante los análisis se resumen en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Parámetros instrumentales utilizados en los análisis LA-Q-ICP-MS

| <b>Q-ICP-MS: Thermo Icap Qc</b>               |  |
|---|--|
| Poder RF                                      | 1500 W   |
| ThO <sup>+</sup> /Th <sup>+</sup>             | < 1%   |
| Tiempo de lavado                              | 15 s   |
| Analitos (tiempo de adquisición (s))          | <sup>43</sup> Ca (0.01), <sup>85</sup> Rb (0.01), <sup>88</sup> Sr (0.01), <sup>166</sup> Er (0.01), <sup>173</sup> Yb (0.01), <sup>238</sup> U (0.01) |
| <b>Láser: LPX Pro; COMPex Pro<sup>a</sup></b> |  |
| Longitud de onda                              | 193 nm   |
| Densidad de energía                           | 6 J/cm <sup>2</sup>  |
| Velocidad                                     | Transecto: 1 mm/min; mapeo: 5 y 9 mm/min   |
| Flujo de gas acarreador                       | He = 370 ml/min; Ar = 700 ml/min   |
| Tasa de repetición del láser                  | 5 Hz   |
| Diámetro del láser                            | 60-110 μm  |

<sup>a</sup> En un inicio el equipo contaba con el láser LPX Pro, posteriormente este fue sustituido por un láser COMPex Pro

## 1) Tratamiento de los datos LA-Q-ICP-MS

El procesamiento de los datos se hizo con el esquema de reducción de datos (ERD) *Trace Elements* de Iolite v3; modificado para calcular la proporción molar Rb/Sr y corregirla (ver inciso siguiente); como estándar interno se asignó al <sup>43</sup>Ca y se asumió una proporción estequiométrica de Ca del 26% en el caso de dentina de *C. leucas* (Lübke *et al.*, 2015) y 44.3% para el esmalte de *Bos* y de *Equus* (Licata *et al.*, 2020). En este caso se observó que diferentes porcentajes de Ca resultan en concentraciones distintas, se produjeron cambios de ~0.02 ppm de Rb y ~60 ppm en el caso de Sr por cada cambio del 1% de Ca, por ello es importante conocer el porcentaje de calcio en las muestras que se van a analizar; por otra parte, Rb/Sr resultó insensible a estos cambios; para el cálculo de los promedios se descartaron los datos que fueran mayores a ±2SD del promedio. El ERD *Trace Elements* sigue la sistemática descrita por Paton *et al.* (2011). Los mapas elementales se trazaron

con la función *CellSpace* del mismo software, los detalles de los cálculos hechos por esta función los describieron Paul *et al.* (2012).

### 1a) Corrección de la proporción molar Rb/Sr

En un intento por incrementar la exactitud de Rb/Sr en los datos obtenidos por ablación láser se introdujo al ERD un factor de corrección calculado a partir de la Ecuación (3.1) utilizando los datos de las muestras de tiburón. Una corrección similar fue utilizada con buenos resultados por Bernal *et al.* (2005); en su caso, para el fraccionamiento U/Th en análisis LA-MC-ICP-MS de vidrios silicatados y óxidos de hierro; en el presente trabajo las ecuaciones se modificaron para considerar el fraccionamiento Rb/Sr en el análisis LA-Q-ICP-MS de bioapatita y se asumió que este comportamiento es el mismo para las diferentes bioapatitas analizadas.

$$X_{\text{Rb/Sr}} = \frac{(\text{Rb/Sr})_{\text{LA}}}{(\text{Rb/Sr})_{\text{sol}}} \quad \text{Ecuación (3.1)}$$

donde:

$X_{\text{Rb/Sr}}$  = factor de corrección

$(\text{Rb/Sr})_{\text{LA}}$  = proporción molar Rb/Sr obtenida por LA-Q-ICP-MS

$(\text{Rb/Sr})_{\text{sol}}$  = promedio Rb/Sr obtenido por solución [en el caso de esta Tesis Rb se determinó en MC-ICP-MS y Sr por TIMS; las metodologías de análisis están reportadas por Waight *et al.* (2002)]

Rb/Sr de cada análisis se dividió entre el factor promedio ( $X'_{\text{Rb/Sr}}$ ) para obtener la Rb/Sr corregida [ $(\text{Rb/Sr})_{\text{corr}}$ ; Ecuación (3.2)].

$$(\text{Rb/Sr})_{\text{corr}} = \frac{(\text{Rb/Sr})_{\text{LA}}}{X'_{\text{Rb/Sr}}} \quad \text{Ecuación (3.2)}$$

donde:

$X'_{\text{Rb/Sr}}$  = factor de corrección promedio

$(\text{Rb/Sr})_{\text{corr}}$  = proporción Rb/Sr corregida

El factor promedio  $X'_{Rb/Sr}$  (~1.657) se calculó a partir de los resultados obtenidos para la dentina de todas las muestras de tiburón analizadas por LA-Q-ICP-MS (muestras C1-C5); el factor  $X'_{Rb/Sr}$  se aplicó a los a las muestras asno, vaca y gonfoterios (material fósil); es necesario hacer notar que este factor sólo se calculó en una ocasión, lo correcto sería establecer el factor para cada sesión analítica lo que conllevaría a utilizar muestras de tiburón como un estándar secundario en los análisis. En las Secciones posteriores sólo están incluyen los datos Rb/Sr corregidos, aunque no se indican con el subíndice *corr*.

A pesar de los esfuerzos por mejorar la metodología de análisis para obtener una mayor exactitud, la optimización de los análisis en esmalte dental por LA-Q-ICP-MS escapaba de los objetivos de esta tesis y no se trató más. Es importante agregar que el principal interés de estos análisis fue el de conocer la distribución de Rb y Sr entre y dentro de las piezas dentales del material dental reciente y en el caso de los fósiles evaluar la extensión de la diagénesis a partir de la distribución de U, Th, Er e Y, objetivos que se pudieron cumplir a pesar de la inexactitud de los datos LA.

### 3.2.2. LA-MC-ICP-MS

El instrumento LA-MC-ICP-MS alojado en el LEI del CGEO-UNAM es un espectrómetro de masas con multicolector Thermo Scientific Neptune Plus; acoplado al sistema de muestreo por ablación láser (Resonetics M-50, COMPex Pro) descrito en la Sección 3.3.2.

Tabla 3.3. Parámetros analíticos del instrumento LA-MC-ICP-MS

| <b>Q-ICP-MS: Thermo Scientific Neptune Plus</b> |   |
|---|---|
| Poder RF  | 950.1100 W  |
| ThO <sup>+</sup> /Th <sup>+</sup>               | < 1%  |
| Tiempo de lavado                                | 15 s  |
| Flujo de N <sub>2</sub>                         | 0-7 ml/min  |
| m/z <sup>+</sup> analizadas                     | 83 (Kr <sup>+</sup> ), 83.5 ( <sup>167</sup> Er <sup>2+</sup> ), 84 [(Kr+Sr) <sup>+</sup> ], 85 (Rb <sup>+</sup> ), 86 [(Kr+Sr) <sup>+</sup> ], 86.5 ( <sup>173</sup> Yb <sup>2+</sup> ), 87 [(Rb+Sr) <sup>+</sup> ], 88 (Sr <sup>+</sup> ) |
| <b>Láser: COMPex Pro</b>                        |   |
| Densidad de energía                             | 6 J/cm <sup>2</sup>   |
| Velocidad                                       | Transecto: 1 mm/min   |
| Flujo de gas acarreador                         | He = 370 ml/min; Ar = 700 ml/min  |
| Tasa de repetición del láser                    | 5 Hz  |
| Diámetro del láser                              | 40-110 μm   |

Al inicio de cada sesión analítica las copas Faraday (o colectores) L4, L3, L2, L1, C, H1, H2 y H3 se alinearon con las proporciones m/z<sup>+</sup> 83, 83.5, 84, 85, 86, 86.5, 87 y 88 respectivamente (Tabla 3.4); la alineación de las m/z<sup>+</sup> enteras por ablación continua del vidrio estándar NIST 614, que presenta bajas concentraciones de Rb y Sr lo que evita que estos elementos se acumulen en el sistema de transporte de la muestra ( Ramos *et al.*, 2004; Müller y Anczkiewicz, 2016). La ablación se hizo a una velocidad de 1 mm/min, con un diámetro de laser de 44 μm, un flujo de N<sub>2</sub> de 5 ml/min, una tasa de repetición de 5 Hz y una energía de ~6 J/cm<sup>2</sup>. Una vez centrados los colectores se obtuvo una sensibilidad instrumental de ~0.7 mV/ppm en la copa H3 (<sup>88</sup>Sr<sup>+</sup>). Para centrar las copas en m/z<sup>+</sup> intermedias (83.5 y 86.5) se utilizó el vidrio estándar NIST 612 (la baja proporción de REE en NIST 614 dificultó su detección) en este caso el diámetro de láser fue de 80 μm, con una de repetición de 10 Hz, estos colectores (L3 y H1) sirvieron para monitorear la formación de REE<sup>2+</sup> (p. ej., Vroon *et al.*, 2008).

Al inicio y final de cada análisis se midió la señal de fondo (*i.e.*, sólo flujo de gases, sin encender el láser) por un tiempo ≥ 15 s, se observó que H3 y H2 alineadas en masas de Rb y Sr tuvieron señal, en particular H3 tuvo la mayor; esto probablemente se debió a material (Rb y Sr) acumulado en el sistema de transporte de la muestras

o erosionado de alguna de sus piezas (Vroon *et al.*, 2008); no obstante, la señal de fondo se restó *post* análisis para eliminar la contribución de estos isótopos a la señal de las muestras (ver más adelante).

Tabla 3.4. Configuración de las copas Faraday (o colectores) utilizada durante los análisis isotópicos de Sr por LA-MC-ICP-MS; una Tabla que incluye las otras interferencias isobáricas de los isótopos de Sr se puede consultar en la Sección 2.3.1

| Colector         | L4              | L3                              | L2                                | L1              | C                                 | H1                              | H2                                | H3              |
|------------------|-----------------|---------------------------------|-----------------------------------|-----------------|-----------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|-----------------|
| m/z <sup>+</sup> | 83              | 83.5                            | 84                                | 85              | 86                                | 86.5                            | 87                                | 88              |
| Analito          | Kr <sup>+</sup> | <sup>167</sup> Er <sup>2+</sup> | Sr <sup>+</sup> , Kr <sup>+</sup> | Rb <sup>+</sup> | Sr <sup>+</sup> , Kr <sup>+</sup> | <sup>173</sup> Yb <sup>2+</sup> | Sr <sup>+</sup> , Rb <sup>+</sup> | Sr <sup>+</sup> |

### 1) Tratamiento de los datos LA-MC-ICP-MS

La exactitud  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  obtenida por LA-MC-ICP-MS se ve afectada por la presencia de interferencias isobáricas (Tabla 3.5); en particular se han reportado como interferentes críticos al Kr<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup> y REE<sup>+2</sup>, y en algunos casos se ha reportado la existencia de interferencias moleculares de la forma CaCa<sup>+</sup>, CaAr<sup>+</sup> o CaPO<sup>+</sup> (Vroon *et al.*, 2008). Sin embargo, se ha demostrado previamente que bajo condiciones de baja formación de óxidos su efecto es despreciable ( Ramos *et al.*, 2004; Müller y Anczkiewicz, 2016), por ello no se consideraron en la presente Tesis, además de que no fue posible encontrar evidencia de su contribución. Por otra parte, la exactitud de los datos  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  obtenidos por ablación láser también depende del fraccionamiento elemental e isotópico instrumentalmente inducido del Rb y el Sr ( Vroon *et al.*, 2008; Müller y Anczkiewicz, 2016) (ver más adelante, inciso c); los pasos que se siguieron para poder corregir los datos isotópicos se detallan en los siguientes incisos:

### 1a) Monitoreo de REE<sup>2+</sup>

La formación de Er<sup>2+</sup> e Yb<sup>2+</sup> se monitoreó durante las sesiones analíticas en las copas alineadas con m/z<sup>+</sup> 83.5 (L3) y 86.5 (H1) respectivamente; durante los análisis, las señales medidas en estas copas fue ~0.07 mV; la contribución de estas interferencias no se consideró en las correcciones.

### 1b) Corrección del Kr<sup>+</sup>

Para corregir esta interferencia bastó con restar el promedio de la señal de fondo en cada copa, la corrección se hizo en todas las copas excepto en las que se alinearon en masas intermedias (83.5 y 86.5); además, esto ayudó a eliminar la contribución debida a la acumulación de Rb y Sr en el sistema de transporte y/o por la erosión de sus piezas (Ramos *et al.*, 2004; Müller y Anczkiewicz, 2016).

### 1c) Corrección del Rb

La contribución de <sup>87</sup>Rb sobre la señal en m/z<sup>+</sup> 87 fue calculada a partir de la señal de <sup>85</sup>Rb (corregida por fondo), considerando la abundancia natural <sup>87</sup>Rb/<sup>85</sup>Rb (0.3856), y su desviación por fraccionamiento másico instrumentalmente inducido, considerando el modelo exponencial, y asumiendo que  $\beta_{\text{Rb}} \approx \beta_{\text{Sr}}$ . De esta manera  $\beta$  se calculó utilizando la Ecuación 3.3 y la abundancia relativa <sup>88</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr natural (8.375) y la media por LA-MC-ICP-MS.

$$\beta_{Sr} = \frac{\ln \left[ \frac{\left( \frac{{}^{88}Sr}{{}^{86}Sr} \right)_{LA}}{\left( \frac{{}^{88}Sr}{{}^{86}Sr} \right)_{nat}} \right]}{\ln \left( \frac{m^{88}Sr}{m^{86}Sr} \right)}$$

Ecuación (3.3)

donde:

LA = Proporción isotópica medida por LA-MC-ICP-MS

nat = Proporción isotópica de referencia calculada a partir de las abundancias “naturales”;  ${}^{88}Sr/{}^{86}Sr=0.8258/0.0986$ ,  ${}^{87}Rb/{}^{85}Rb=0.2783/0.7217$  (CIAAW, 2019)

corr = proporción corregida por fraccionamiento másico

$m^{88}Sr$  y  $m^{86}Sr$  = Masas exactas de los isótopos  ${}^{88}Sr$  (87.90561226 Da [1Da=0.9999938574 u]) y  ${}^{86}Sr$  (85.90926073 Da) (CIAAW, 2019)

$\beta_{Sr}$  = Factor de fraccionamiento exponencial del Sr

Así, la intensidad de  ${}^{87}Rb$  se calculó de acuerdo con la ecuación 3.4 mostrada a continuación.

$${}^{87}Rb_{corr} = {}^{85}Rb_{LA} \left( \frac{{}^{87}Rb}{{}^{85}Rb} \right)_{nat} \left( \frac{m^{87}Rb}{m^{85}Rb} \right)^{\beta_{Sr}}$$

Ecuación (3.4)

donde:

$m^{87}Rb$  y  $m^{85}Rb$  = Masas exactas de los isótopos  ${}^{87}Rb$  (86.90918053 Da) y  ${}^{85}Rb$  (84. 91178974Da) (CIAAW, 2019)

Por último, la cantidad de  ${}^{87}Rb_{corr}$  obtenida para cada dato se restó de la señal en  $m/z^+$  87, la señal resultante se asumió debida al  ${}^{87}Sr$  y se dividió entre la señal correspondiente a  ${}^{86}Sr$ , el producto obtenido ( ${}^{87}Sr/{}^{86}Sr$ ) se corrigió por fraccionamiento exponencial, como se muestra en la Ecuación 3.5.

$$\left( \frac{{}^{87}Sr}{{}^{86}Sr} \right)_{corr} = \left( \frac{{}^{87}Sr}{{}^{86}Sr} \right)_{LA} \left( \frac{m^{87}Sr}{m^{86}Sr} \right)^{-\beta_{Sr}}$$

Ecuación (3.5)

Es importante agregar que estas correcciones son válidas siempre y cuando el fraccionamiento elemental entre el Rb y el Sr no genere diferencias significativas en la sensibilidad absoluta a cada elemento (Vroon *et al.*, 2008) o que Rb/Sr sea bajo (Ramos *et al.*, 2004; Zhang *et al.*, 2018), ya que, de lo contrario, se puede estar sobre- o subestimando la contribución de  $^{87}\text{Rb}$  sobre  $^{87}\text{Sr}$  y, por lo tanto, generando desviaciones importantes en la relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  medida con respecto a la de referencia. Como se demostrará más adelante, esto es dependiente de las condiciones instrumentales de ablación y ionización por parte del plasma. Asimismo, es importante agregar que el fraccionamiento isotópico del Rb es (como se describe en la Sección 2.3.1 inciso 4) diferente al de Sr (*i.e.*,  $\beta_{\text{Rb}} \neq \beta_{\text{Sr}}$ ) (p. ej., Jackson y Hart, 2006), en cuyo caso, las correcciones de  $^{87}\text{Rb}$  en  $^{87}\text{Sr}$  pueden desviar la proporción  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  obtenida por LA, en particular si la concentración de Rb es alta y/o la concentración de Sr es baja, *i.e.*, si Rb/Sr es alta (p. ej., Lugli *et al.*, 2017). Sin embargo, en esta Tesis no fue posible evaluar la diferencia entre  $\beta_{\text{Rb}}$  y  $\beta_{\text{Sr}}$  y se consideraron iguales en los cálculos; esta misma aseveración ha sido utilizada por diversos autores con resultados satisfactorios [ver Vroon *et al.* (2008) y referencias en el mismo].

Las desviaciones residuales en los datos  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  se disminuyeron por normalización al estándar interno de referencia (dentina de C-VER); para ello se calculó, entre los materiales de referencia que encerraban la(s) muestra(s), un factor de corrección  $f$  (Ecuación 3.6).

$$f = \frac{\left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_{\text{LA}}^{\text{C-VER}}}{\left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_{\text{solución}}^{\text{C-VER}}} \quad \text{Ecuación (3.6)}$$

donde:

$f$  = factor de corrección

C-VER = análisis por ablación láser (LA), o por solución (considerado como el valor de referencia) del material de referencia, que corresponde a dentina de C-VER

El factor promedio  $f'$  de los materiales de referencia que encerraban a la(s) muestra(s) se dividió entre los datos  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  medido en las muestras para obtener el valor  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  corregido por normalización al material de referencia (Ecuación 3.7). En caso de que más de dos mediciones del estándar encerraran a la muestra se calculó un promedio de su proporción  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ .

$$\left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_{\text{corr}}^{\text{muestra}} = f' * \left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_{\text{medido}}^{\text{muestra}} \quad \text{Ecuación (3.7)}$$

donde:

$f'$  = promedio de los factores obtenidos para la dentina de C-VER que encierra a la(s) muestra(s)

### 3.2.3. Métodos de análisis por solución

Los análisis isotópicos en solución se hicieron por la técnica a) TIMS y b) MC-ICP-MS, y los análisis elementales por c) ICP-MS. La descripción detallada de las metodologías se encuentra fuera de los alcances de esta tesis, la información general de cada tipo de análisis se incluye en los siguientes incisos:

- 1) Análisis isotópico y elemental de Sr por TIMS; estudio realizado en el Departamento de Geología del Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (CICESE) en un espectrómetro Nu-TIMS. En este caso se analizaron los isótopos y concentración elemental de Sr en la muestra C3 (tiburón); los análisis se hicieron con base en lo descrito por Pindell *et al.* (2020).

2) Los análisis isotópicos por MC-ICP-MS (isótopos de Sr y concentración de Rb) se realizaron en las instalaciones del LEI (CGEO-UNAM) en el espectrómetro (Thermo Scientific Neptune Plus) descrito en la Sección 3.3.1. Se analizaron muestras de esmalte de asno y vaca, y dentina de tiburón, siguiendo la metodología que reporta Gómez-Tuena *et al.* (2013) para los isótopos y la metodología descrita por Waight *et al.* (2002) para la concentración de Rb.

#### 4. DESARROLLO DE LA METODOLOGÍA PARA EL ANÁLISIS DE $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ EN ESMALTE DENTAL POR LA-MC-ICP-MS

El desarrollo de una metodología que permite medir de forma exacta  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en esmalte dental por ablación láser, requirió el cumplimiento de los objetivos enlistados a continuación:

- Evaluación de la homogeneidad elemental [(LA-)Q-ICP-MS y TIMS] e isotópica (TIMS, MC-ICP-MS) de bio-apatitas para su uso como material de referencia externo en los análisis LA-MC-ICP-MS.
- Establecimiento de un esquema de reducción de datos (ERD) que permitiera la eliminación de las interferencias isobáricas (Kr y Rb) y la corrección del fraccionamiento másico instrumentalmente inducido del Rb y del Sr.
- Estudio de los efectos causados por los parámetros instrumentales (flujo de  $\text{N}_2$ , posición z de la antorcha del plasma y radiofrecuencia) en el fraccionamiento Rb/Sr, en conjunto con el efecto en la exactitud de los datos  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  obtenidos por LA-MC-ICP-MS.
- Validación de la metodología y el ERD; a partir del análisis isotópico de Sr en las bioapatitas previamente caracterizadas, se evaluó la exactitud [ $\Delta(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{LA-TIMS}}$  y/o  $\Delta(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{LA-MC}}$ ] de los datos  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  obtenidos por LA.

En los datos presentados, la “exactitud”  $\Delta$  (o desviación del valor de referencia; Ecuación 4.1) está calculada como la diferencia entre el valor obtenido por LA menos el valor obtenido por solución [que es considerado como el valor de

referencia (p. ej., Ramos *et al.*, 2004)], u otro valor reportado como referencia por otros autores (p. ej., Jochum *et al.*, 2005).

$$\Delta_{\text{LA-Ref.}} = (\text{Dato LA} - \text{Dato Ref.}) * 10^6 \quad \text{Ecuación (4.1)}$$

donde:

$\Delta$  = "exactitud", diferencia con el valor de referencia en partes por millón

LA = dato analizado por LA-MC-ICP-MS

Ref. = valor de referencia, p. ej., analizado por solución o reportado previamente

Bajo el mismo esquema de  $\Delta$  se reportan otras diferencias, como la diferencia entre la sensibilidad instrumental del LA-MC-ICP-MS entre el Rb y el Sr [ $\Delta(\text{Sens})_{\text{Rb-Sr}}$ ].

En esta Tesis, la precisión analítica está expresada como 2SE (dos veces el error estándar) a menos que se indique lo contrario, como es el caso de los coeficientes de variación.

Para estimar la "homogeneidad" composicional *inter-* (entre diferentes) e *intra-* (dentro de un mismo) diente, se comparó el coeficiente de variación (CV; Ecuación 4.2) de las bioapatitas con el obtenido para el material estándar (p. ej., van der Paauw *et al.*, 1993; Segura *et al.*, 2004).

$$\text{CV} = (1\text{SD}/\text{promedio}) * 1000\%; \text{ o } * 100\% \quad \text{Ecuación (4.2)}$$

## 4.1. RESULTADOS

Se presentan los resultados de los análisis elementales e isotópicos correspondientes a la caracterización de bioapatitas de animales recientes [tiburón

(C-VER), asno (E-TQS) y vaca (B-TQS y B-COL); Sección 4.1.1], obtenidos por ablación láser y por solución. Posteriormente, estos materiales se utilizaron para estudiar el efecto de diferentes condiciones analíticas en la exactitud de los datos  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  obtenidos por LA-MC-ICP-MS, simultáneamente se evaluó la relación de la exactitud con el fraccionamiento Rb/Sr (Sección 4.1.2). Por último, se presenta la validación de la metodología (ERD y parámetros instrumentales) implementada (Sección 4.1.3).

#### 4.1.1. Distribución elemental e isotópica del material de referencia con matriz de bioapatita

Para demostrar si las bioapatitas de animales recientes presentaban homogeneidad elemental e isotópica, *inter-* e *intra-*dientes, se analizó la distribución de Rb, Sr (por LA-Q-ICP-MS) y  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  (TIMS y MC-ICP-MS) en dientes de C-VER, E-TQS, B-TQS y B-COL, para utilizarlos posteriormente como material de referencia en los análisis LA-MC-ICP-MS de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en esmalte. En el caso de C-VER se analizó la concentración de Rb y Sr por solución. Los datos totales se pueden consultar en el Apéndice B (elementales) y Apéndice C (isotópicos).

##### *Carcharhinus* C-VER

En este caso se dio mayor énfasis a la dentina debido a que el esmaltoide se encuentra sólo en una pequeña banda ubicada en la parte más externa del cuello y corona del diente (ver Figura 4.1), factor que dificulta su uso como material de referencia, aun así, se incluyen algunos de los resultados obtenidos por LA para esmaltoide; los análisis por solución sólo se hicieron en dentina.

### *Distribución elemental*

Los mapas elementales de la muestra C2 revelaron dominios donde hay mayor acumulación de Rb (Figura 4.1A), los rangos estuvieron entre 0.2-0.8 ppm en la parte mesial y entre 0.8-1.1 ppm en la parte distal. El Sr (Figura 4.1B) tuvo un dominio de mayor concentración en la dentina de la parte mesial, alcanzando valores de 1240-1400 ppm, la dentina restante tuvo una concentración de 1100-1180 ppm; por otra parte, el esmaltoide presentó una menor concentración de Sr además de una distribución más homogénea (880-950 ppm). Rb/Sr (Figura 4.1C) fue visiblemente homogénea en la mayor parte del diente, con valores entre 0.0002-0.0004.

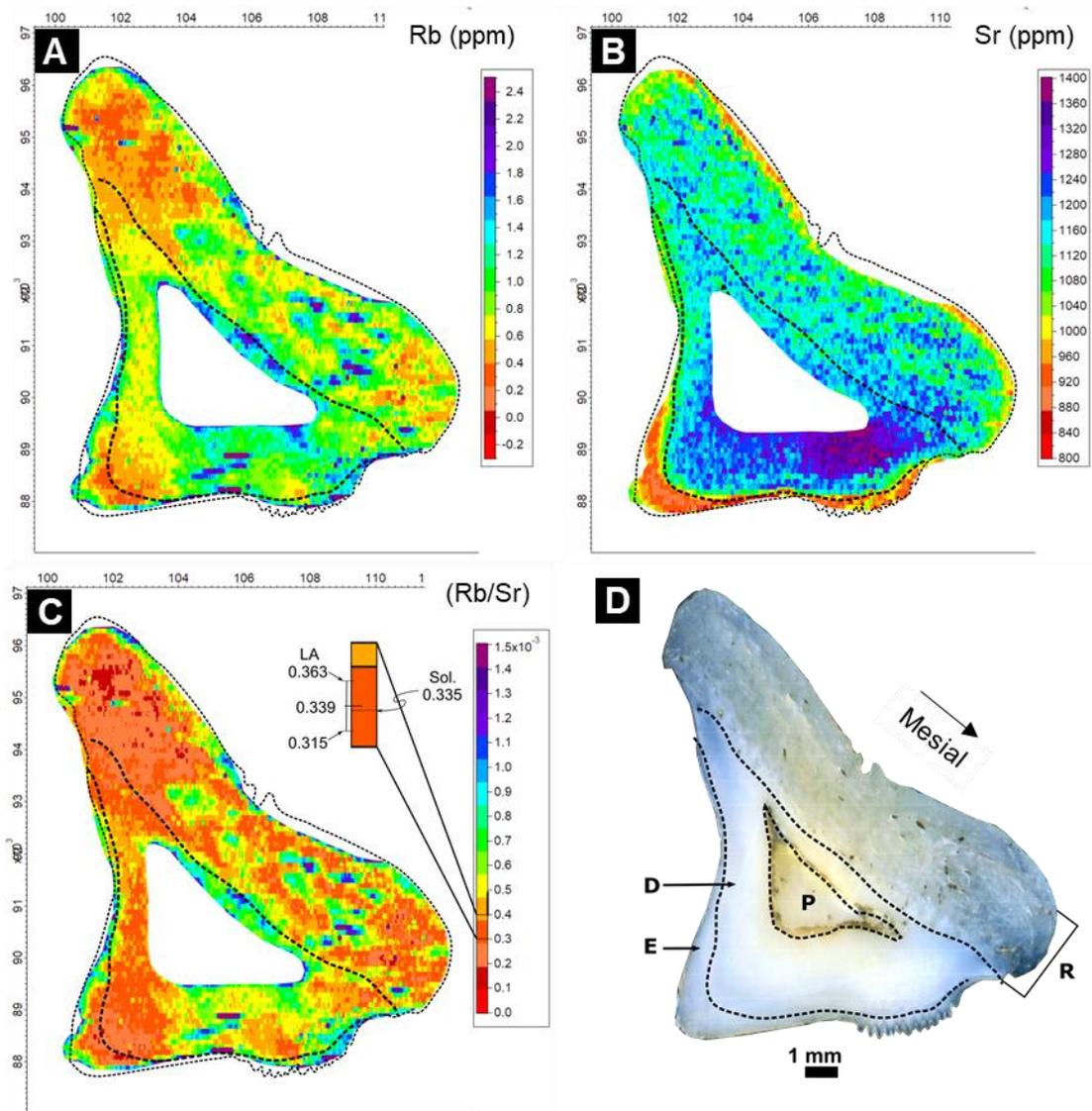


Figura 4.1. Análisis LA-Q-ICP-MS en sección coronal de un diente de tiburón (muestra C2); se ilustra la distribución de Rb (A) y Sr (B) en ppm, y Rb/Sr (C) en cuyo caso está incluido el valor obtenido por solución (Sol.), y el promedio obtenido por LA en la dentina de C2. D; imagen de la muestra C2, se señalan las regiones comprendidas por el esmalte (E), la dentina (D), la cavidad pulpar (P) y la raíz (R), separadas por las líneas negras punteadas

Adicionalmente se analizaron transectos por LA-Q-ICP-MS en la dentina de las muestras C1 a C5, este tejido contuvo una concentración de Rb entre 0.60 ppm y 1.1 ppm (CV = 21%, n = 18), de 1448 ppm a 1795 ppm (CV = 8%, n = 18) de Sr y una Rb/Sr entre 0.00027 a 0.00045 (CV = 18%, n = 18); en general las variaciones *inter-dientes* fueron mayores (particularmente para Rb) que en el estándar utilizado

durante la misma sesión analítica ( $CV_{\text{NIST612}} \leq 2\%$ ,  $n = 12$ ; para los tres analitos). La distribución espacial de cada analito en los transectos se ilustra en las Figuras 4.2 a 4.6; en estas se incluyen las señales obtenidas para el esmaltoide la dentina y la raíz (dentina) de los dientes; las variaciones observadas coinciden con lo mostrado por los mapas (ver Figura 4.1), *i.e.*, una mayor concentración de Sr hacia la parte mesial del diente, además de una menor concentración de Sr en esmalte; sin embargo, este efecto no se observó para el Rb. A pesar de la variabilidad *inter-* e *intra-*dentina de C-VER, el promedio Rb/Sr en esta resultó similar para todas las muestras (excepto en C4) (ver Apéndice B).

Alícuotas de dentina de la muestra de C3 fueron disueltas y las concentraciones de Rb y Sr analizadas por MC-ICP-MS y TIMS respectivamente; las concentraciones resultantes (Rb = 0.301 ppm, Sr = 901.2 ppm; por lo tanto, Rb/Sr = 0.000335) fueron menores a las obtenidas por LA, esta discrepancia puede deberse a diferencias entre la concentración teórica de Ca en bioapatita utilizada en el ERD (ver Sección 3.2.1, inciso 1) con la concentración real en los especímenes estudiados.

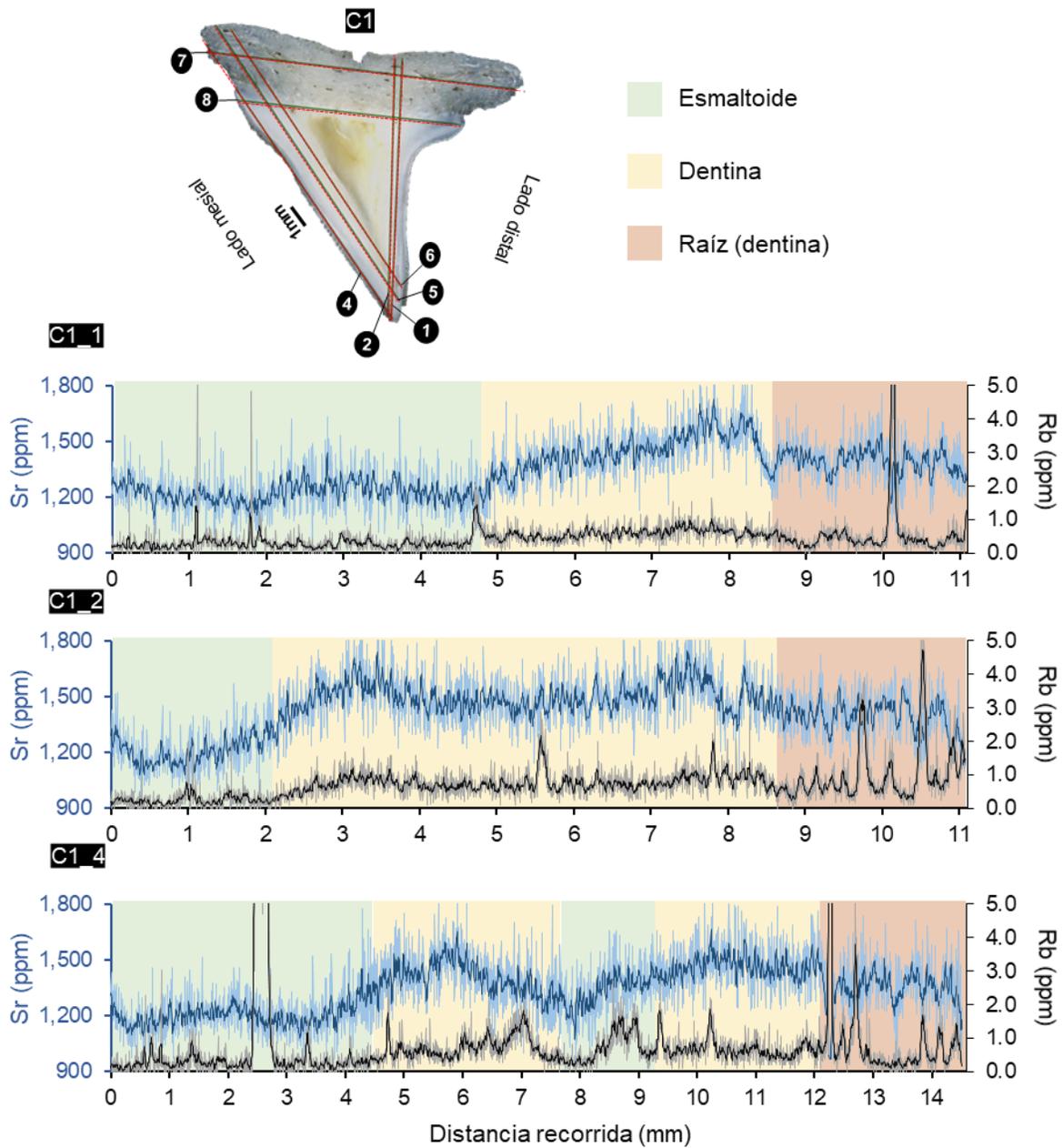
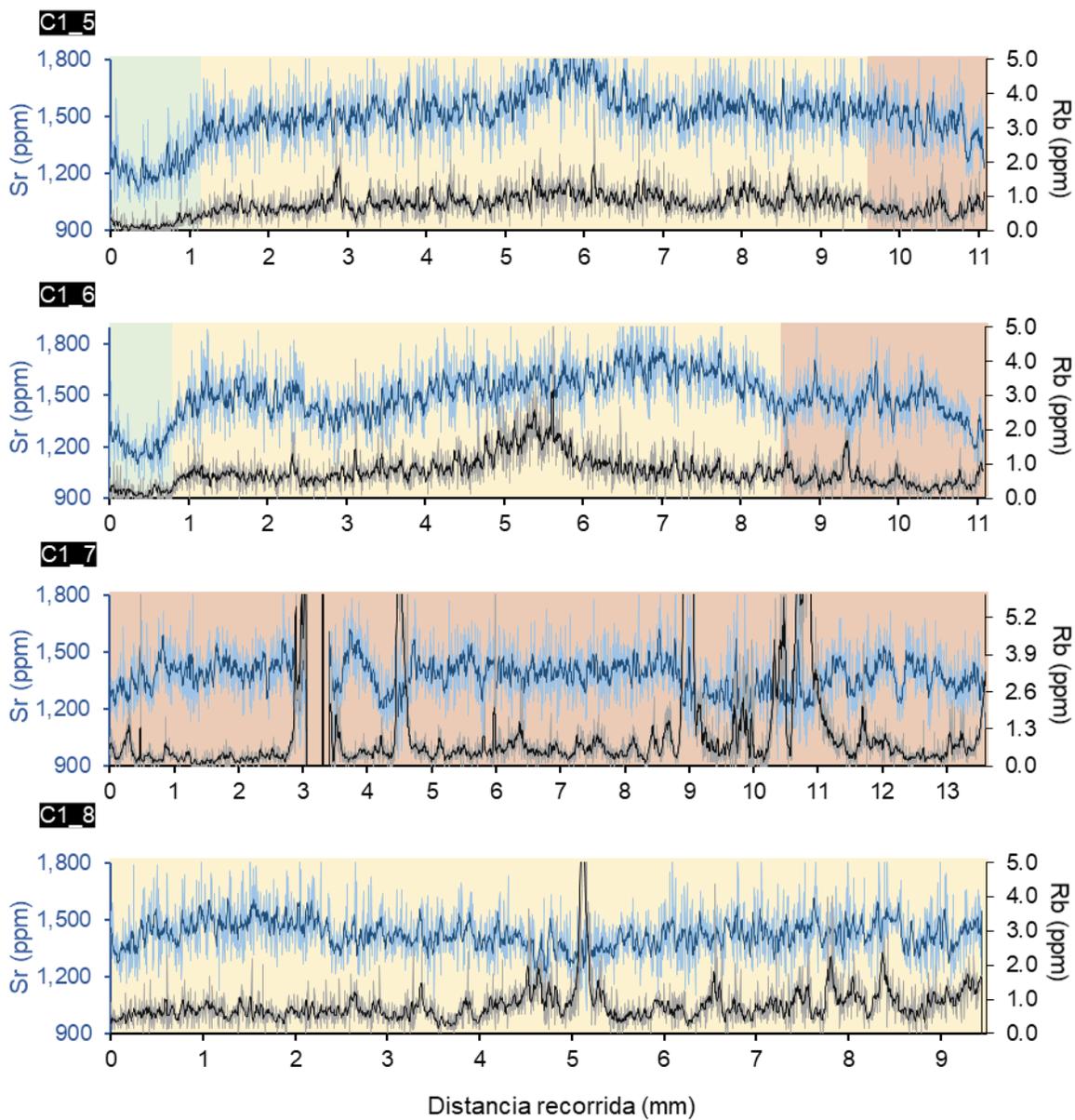


Figura 4.2. Transectos analizados por LA-Q-ICP-MS en la muestra C1, se ilustra la concentración (en ppm) de Sr [línea azul claro, promedio móvil (n = 7) azul oscuro] y Rb [gris, promedio móvil (n = 7) negro] obtenidas a lo largo de los transectos analizados (líneas rojas en la imagen superior; el inicio de cada ablación se señala con el número circulado) sobre la muestra; los colores de fondo corresponden a los diferentes materiales dentales esmaltoide (verde), dentina (naranja) y raíz (rojo). El eje y representa la distancia recorrida por el láser



Continúa... Figura 4.2

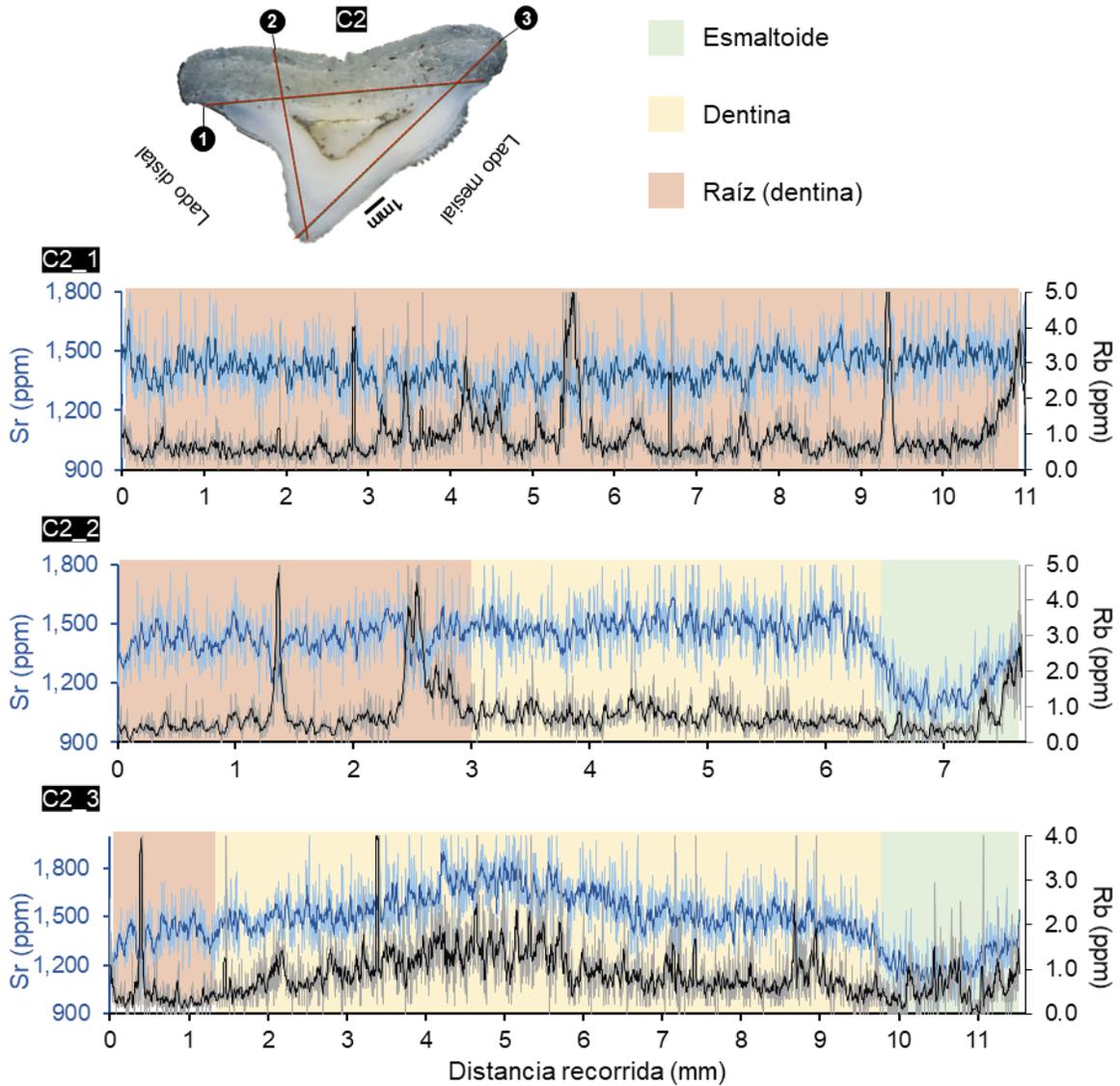


Figura 4.3. Transectos analizados por LA-Q-ICP-MS en la muestra C2, se ilustra la concentración (en ppm) de Sr [línea azul claro, promedio móvil (n = 7) azul oscuro] y Rb [gris, promedio móvil (n = 7) negro] obtenidas a lo largo de los transectos analizados (líneas rojas en la imagen superior; el inicio de cada ablación se señala con el número circulado) sobre la muestra; los colores de fondo corresponden a los diferentes materiales dentales esmaltoide (verde), dentina (naranja) y raíz (rojo). El eje y representa la distancia recorrida por el láser

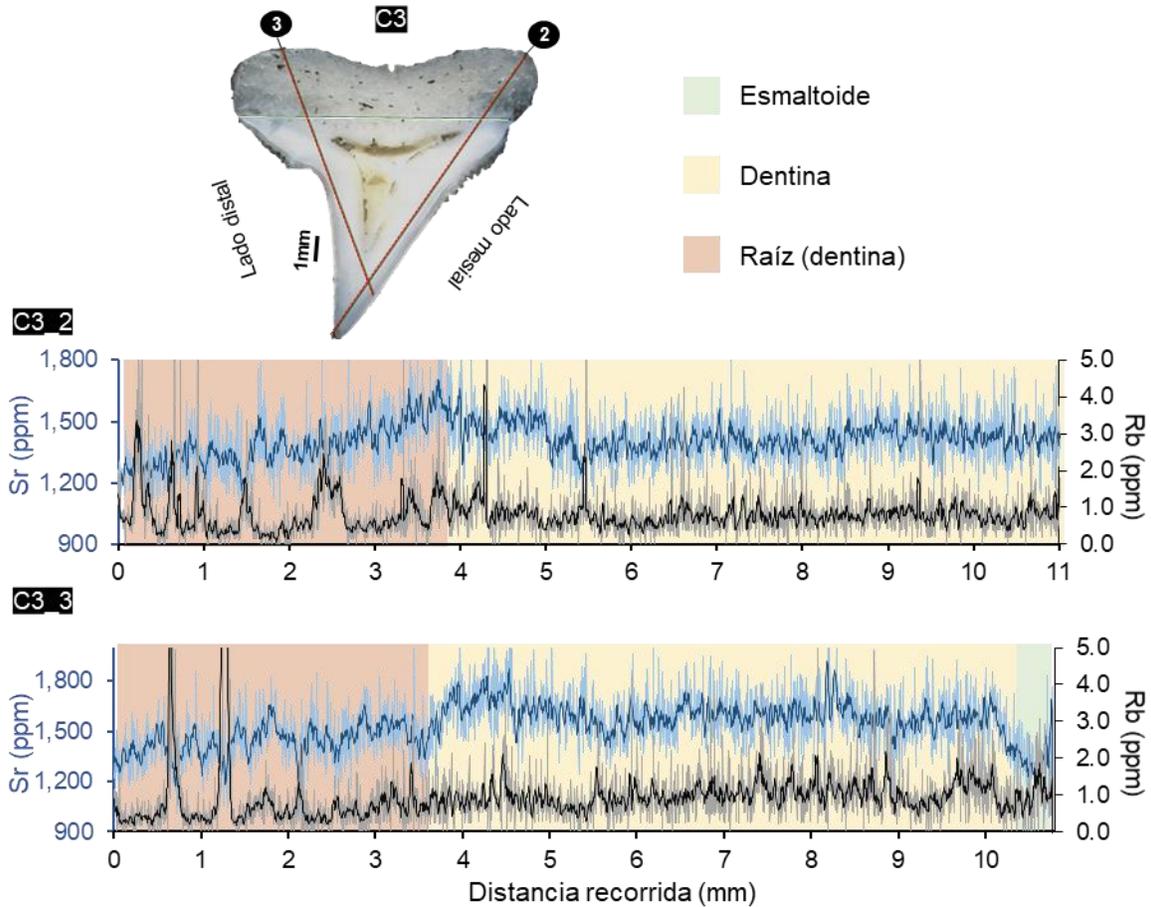


Figura 4.4. Transectos analizados por LA-Q-ICP-MS en la muestra C3, se ilustra la concentración (en ppm) de Sr [línea azul claro, promedio móvil (n = 7) azul oscuro] y Rb [gris, promedio móvil (n = 7) negro] obtenidas a lo largo de los transectos analizados (líneas rojas en la imagen superior; el inicio de cada ablación se señala con el número circulado) sobre la muestra; los colores de fondo corresponden a los diferentes materiales dentales esmaltoide (verde), dentina (naranja) y raíz (rojo). El eje y representa la distancia recorrida por el láser

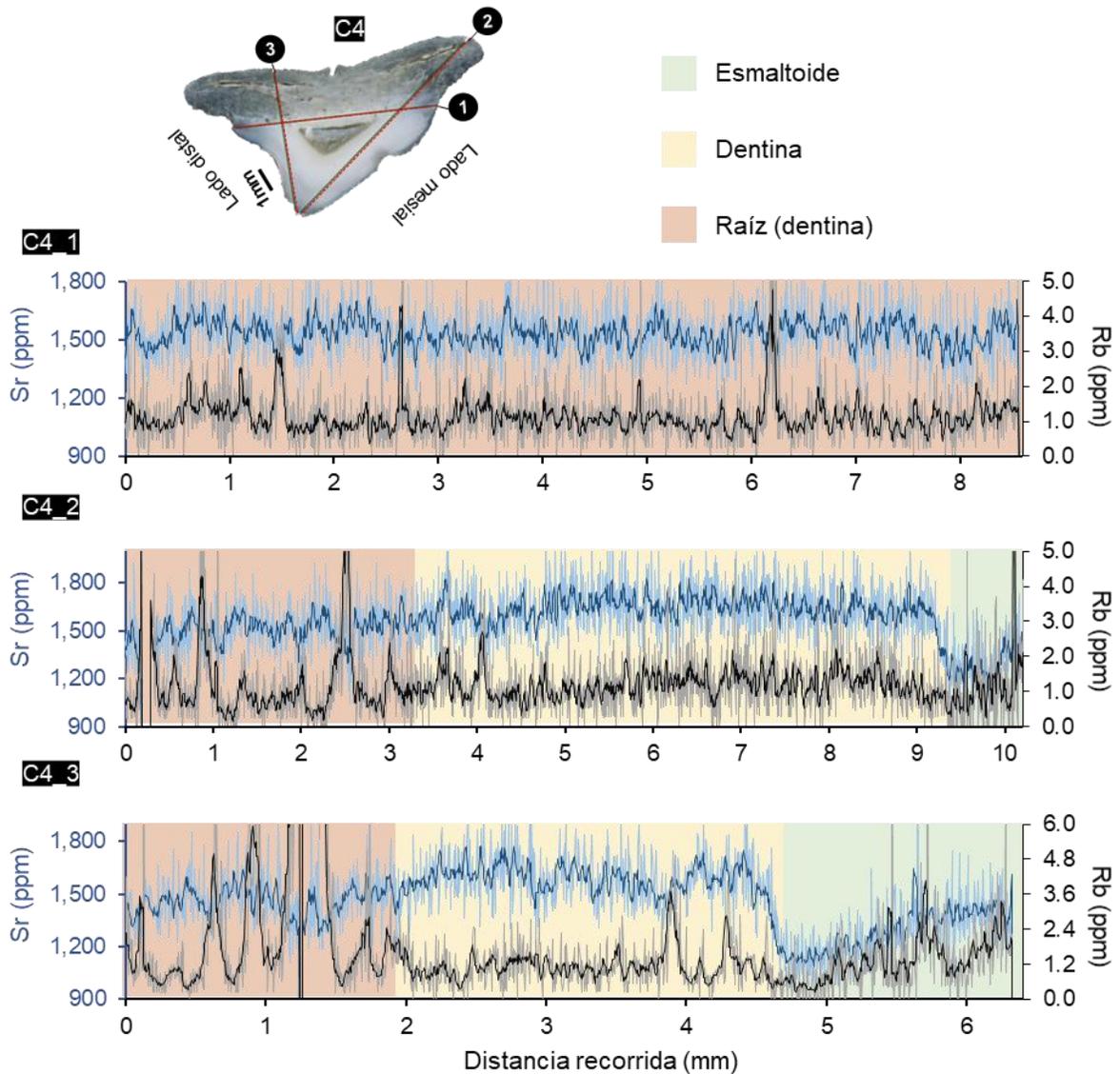


Figura 4.5. Transectos analizados por LA-Q-ICP-MS en la muestra C4, se ilustra la concentración (en ppm) de Sr [línea azul claro, promedio móvil (n = 7) azul oscuro] y Rb [gris, promedio móvil (n = 7) negro] obtenidas a lo largo de los transectos analizados (líneas rojas en la imagen superior; el inicio de cada ablación se señala con el número circulado) sobre la muestra; los colores de fondo corresponden a los diferentes materiales dentales esmaltoide (verde), dentina (naranja) y raíz (rojo). El eje y representa la distancia recorrida por el láser

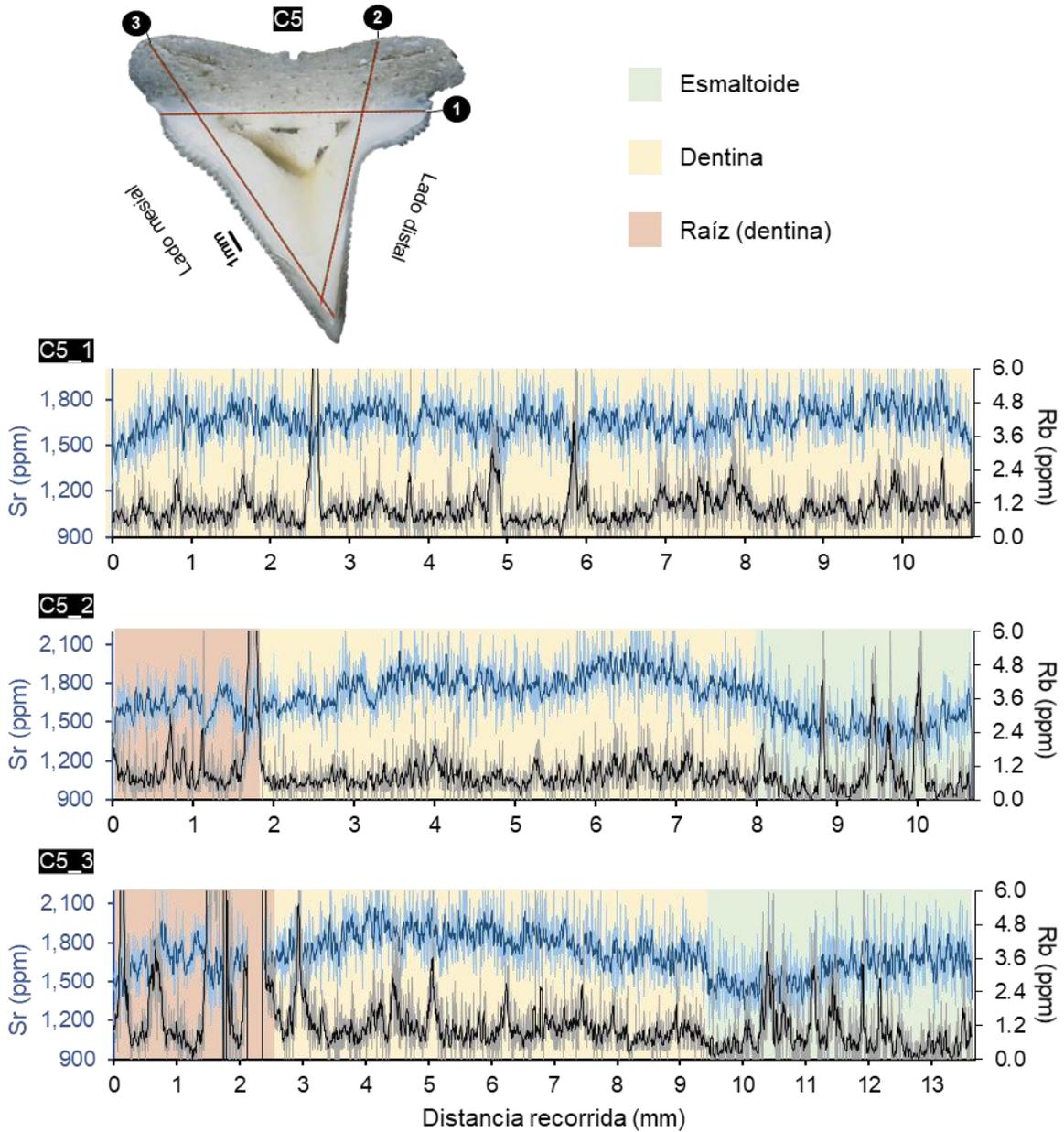


Figura 4.6. Transectos analizados por LA-Q-ICP-MS en la muestra C5, se ilustra la concentración (en ppm) de Sr [línea azul claro, promedio móvil (n = 7) azul oscuro] y Rb [gris, promedio móvil (n = 7) negro] obtenidas a lo largo de los transectos analizados (líneas rojas en la imagen superior; el inicio de cada ablación se señala con el número circulado) sobre la muestra; los colores de fondo corresponden a los diferentes materiales dentales esmaltoide (verde), dentina (naranja) y raíz (rojo). El eje y representa la distancia recorrida por el láser (en mm)

## Distribución isotópica

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en la dentina del cuello y corona de cuatro piezas dentales de C-VER se analizó por TIMS (C3) y por MC-ICP-MS (C6 a C8), los resultados obtenidos por ambas técnicas (Figura 4.7) fueron iguales [ $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{TIMS}} = 0.709170 \pm 0.000005$ ,  $n = 5$ ;  $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{MC}} = 0.709173 \pm 0.000002$ ,  $n = 3$ ]; además, los datos fueron congruentes con la composición isotópica de agua de mar moderna [0.709175 (McArthur *et al.*, 2001)], así como con la proporción reportada para dientes de diferentes tiburones [0.7091735  $\pm$  0.000011,  $n = 27$  (Vennemann *et al.*, 2001; Akhtar *et al.*, 2020)]. Adicionalmente, por MC-ICP-MS se analizó la raíz de los dientes C6 a C8 combinados en una sola muestra (C9), en cuyo caso  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  (0.709162  $\pm$  0.000003) resultó ser significativamente diferente al promedio de cuello y corona y no se consideró para el cálculo del promedio (Figura 4.7, cuadro azul).

La variación entre los dientes analizados por MC-ICP-MS (CV = 0.002‰) fue menor a la obtenida por TIMS (CV = 0.008‰), a pesar de que TIMS se hizo en alícuotas de una misma muestra (C3); sin embargo, la discusión de esta diferencia está por fuera de los objetivos de la presente tesis y no se trata con mayor detalle. En la sesión correspondiente a los análisis MC-ICP-MS, que fue la misma para las muestras de E-TQS y B-TQS (ver más adelante), el estándar NBS 987 registró un CV de 0.005‰; durante la sesión TIMS se registró un CV de 0.001‰ para el mismo estándar. A su vez los resultados obtenidos por LA-MC-ICP-MS (Sección 4.1.3, C-VER) reflejan que la dentina de C-VER presenta una composición isotópica  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  homogénea *inter-* (2SE  $\pm$  0.000029,  $n = 5$ ) e *intra-*diente (2SE entre  $\pm$  0.000023 y  $\pm$  0.000038).

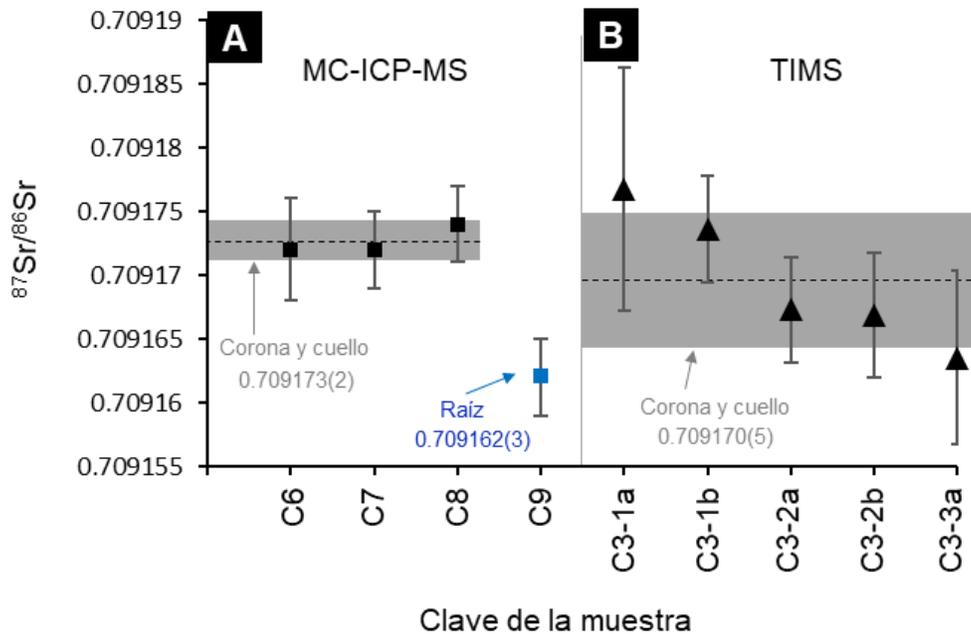


Figura 4.7.  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en dentina de C-VER. A; análisis MC-ICP-MS, las muestras C6 a C8 corresponden a la dentina del cuello y corona de tres dientes; la muestra C9 corresponde a la dentina de las raíces de esos tres dientes combinadas. Se señala el promedio (línea negra punteada)  $\pm 2\text{SE}$  (barra gris;  $n = 3$ ) de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de las muestras C6 a C8; la muestra C9 no se incluyó debido a que es significativamente diferente al promedio del cuello y corona. B; análisis TIMS de la dentina de cuello y corona de C3, se señala el promedio en cuello y corona (línea negra punteada)  $\pm 2\text{SE}$  (barra gris;  $n = 5$ )

### Equus E-TQS

Para estas muestras, las de B-TQS y B-COL, se da un mayor énfasis a los resultados obtenidos para el esmalte, por ser más homogéneo que la dentina, además de poseer la misma matriz que las muestra que se desean analizar posteriormente (esmalte de gonfoterios). Se incluyen algunos resultados obtenidos para la dentina, aunque no se discuten con detalle.

### *Distribución elemental*

Para el esmalte, los mapas elementales muestran una distribución de Rb que se aprecia homogénea en la escala de colores utilizada (Figura 4.8A), con concentraciones entre 0.17 y 0.27 ppm. Por otra parte, el Sr (Figura 4.8B) se presentó acumulado en bandas semiparalelas a la UED que presentan decrementos hacia la SEE de ~50 ppm, pasando desde ~750 ppm hasta ~550 ppm; el límite de una de estas bandas se señala con flechas negras en la Figura correspondiente. Rb/Sr (Figura 4.8C) es visiblemente homogénea en casi toda la superficie del esmalte, con ligeras disminuciones hacia la cúspide y hacia la base de este tejido; en su mayoría rondó un promedio de ~0.00015 (dato aproximado a partir del mapa).

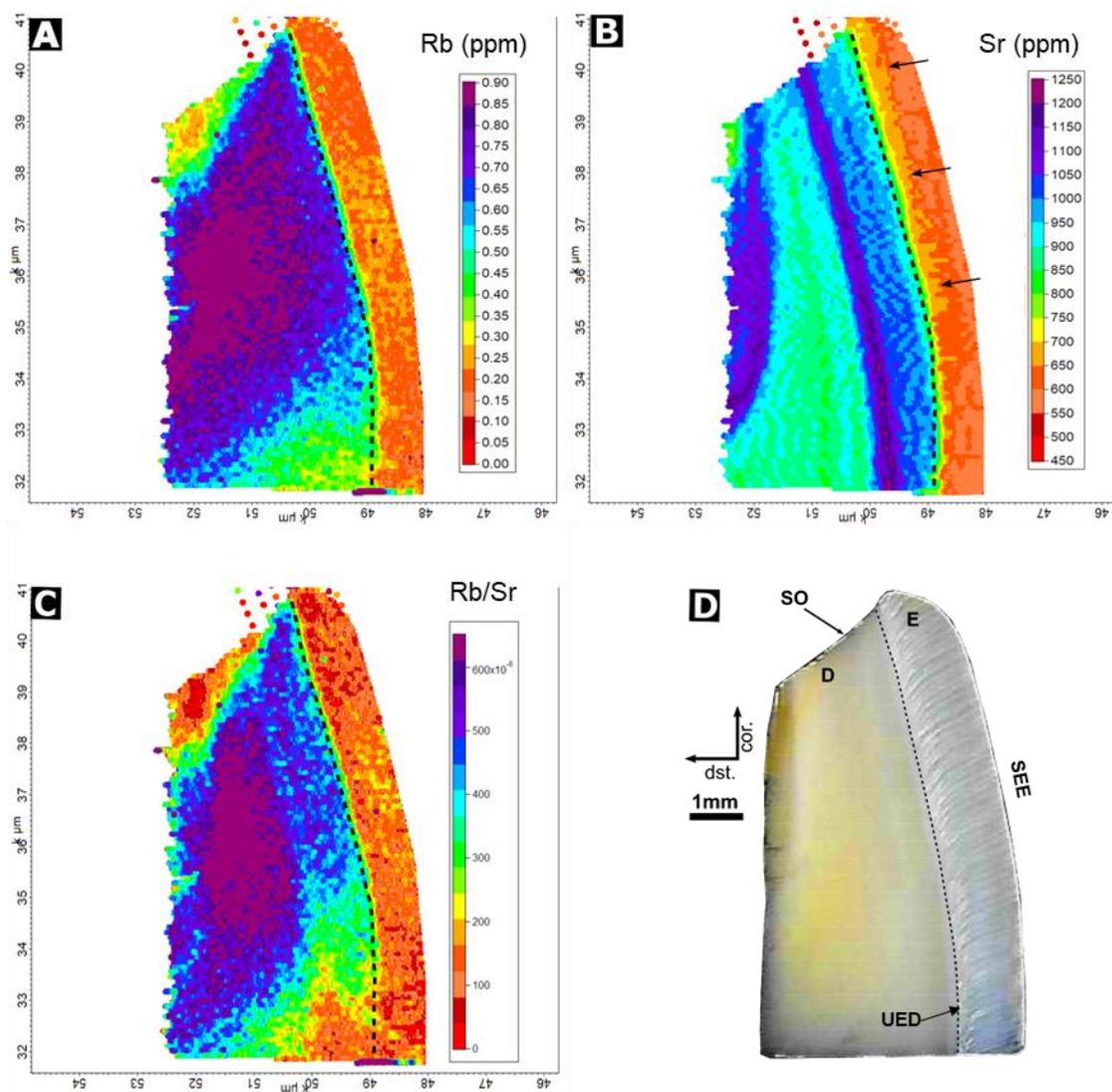


Figura 4.8. Mapas de distribución de Rb (A) y Sr (B) (en ppm), y de Rb/Sr (C) obtenidos por LA-Q-ICP-MS en corte transversal del incisivo  $i_3$  derecho de E-TQS (muestra Ei3). Las flechas negras en B señalan una banda de esmalte con concentración de Sr definida (ver texto para explicación). D; imagen de la muestra Ei3. La línea negra punteada señala el cambio entre esmalte (E) y dentina (D). SEE = superficie externa del esmalte; UED = unión esmalte dentina; SO = superficie oclusal, dist. = superficie distal, cor. = corona

Adicionalmente se analizaron transectos en el esmalte de tres piezas dentales de E-TQS (muestras Ei2, Ep4 y Em2; Figura 4.9); este material contuvo entre 0.16 ppm y 0.22 ppm (CV = 15%, n = 3) de Rb y entre 511 ppm y 713 ppm (CV = 17%, n = 3)

de Sr; Rb/Sr fue de 0.000174 a 0.000271 (CV = 27%, n = 3); estas variaciones fueron mayores que las obtenidas para el estándar NIST 612 analizado durante la misma sesión ( $CV_{\text{NIST612}} \leq 0.3\%$  para los tres analitos, 1SD, n = 10). La distribución espacial de los diferentes transectos analizados se ilustra en la Figura 4.9; las gráficas permitieron constatar que la dentina contiene concentraciones más elevadas tanto de Sr como de Rb en comparación con el esmalte, sin embargo, su distribución es más heterogénea. Por otra parte, el esmalte (material de interés en estas muestras) se mostró más homogéneo en su composición, aunque la muestra Ei2, tomada transversalmente al eje de crecimiento/maduración del diente, presentó un decremento paulatino en la concentración de Sr desde la UED hacia la SEE, concentración que va desde ~750 ppm hasta ~500 ppm, de modo similar a lo observado para el mapa de Sr de Ei3-1 (ver antes); mientras que en los transectos tomados de forma (semi)paralela a la UED (muestras Em2-1 y Ep4-1) no se observa esta disminución; en Ep4-1 se observa una disminución de Sr hacia la base de la muestra (entre el milímetro 0 y 1 del recorrido del láser, ver Figura 4.9). La concentración de Rb no siguió este comportamiento en ninguno de los casos. Otra característica observable es la ciclicidad en el depósito de Sr y Rb en el esmalte, a lo largo (muestra Ei3-1) y ancho (muestras Em2-1 y Ep4-1) del eje de crecimiento/maduración del diente, que se refleja en las señales como oscilaciones milimétricas; estas variaciones se pueden diferenciar con mayor claridad en las muestras de *Bos* (B-TQS y B-COL; ver más adelante).

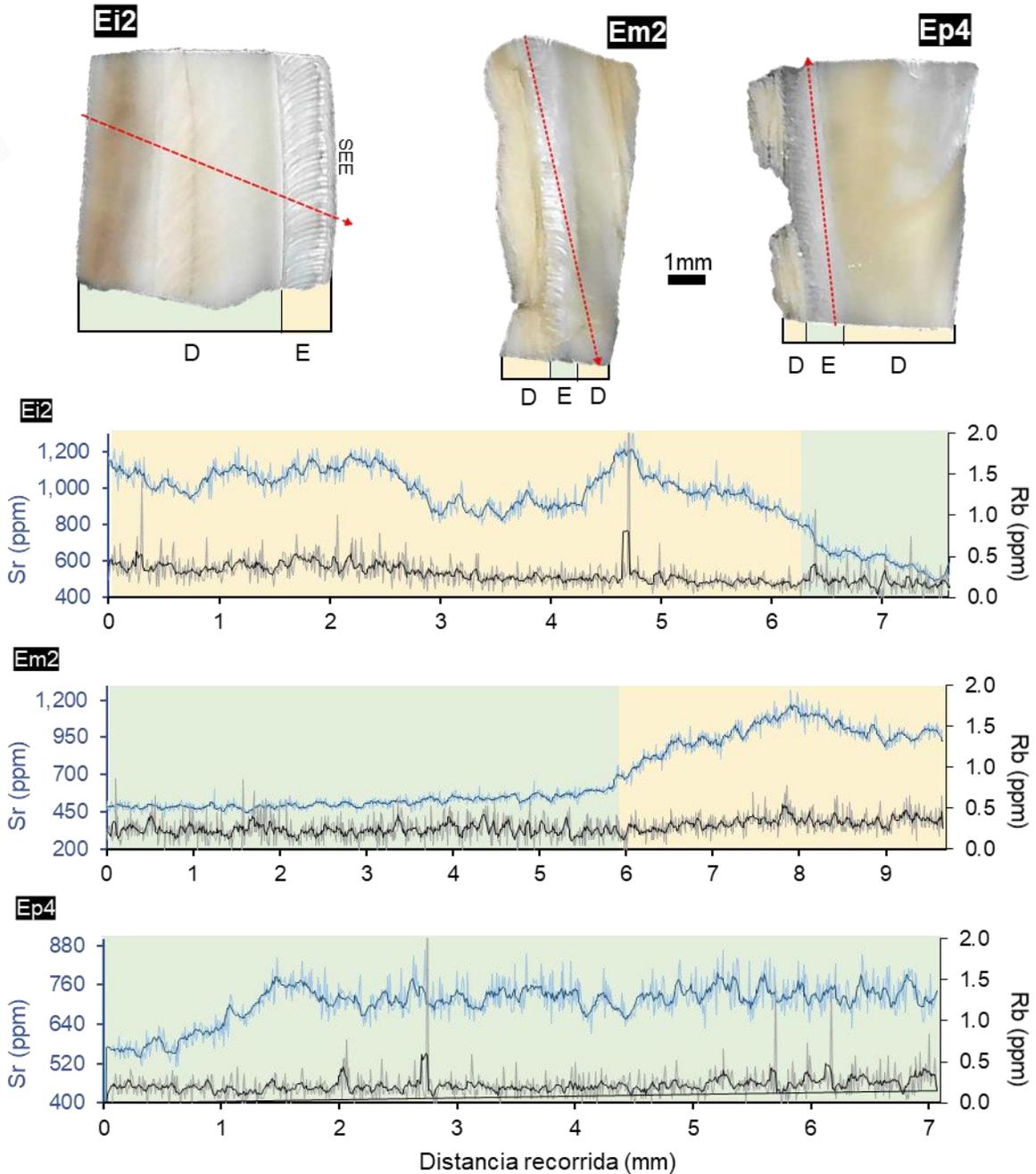


Figura 4.9. Transectos analizados por LA-Q-ICP-MS en las muestras Ei2, Em2 y Ep4 corespondientes a E-TQS; se ilustra la concentración (en ppm) de Sr [línea azul claro, promedio móvil (n = 7) azul oscuro] y Rb [gris, promedio móvil (n = 7) negro] obtenidas a lo largo de los transectos analizados (flechas rojas en la imagen superior; la dirección de la ablación está indicada por la flecha); los colores de fondo corresponden a los diferentes materiales dentales: esmalte (verde) y dentina (naranja). El eje "y" representa la distancia recorrida por el láser (en mm). Las muestras están alineadas con la corona hacia arriba

### *Distribución isotópica*

Del incisivo inferior derecho  $i_2$  de E-TQS (muestra Ei2Ds) se analizó  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  por MC-ICP-MS en cinco fragmentos de esmalte, tomados de la corona hacia la línea cervical (Figura 4.10A); los resultados obtenidos se resumen en la Figura 4.10B.

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  a lo largo del eje de maduración (de la corona hacia la raíz) del esmalte fue prácticamente igual para las muestras Ei2Ds-2 a Ei2Ds-5 ( $0.704845 \pm 0.000008$ ; CV = 0.011‰, n = 4); en contraparte, la muestra Ei2Ds-1 ( $0.704934 \pm 0.000003$ ), sección más cercana a la superficie oclusal, misma que madura primero, tuvo una diferencia significativa ( $\Delta \approx 126$  ppm) con las otras muestras; es probable que esta diferencia se deba a un cambio de localidad y/o de la fuente de su alimento y/o bebida durante la infancia de E-TQS (alrededor de los 2.5 años de nacimiento). Considerando que los incisivos  $i_2$  en *Equus* erupcionan entre los 3 y 4 años (Lkhagvasuren *et al.*, 2013) y que la velocidad de maduración del esmalte es de  $\sim 3.8$  cm/año (Hoppe *et al.*, 2004), se sugiere que la muestra Ei2Ds contiene el Sr fijado en un periodo de  $\sim 1.3$  años, ubicados entre los  $\sim 2.5$  y  $\sim 4$  años del nacimiento de E-TQS; para mayor exactitud en la ventana temporal sería necesario conocer la cantidad del diente que se perdió por desgaste del mismo, sin embargo esta información está por fuera de las capacidades de este proyecto y no se discute con mayor detalle, para una discusión más detallada sobre el desarrollo dental de *Equus* se pueden consultar las referencias citadas en este párrafo.

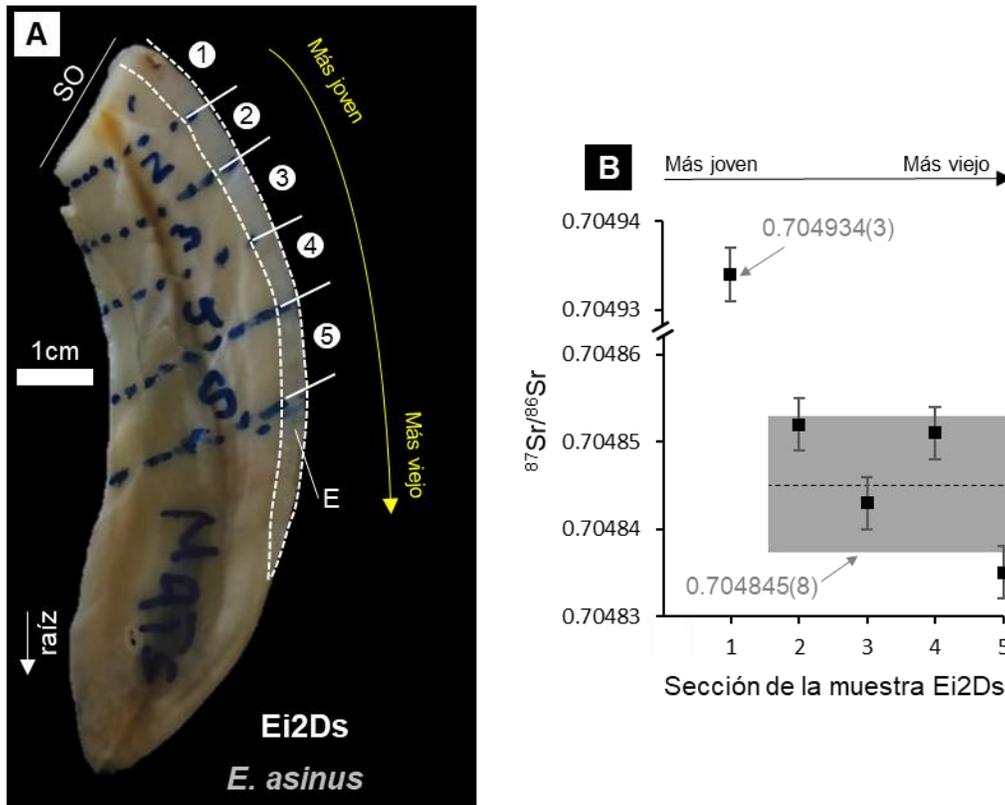


Figura 4.10. A; Corte longitudinal del incisivo  $i_2$  derecho de *E. asinus* (muestra Ei2Ds). La raíz está orientada hacia la parte inferior de la imagen, con líneas punteadas blancas se indica la banda de esmalte que se analizó por MC-ICP-MS; en los círculos blancos se incluye el número de cada fragmento analizado. B;  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en las secciones de esmalte; se incluye el promedio (líneas negras punteadas)  $\pm 2\text{SE}$  (barra gris) de las muestras Ei2Ds-2 a Ei2Ds-5; la muestra Ei2Ds-1 no se incluyó en el promedio debido a su diferencia significativa con las demás; los números en el eje "x" coinciden con la clave de cada fragmento (señalados en A); nótese el cambio en la escala para la muestra Ei2Ds-1. SO = superficie oclusal

## Bos B-TQS

### *Distribución elemental*

Los mapas de distribución elemental (Figura 4.11) permitieron ver que el Sr (Figura 4.11A) se distribuyó de forma notablemente homogénea en el esmalte, presentó concentraciones entre ~105-115 ppm en la mayor parte de su superficie, con excepción de la sección más distal de la banda de esmalte derecha de la muestra,

donde se observa una disminución de Sr en forma de una cinta dominada por una concentración que está entre 100 y 105 ppm. Por otra parte, el Rb (Figura 4.11B) presentó un enriquecimiento en el esmalte de la parte mesial con ~0.5 ppm, el material restante tuvo una concentración alrededor de 0.3 ppm (valor aproximado a partir de la Figura). Así, la proporción molar Rb/Sr (Figura 4.11C) estuvo alrededor de ~0.00035, aunque en algunas zonas, que coinciden con la parte empobrecida de Rb, se observa una disminución en Rb/Sr hasta valores cercanos a ~0.00025.

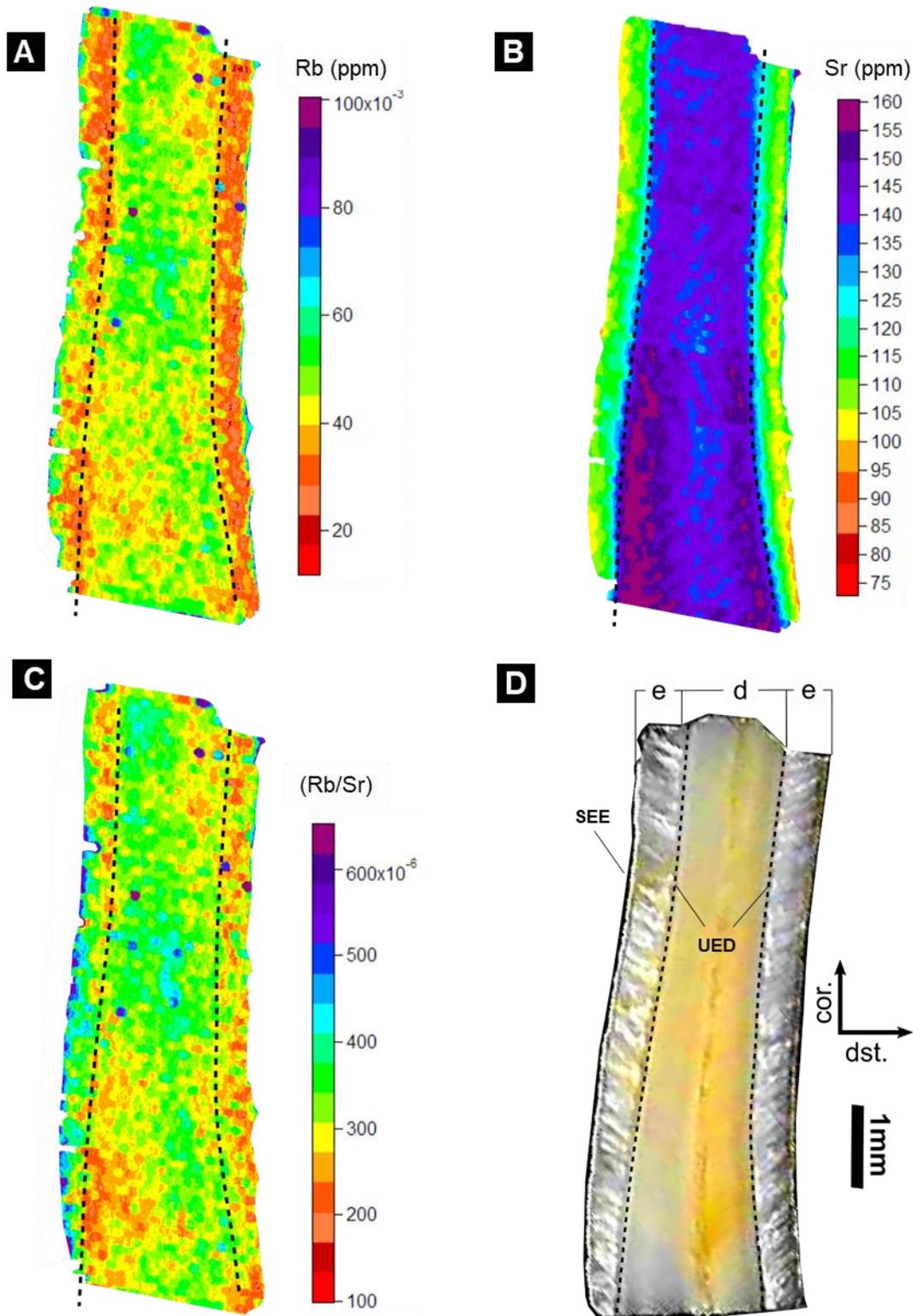


Figura 4.11. Mapas de distribución de Rb (A) y Sr (B) en ppm, y de Rb/Sr, obtenidos por LA-Q-ICP-MS en un corte transversal de una sección del molar m<sub>3</sub> de B-TQS (muestra Bm3). D; imagen de la muestra BM3. La línea negra punteada señala el cambio entre esmalte (E) y dentina (D). UED = unión esmalte dentina; SEE = superficie externa del esmalte; dist. = distal; cor. = corona

Se analizó Rb, Sr y Rb/Sr por LA-Q-ICP-MS en transectos de esmalte y dentina de tres molares superiores (muestras BM1, BM2 y BM3) y tres inferiores (muestras Bm1, Bm2 y Bm3) de B-TQS; los promedios obtenidos para el esmalte (material de interés) están graficados en el Apéndice B.

En promedio, la concentración de Rb en los dientes tuvo una menor variación *inter*-piezas en la mandíbula inferior (Rb = 0.13-0.16 ppm; CV = 6%, n = 4) en comparación con la mandíbula superior (Rb = 0.20-0.90 ppm; CV = 139%, n = 3); por otra parte la variación de Sr no tuvo el mismo comportamiento y fue similar para ambas mandíbulas ( $Sr_{\text{maxilar}}$  518-616 ppm, CV = 8 %;  $Sr_{\text{mandíbula}}$  554-598 ppm, CV = 4%); sin embargo, Rb/Sr tuvo un comportamiento similar al Rb [ $(Rb/Sr)_{\text{maxilar}}$  0.00016-0.00017, CV = 3 %;  $(Rb/Sr)_{\text{mandíbula}}$  0.00020-0.0010, CV = 151%]; la mayor variación en Rb/Sr de la mandíbula inferior se debe principalmente a la muestra Bm3 que presenta una concentración de Rb (~1 ppm) mayor que el promedio, y por fuera de lo analizado en las otras muestras de B-TQS (típico ~0.2 ppm).

Los análisis se hicieron en la misma sesión que E-TQS, por lo que las variaciones en el NIST 612 fueron las mismas que en estas (ver antes). A partir de los transectos ablacionados (Figura 4.12 y 4.13) es posible observar que (de forma similar a E-TQS) tanto Rb como Sr se depositan en ciclos de mayor y menor concentración a lo largo del eje de crecimiento/maduración del esmalte, oscilando, alrededor del promedio con una frecuencia apreciablemente constante; en la muestra Bm1\_1 (Figura 4.13), que se tomó transversalmente al eje de crecimiento del esmalte, hubo una disminución de la concentración de Sr desde la UED hacia la SEE; este efecto no se vio reflejado en el Rb.

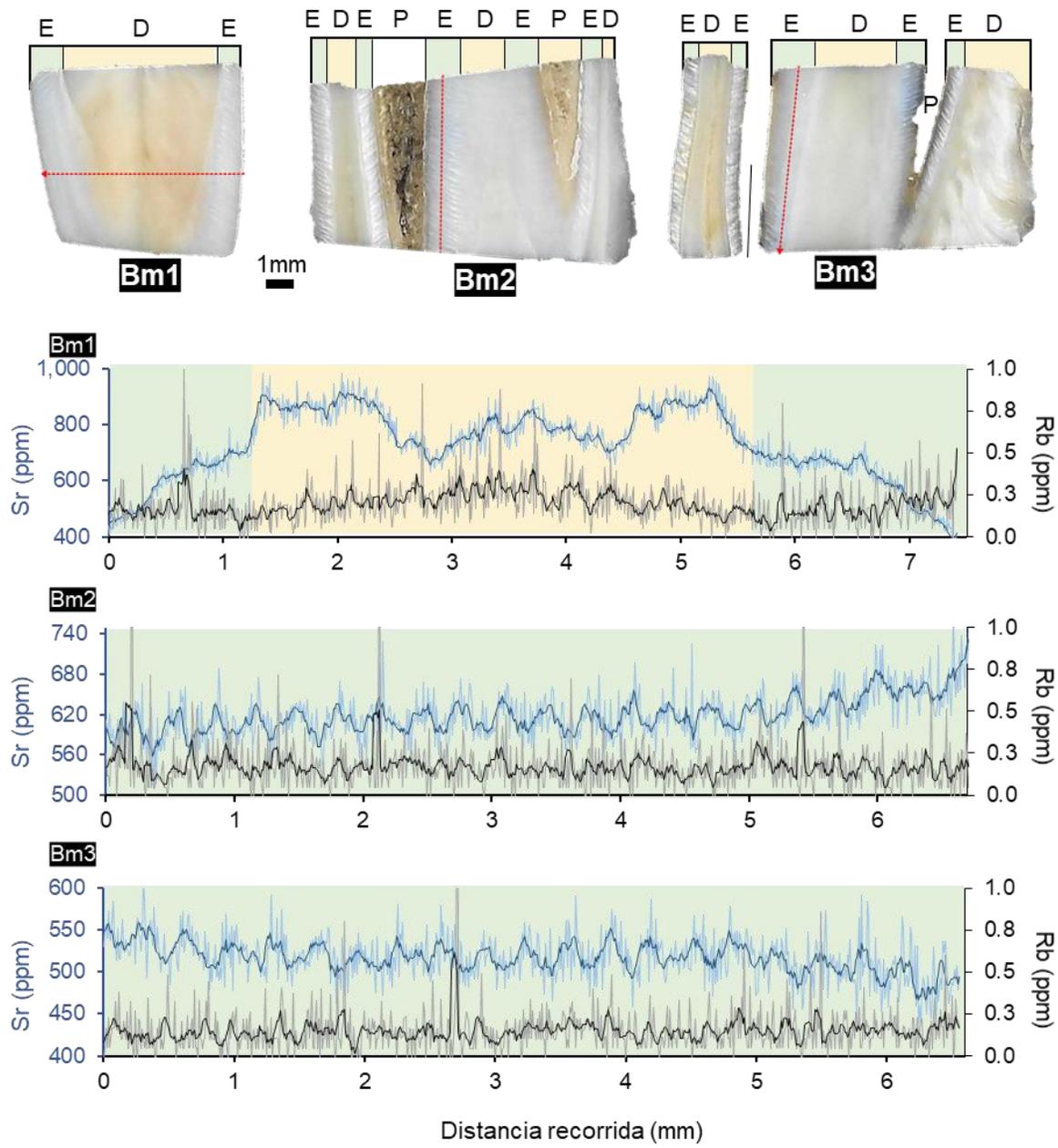


Figura 4.12. Transectos analizados por LA-Q-ICP-MS en las muestras BM1, BM2 y BM3 corespondientes a la mandíbula superior de B-TQS; se ilustra la concentración (en ppm) de Sr [línea azul claro, promedio móvil (n = 7) azul oscuro] y Rb [gris, promedio móvil (n = 7) negro] obtenidas a lo largo de los transectos analizados (flechas rojas en la imagen superior; la dirección de la ablación está indicada por la flecha); los colores de fondo corresponden a los diferentes materiales dentales: esmalte (verde) y dentina (naranja). El eje "y" representa la distancia recorrida por el láser (en mm). Las muestras están alineadas con la corona hacia arriba

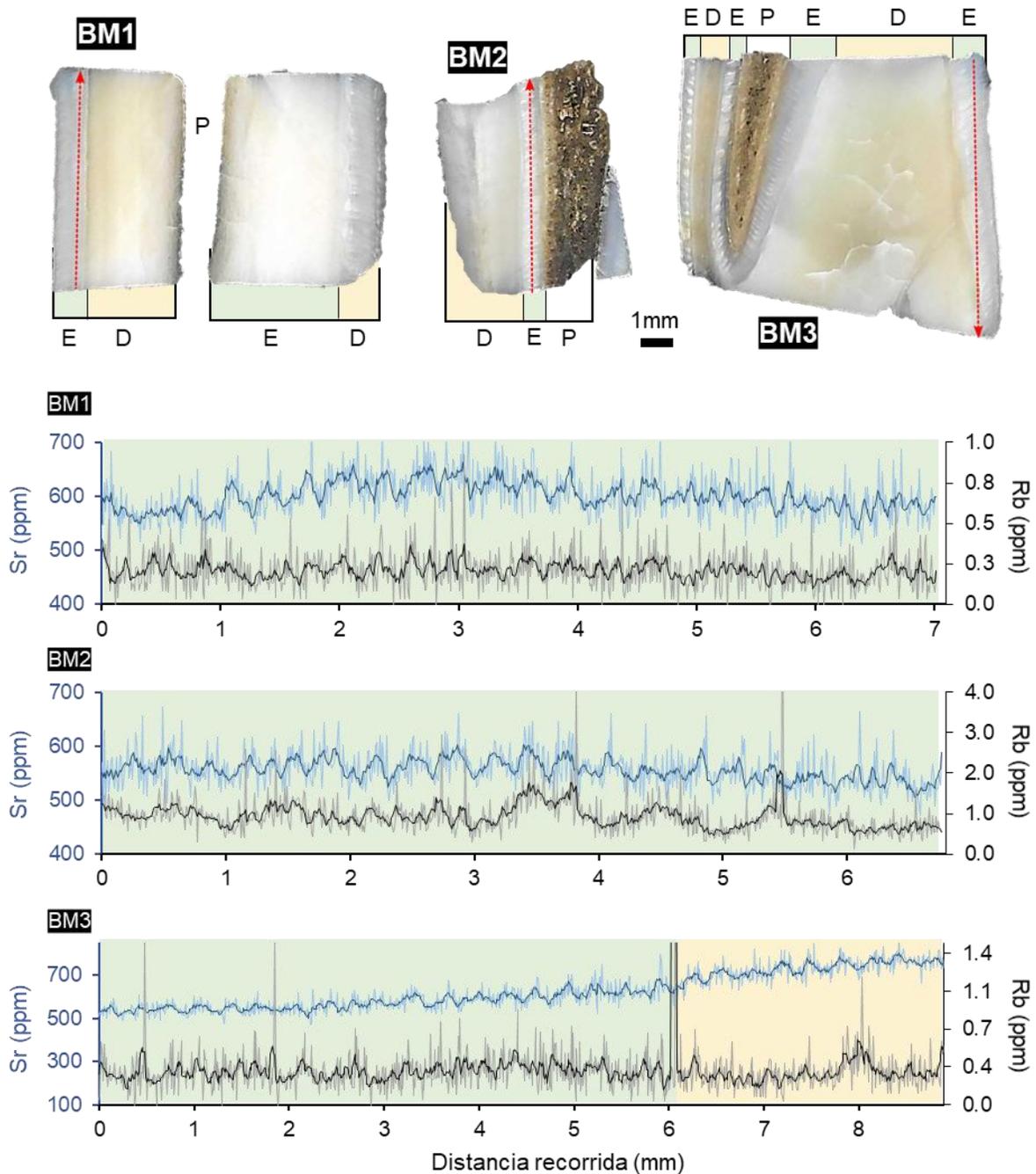
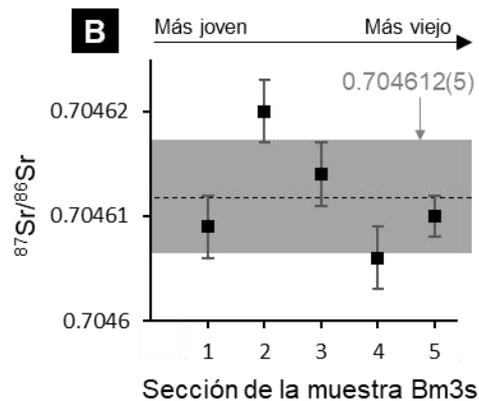
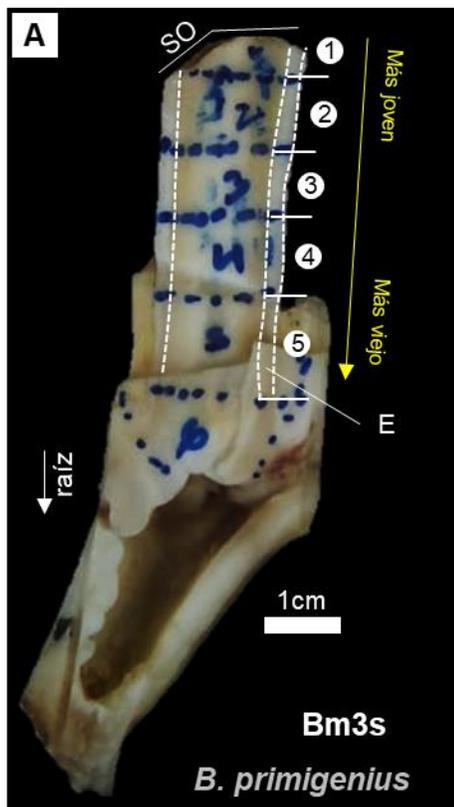


Figura 4.13. Transectos analizados por LA-Q-ICP-MS en las muestras Bm1, Bm2 y Bm3 correspondientes a la mandíbula inferior de B-TQS; se ilustra la concentración (en ppm) de Sr [línea azul claro, promedio móvil (n = 7) azul oscuro] y Rb [gris, promedio móvil (n = 7) negro] obtenidas a lo largo de los transectos analizados (flechas rojas en la imagen superior; la dirección de la ablación está indicada por la flecha); los colores de fondo corresponden a los diferentes materiales dentales: esmalte (verde) y dentina (naranja). El eje "y" representa la distancia recorrida por el láser (en mm). Las muestras están alineadas con la corona hacia arriba

## Distribución isotópica

Se analizó  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  por MC-ICP-MS en el esmalte de un segmento del molar  $m_3$  de B-TQS (muestras Bm3s-1 a Bm3s-5; Figura 4.14A); los análisis se hicieron en fragmentos transversales cortados a largo del eje de maduración del esmalte. Considerando que en *Bos* el tiempo de mineralización para  $M^3$  inicia a los ~10 meses de nacimiento y continúa hasta los ~2 años (Knipper, 2009), y asumiendo que este proceso es aproximadamente sincrónico con  $m_3$ , el segmento de molar Bm3s debería contener el Sr acumulado en una ventana de tiempo similar a  $M^3$ , aunque menor por el desgaste que haya sufrido la pieza dental durante la vida del animal; en dicho lapso  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  no presentaron grandes variaciones (CV = 0.008‰) en su isotopía, lo que sugiere que B-TQS no tuvo cambios en la fuente de su alimentación ni se desplazó a otros terrenos geológicos durante ~14 meses.



↑Figura 4.14. A; Corte longitudinal de una sección del molar m<sub>3</sub> de B-TQS (muestra Bm3s); con líneas punteadas blancas se señalan los fragmentos de esmalte (E) que se analizaron por MC-ICP-MS, la clave de cada análisis está indicada en los círculos blancos. B; <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr en las secciones de esmalte; se incluye el promedio de las cinco muestras (línea negra punteada) ±2SE (barra gris); los números en el eje "y" coinciden con la clave de los fragmentos analizados (ver A). Superficie oclusal (SO)

Es importante mencionar que <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr promedio entre E-TQS (0.704845) y B-TQS (0.704612) tuvo una diferencia Δ absoluta de 233 ppm, esto a pesar de que ambos individuos se colectaron en la misma localidad (i.e., CEIEPA-UNAM; Tequisquiapan, Querétaro); las posibles causantes de esta distinción se detallan en la Sección 4.2.1.

### Bos B-COL

Del molar colectado en Colima se pulverizó el esmalte de diferentes áreas de la pieza dental, procurando descartar el esmalte superficial (i.e., de la SEE), los polvos se analizaron por solución para conocer la concentración de Sr (358±6 ppm; n = 3) y la proporción isotópica <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr (0.704014±0.000008; n = 4); los resultados isotópicos se utilizaron como el valor de referencia en la validación de la metodología de análisis isotópico de Sr por LA-MC-ICP-MS (ver Sección4.1.3).

#### 4.1.2. Efecto de los parámetros instrumentales en los análisis isotópicos de Sr por LA-MC-ICP-MS

A partir de la dentina de tiburón (muestra C-VER) se exploró el efecto de diferentes parámetros instrumentales en:

- a) la exactitud de la proporción <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr;

- b) la intensidad de la señal  $^{88}\text{Sr}$  detectada (factor dependiente de la sensibilidad instrumental); y
- c) el fraccionamiento Rb/Sr, medido a partir de la diferencia absoluta de la sensibilidad instrumental [= intensidad(V) / concentración(ppm)] entre el Rb y el Sr [ $\Delta(\text{Sens})_{\text{Rb-Sr}}$ ] (Olesik, 2014).

A partir de ablaciones continuas sobre la dentina de la muestra C2 se estudió el efecto de: el flujo de  $\text{N}_2$  (Figuras 4.15 y 4.16), la potencia del plasma (Figuras 4.17 y 4.18) y la posición z de la antorcha (Figuras 4.19 y 4.20), en las variables mencionadas al inicio de la Sección (incisos: a, b y c). Como valor de referencia de la  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  se utilizó el promedio obtenido por TIMS ( $0.709170 \pm 0.000005$ ). Los transectos ablacionados se hicieron sobre la mitad distal del diente, porción que presentó valores Rb/Sr visiblemente homogéneos y similares a lo obtenido por solución ( $\sim 0.0003$ ; ver Figura 4.1). Los valores reportados se encuentran corregidos por la señal de fondo y por fraccionamiento isotópico, como se describe en la Sección 3.2.2 incisos b y c. De no ser las variables de estudio, los parámetros instrumentales se mantuvieron con un diámetro del láser de  $100 \mu\text{m}$ , una posición z de  $-2.49 \text{ mm}$ , y un flujo de  $\text{N}_2$  de  $4 \text{ ml/min}$ ; los demás parámetros se pueden consultar en la Tabla 3.3. los datos con los que se construyeron las gráficas se pueden consultar en el Apéndice D.

### *Flujo de $\text{N}_2$*

La proporción  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  promedio obtenida bajo los diferentes flujos fue  $0.709221 \pm 0.000203$  ( $n = 4$ ), valor con un  $\Delta_{\text{LA-TIMS}}$  de  $51 \text{ ppm}$  (Figura 4.15A); los datos obtenidos están dentro de  $2\text{SE}$ , sin embargo, con flujos de  $4\text{-}5 \text{ ml/min}$  se obtuvieron valores por debajo del promedio y flujos de  $6\text{-}7 \text{ ml/min}$  dieron valores por

encima del promedio. Los diferentes flujos no tuvieron efecto sobre la precisión de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , estas se mantuvieron alrededor de  $\pm\sim 0.0002$ .

A mayores flujos de  $\text{N}_2$  la precisión en la intensidad de  $^{88}\text{Sr}$  fue mayor (Figura 4.15A, cuadros negros), sin embargo, esto no tuvo un efecto notable sobre la precisión en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ; inicialmente, entre 4 y 6 ml/min, se observa un incremento en la intensidad (indicador de la sensibilidad instrumental) de  $^{88}\text{Sr}$  de 2.3 a 2.7 V que posteriormente, a 7 ml/min, decae hasta 2.4 V.

El incremento en los flujos de  $\text{N}_2$  produjo un incremento diferenciado en la sensibilidad de Sr con respecto a la de Rb (Figura 4.15B, línea azul); entre 4 y 6 ml/min se observa una disminución paulatina del fraccionamiento Rb/Sr [ $\Delta(\text{Sens})_{\text{Rb-Sr}}$  de 62 ppm a uno de +20 ppm respectivamente] junto con un incremento en la sensibilidad de  $^{88}\text{Sr}$  (de 3.1 a 3.5 mV/ppm); hacia los 7 ml/min ocurrió un cambio drástico en el  $\Delta(\text{Sens})_{\text{Rb-Sr}}$ , alcanzando un valor de 759 ppm, además de una disminución apreciable en la sensibilidad, particularmente para el Rb.

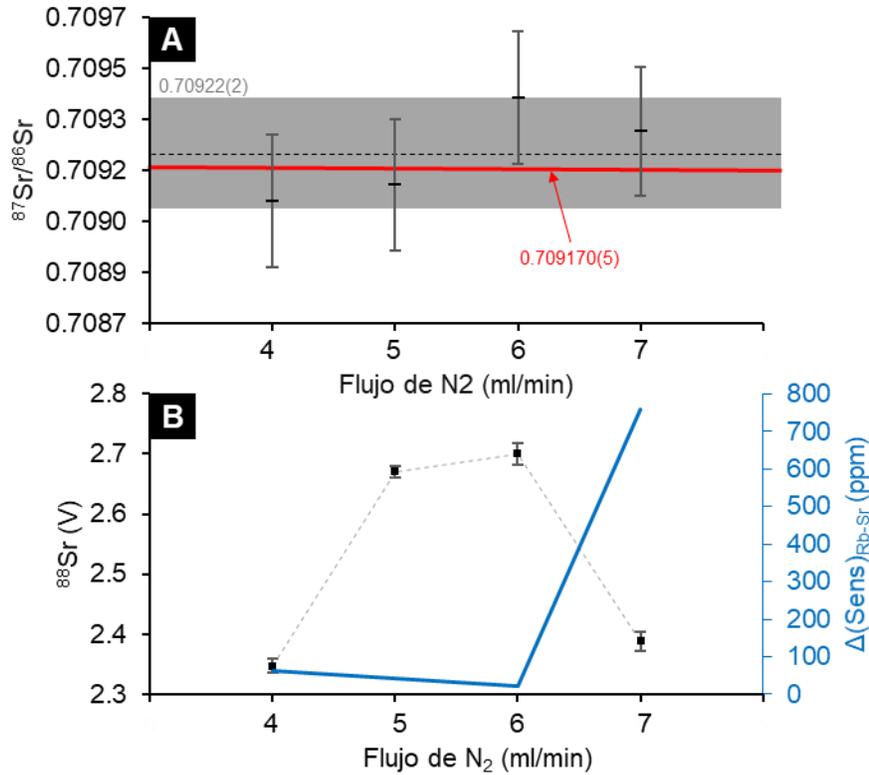


Figura 4.15. Análisis LA-MC-ICP-MS en dentina de tiburón (muestra C2 de ejemplar C-VER). A; Efecto del flujo de N<sub>2</sub> en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ; la línea roja señala el valor de referencia (TIMS). B; efecto del flujo de N<sub>2</sub> en la en el fraccionamiento Rb/Sr [ $\Delta(\text{Sens})_{\text{Rb-Sr}}$ ]

La exactitud en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  (Figura 4.16) no parece estar relacionada con el fraccionamiento Rb/Sr; valores  $\Delta(\text{Sens})_{\text{Rb-Sr}}$  entre 21 ppm (con 6 ml/min) y 62 ppm (con 4 ml/min) produjeron valores  $\Delta(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{LA-TIMS}}$  entre -97 ppm y 226 ppm respectivamente, incluso con el mayor fraccionamiento Rb/Sr [ $\Delta(\text{Sens})_{\text{Rb-Sr}} = 759$  ppm], observado ante 7 ml/min la exactitud [ $\Delta(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{LA-TIMS}} = 121$  ppm] fue menor que a 6 ml/min de N<sub>2</sub>; la menor desviación con el valor de referencia [ $\Delta(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{LA-TIMS}} = -46$  ppm] se obtuvo con un flujo de 5 ml/min.

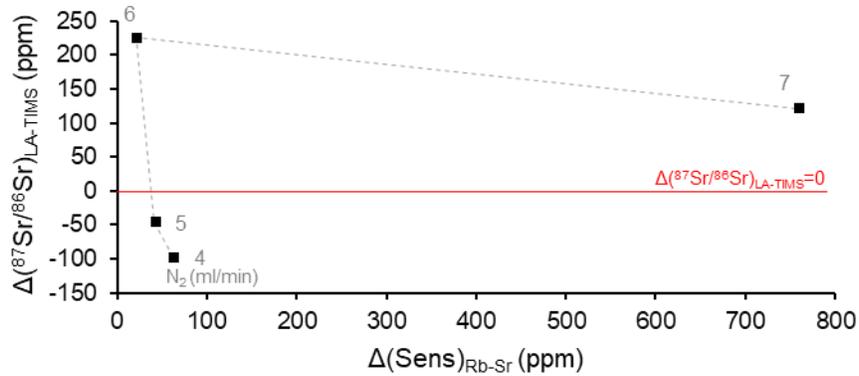


Figura 4.16. Correlación entre el fraccionamiento Rb/Sr [ $\Delta(\text{Sens})_{\text{Rb-Sr}}$ ] y la exactitud  $\Delta(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{LA-TIMS}}$  (cuadros negros) bajo diferentes flujos de  $\text{N}_2$ , en el análisis LA-MC-ICP-MS en dentina de tiburón (muestra C2 de ejemplar C-VER). Nótese que la unidad “ppm” se está utilizando como una medida de proporción (donde 1% = 10,000ppm)

### Potencia del plasma

Los datos  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  obtenidos bajo las diferentes radiofrecuencias estuvieron dentro de 2SE (Figura 4.17A) del promedio ( $0.709242 \pm 0.000173$ ;  $n = 4$ ), el cual tuvo un  $\Delta_{\text{LA-TIMS}}$  de 72 ppm, sin embargo, con las radiofrecuencias más bajas (950-1000 W) los datos están por encima del promedio; con las radiofrecuencias más altas (1050-1100 W) los datos estuvieron por debajo del promedio y más cercanos al valor de referencia ( $\Delta_{\text{LA-TIMS}}$  -14 y -34 ppm respectivamente). En este caso no observó un efecto de la potencia del plasma en la precisión de los datos  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , está se mantuvo en un rango entre  $\pm 0.00018$  y  $\pm 0.00021$  sin que hubiera una tendencia clara entre las distintas radiofrecuencias.

La sensibilidad instrumental de los analitos ( $^{85}\text{Rb}$  y  $^{88}\text{Sr}$ ) aumentó de forma diferenciada entre los 950 y 1000 W de radiofrecuencia (Figura 4.17B), inicialmente -a 950 W- la sensibilidad al Rb (3.0 mV/ppm) fue menor que la de Sr (3.3 mV/ppm); sin embargo, a los 1000 W este comportamiento se invirtió y el instrumento se hizo más sensible al Rb (3.9 mV/ppm) que al Sr (3.7 mV/ppm); posteriormente, a 1050

W la sensibilidad de Rb (4.3 mV/ppm) incrementó, mientras que la de Sr (3.6 mV/ppm) se vio disminuida, aumentando a su vez la diferencia entre ambos analitos [ $\Delta(\text{Sens})_{\text{Rb-Sr}} = 617 \text{ ppm}$ ] (Figura 4.17); por último, a 1100 W ambas señales experimentaron una disminución en su sensibilidad (4.2 mV/ppm para Rb y 3.3 mV/ppm para Sr), que correspondió con un incremento en el  $\Delta(\text{Sens})_{\text{Rb-Sr}}$  (975 ppm).

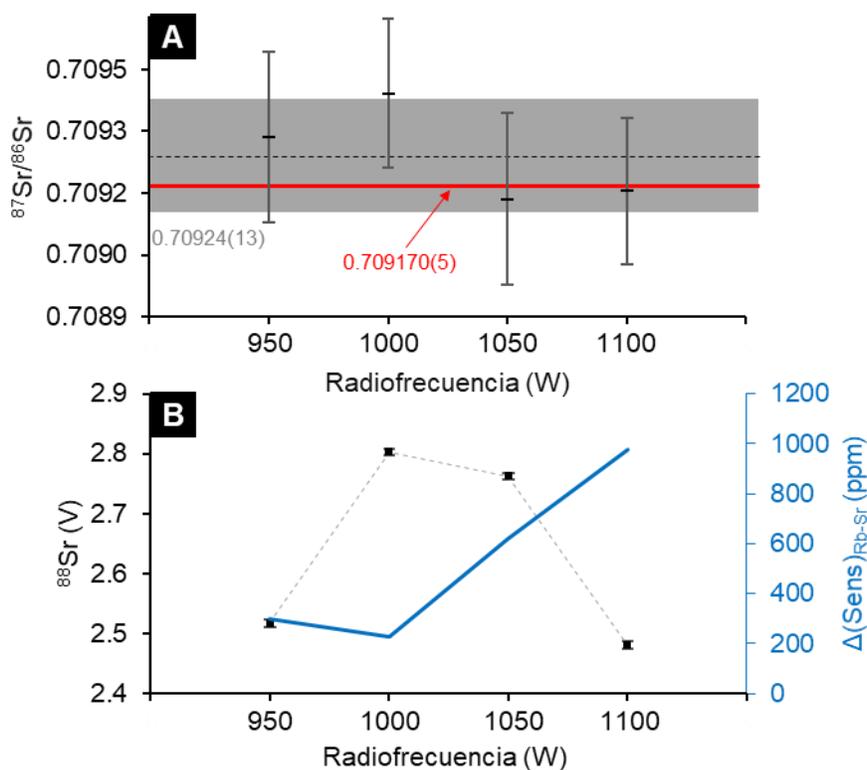


Figura 4.17. Análisis LA-MC-ICP-MS en dentina de tiburón (muestra C2 de ejemplar C-VER). A; Efecto de la potencia del plasma, medida a partir de la radiofrecuencia (W) en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ; la línea roja señala el valor de referencia (TIMS). B; efecto de la radiofrecuencia en el fraccionamiento Rb/Sr [ $\Delta(\text{Sens})_{\text{Rb-Sr}}$ ]

Los resultados graficados en la Figura 4.18 muestran que el fraccionamiento Rb/Sr [*i.e.*,  $\Delta(\text{Sens})_{\text{Rb-Sr}}$ ] no tuvo una correlación clara con la exactitud de los datos  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , incluso, bajo las condiciones de mayor fraccionamiento Rb/Sr [a 1100 W;  $\Delta(\text{Sens})_{\text{Rb-Sr}} = 617 \text{ ppm}$ ] la exactitud en los datos  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  [ $\Delta(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{LA-TIMS}} = -14 \text{ ppm}$ ] fue mayor que con las otras radiofrecuencias.

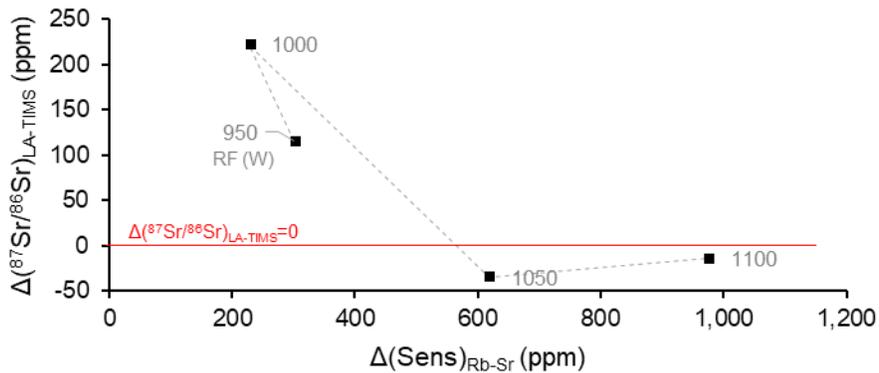


Figura 4.18. Correlación entre el fraccionamiento Rb/Sr [ $\Delta(\text{Sens})_{\text{Rb-Sr}}$ ] y la exactitud  $\Delta(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{LA-TIMS}}$  (cuadros negros) variando la potencia del plasma (radiofrecuencia), en el análisis LA-MC-ICP-MS en dentina de tiburón (muestra C2 de ejemplar C-VER). Nótese que la unidad “ppm” se está utilizando como una medida de proporción (donde 1% = 10,000ppm)

#### *Posición z de la antorcha*

Con respecto a la posición z de la antorcha del (*i.e.*, distancia, en mm, entre el plasma y el cono de muestreo, donde: números más negativos refieren a una mayor separación plasma-cono), los datos  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  no presentaron una tendencia a aumentar o disminuir bajo las diferentes condiciones (Figura 4.19A), todos los datos se encuentran dentro de 2SE del promedio ( $0.709245 \pm 0.000081$ ;  $n = 13$ ), el cual tuvo un  $\Delta_{\text{LA-TIMS}} +75$  ppm. La precisión (2SE) se mantuvo similar bajo las diferentes condiciones con valores alrededor de  $\pm \sim 0.0004$  (cuando:  $n \approx 50$ ) y  $\pm \sim 0.0002$  (cuando:  $100 < n < 140$ ; sólo los casos de posición -2.94, -2.79 y -2.64 mm); en algunos casos se presentaron una mayor precisión, aunque no hay una tendencia clara.

A lo largo de los cambios en la posición z, la sensibilidad instrumental (Figura 4.19B) al Rb tuvo incrementos y disminuciones más drásticos que en el caso del Sr. En el Rb, las sensibilidades estuvieron entre 2.8-5.3 mV/ppm (promedio  $4.4 \pm 0.3$  mV/ppm); para el Sr, el rango fue 2.7-0.3 mV/ppm (promedio  $3.2 \pm 0.8$  mV/ppm). En general, la sensibilidad al Rb fue mayor que la obtenida para el Sr, produciendo valores  $\Delta(\text{Sens})_{\text{Rb-Sr}}$  entre 99 ppm (a -2.39 mm) y 2149 ppm (a -2.69 mm).

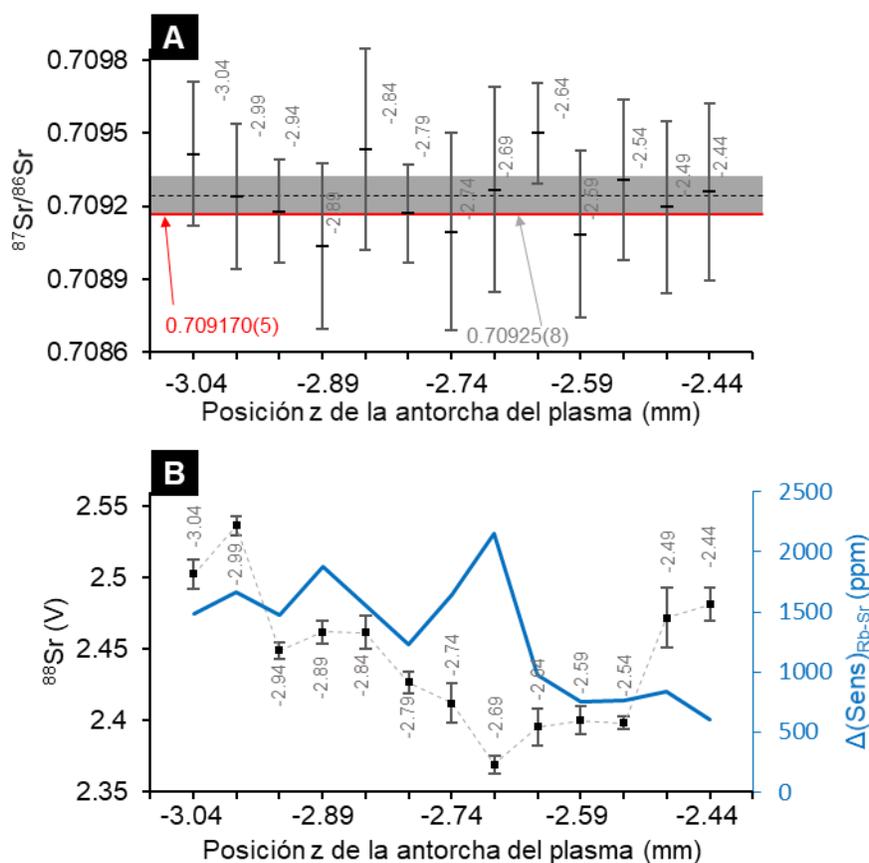


Figura 4.19. Análisis LA-MC-ICP-MS en dentina de tiburón (muestra C2 de ejemplar C-VER). A; efecto de la posición z de la antorcha del plasma en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ; la línea roja señala el valor de referencia (TMS). B; efecto de la posición z de la antorcha del plasma en el fraccionamiento Rb/Sr [ $\Delta(\text{Sens})_{\text{Rb-Sr}}$ ]

En la Figura 4.20 se puede notar que el comportamiento de la exactitud en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  con muestreo e plasma a diferentes distancias no describió un patrón bien

definido, más bien tuvo un comportamiento errático, lo que hace pensar que  $\Delta(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{LA-TIMS}}$  no se ve afectado de forma directa por la distancia entre el plasma y el cono de muestreo; a su vez, a partir de la Figura, queda claro que el fraccionamiento Rb/Sr no estuvo correlacionado con esta exactitud; los resultados más exactos fueron a -2.79, -2.94 y -2.49, con  $\Delta(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{LA-TIMS}}$  de -0.4, 7 y 26 ppm respectivamente.

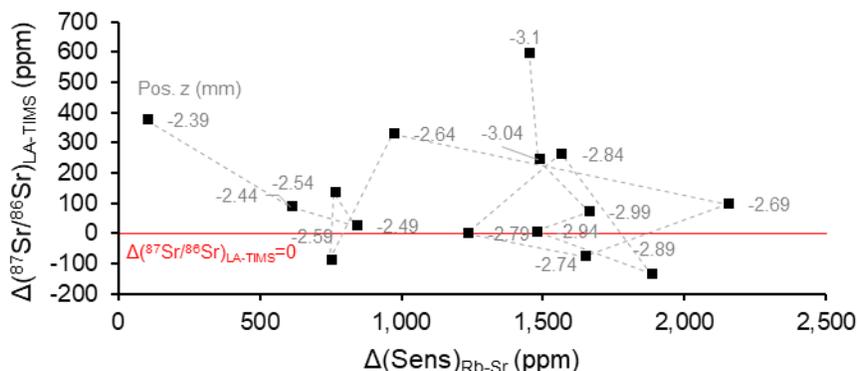


Figura 4.20. Correlación entre el fraccionamiento Rb/Sr [ $\Delta(\text{Sens})_{\text{Rb-Sr}}$ ] y la exactitud  $\Delta(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{LA-TIMS}}$  (cuadros negros) utilizando diferentes posiciones z de la antorcha del plasma, en el análisis LA-MC-ICP-MS en dentina de tiburón (muestra C2 de ejemplar C-VER). Nótese que la unidad “ppm” se está utilizando como una medida de proporción (donde 1% = 10,000ppm)

#### 4.1.3. Validación de la metodología

Para conocer la exactitud de los datos  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  obtenidos por LA-MC-ICP-MS a partir de la metodología implementada (que incluye: el uso de bioapatita como material de referencia externo, la optimización de parámetros analíticos y el ERD), se analizó el esmalte de E-TQS, B-TQS y B-COL, y la dentina de C-VER. Como material de referencia externo se utilizó dentina de C-VER. Al inicio de la sesión analítica se optimizó el equipo a partir del vidrio NIST 610; se seleccionaron los parámetros de flujo de  $\text{N}_2$  y de radiofrecuencia que permitieran obtener una señal de  $\sim 0.4$  V para  $^{88}\text{Sr}$  (515.5 ppm de Sr) y un bajo fraccionamiento Rb/Sr.

## Material de referencia externo (C-VER)

Durante la sesión analítica (duración: ~5 hrs.) la proporción  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  obtenida para la dentina de C-VER (muestras C1, C2, C4 y C5; Figura 4.2), osciló alrededor de  $0.709214 \pm 0.000018$  ( $n = 22$ ), promedio con un  $\Delta(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{LA-TIMS}}$  de 56 ppm, y un  $\Delta(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{LA-MC}}$  de 53 ppm; *i.e.*, LA tuvo valores mayores que los obtenidos por solución, con la excepción de los dos primeros análisis (C2\_1 y C1\_1). Los resultados presentados muestran el comportamiento de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  del estándar (dentina de C-VER) a lo largo de la sesión analítica; en el siguiente apartado se reportan otros resultados de la dentina de C-VER pero considerando a este material como una muestra desconocida, en cuyo caso los valores se normalizaron con el material de referencia (dentina de C-VER).

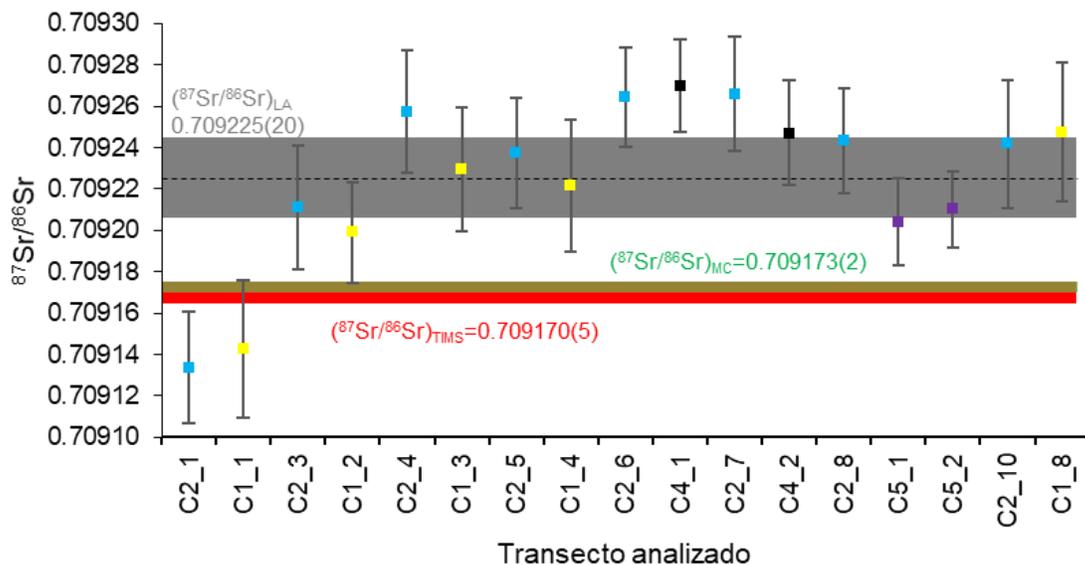


Figura 4.21.  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  analizada por LA-MC-ICP-MS en dentina de tiburón (muestras C1, C2, C4 y C5), está graficado el promedio (línea negra cortada)  $\pm 2\text{SE}$  (barra gris), como comparativo se muestran los valores obtenidos por TIMS (rojo) y por MC-ICP-MS (verde) en la muestra C3

## Carcharhinus C-VER

Para este experimento se analizaron algunos transectos en las muestras C1 y C2 de C-VER y se analizaron como muestra desconocida; en este caso se obtuvieron desviaciones  $\Delta(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{LA-TIMS}}$  entre -28 y 51 ppm y  $\Delta(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{LA-MC}}$  entre -31 y 48 ppm (Figura 4.26). El promedio obtenido por LA ( $0.709175 \pm 0.000029$ ;  $n = 5$ ) correspondió con la proporción isotópica de referencia para el agua oceánica actual [ $0.709175$  (McArthur *et al.*, 2001)], además con lo obtenido por otros autores para dientes de tiburones [ $0.7091737 \pm 0.000011$ ;  $n = 27$  (Vennemann *et al.*, 2001; Akhtar *et al.*, 2020)]; el promedio presentó una diferencia de 5 ppm con los resultados TIMS y 2 ppm con lo obtenido por MC-ICP-MS.

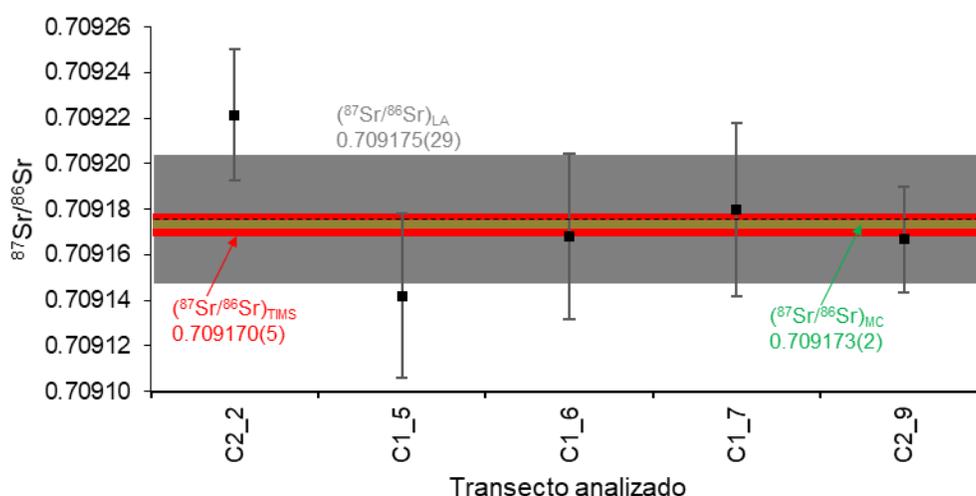


Figura 4.22. Análisis LA-MC-ICP-MS de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  (cuadros negros) en dentina de C-VER; se incluye el promedio de las muestras (línea negra punteada)  $\pm 2\text{SE}$  (barra gris); como comparativo se ilustran los valores obtenidos por solución  $\pm 2\text{SE}$ : TIMS (barra roja), MC-ICP-MS (barra verde)

Las señales obtenidas para cada transecto (Figuras 4.27 a 4.29), no presentaron una dependencia de la señal  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  con respecto a  $^{85}\text{Rb}/^{88}\text{Sr}$ ; a pesar de que esta última fue menor en esmaltoide que en dentina, no mostró cambios en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  entre los materiales. Las gráficas ayudaron a confirmar que las señales  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

son apreciablemente homogéneas a lo largo de los transectos, con una precisión interna ( $2SE \approx 0.000028$ ;  $n \approx 30$ ) similar a lo reportado en la literatura para dientes de tiburón; p.ej.,  $2SE \approx 0.000023$  (Müller y Anczkiewicz, 2016). El CV ( $0.041\%$ ,  $n = 5$ ) del promedio de todas las muestras, aunque mayor, también fue similar a lo obtenido por otros autores; p. ej.,  $0.037\%$  ( $n = 84$ ; Müller y Anczkiewicz, 2016),  $0.028\%$  (Lugli, *et al.*, 2017). Sin considerar la muestra C1\_6, cuyo CV fue de  $0.255\%$ ; en los análisis individuales se obtuvo un CV entre  $0.084$ - $0.147\%$ , con un promedio de  $0.122\%$  ( $n=4$ ).

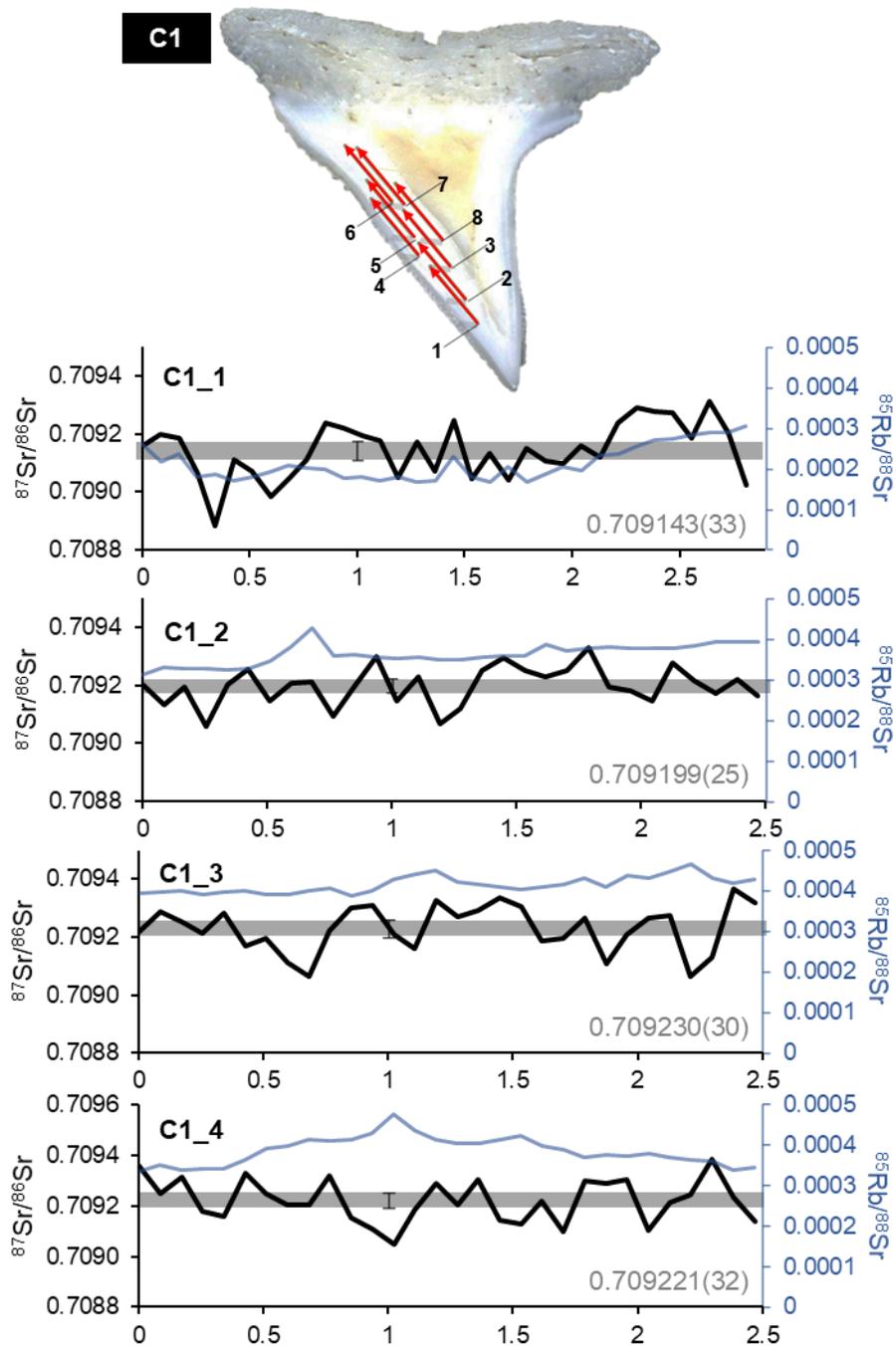


Figura 4.23.  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en transectos ablacionados sobre dentina de C-VER (muestra C1); en la imagen superior con flechas rojas se señala la ubicación y dirección de cada ablación

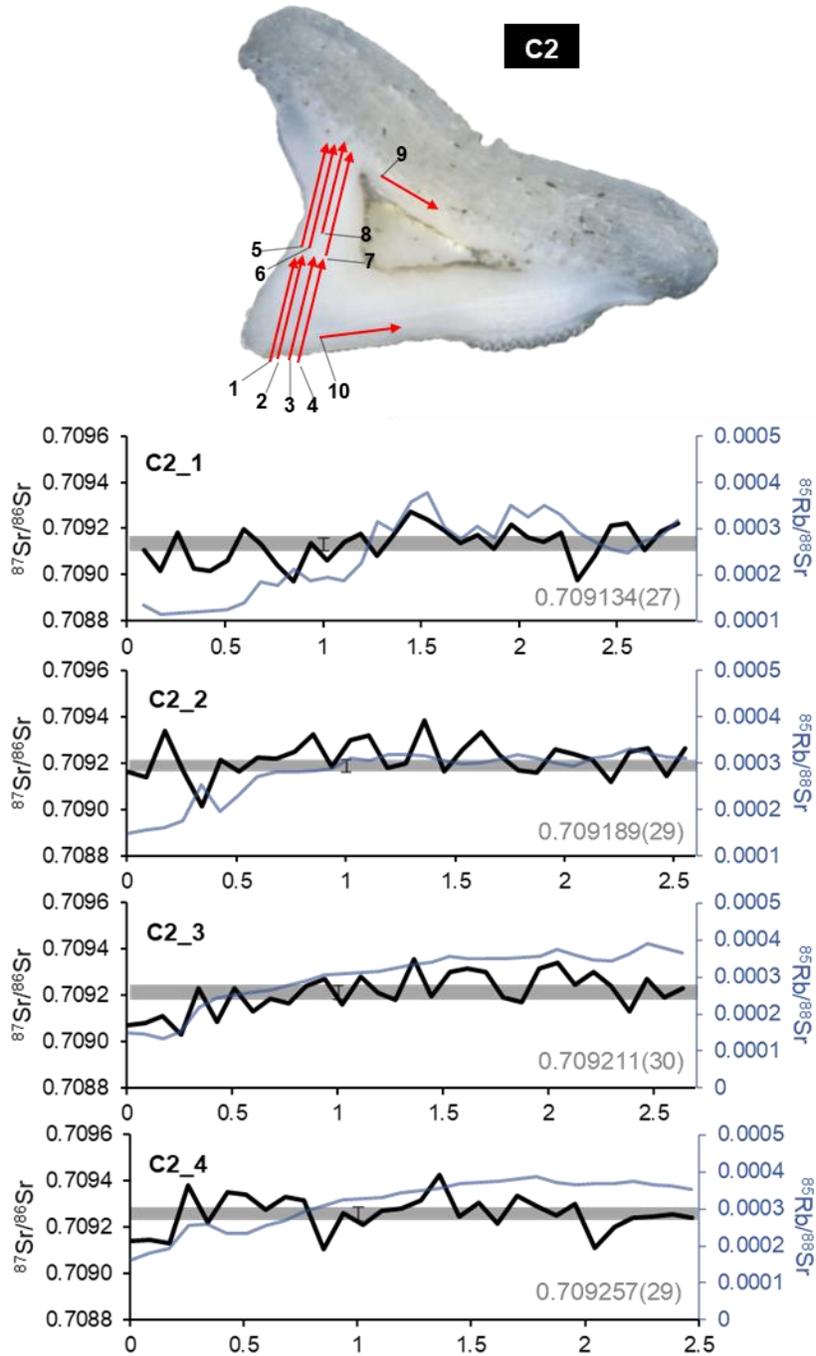
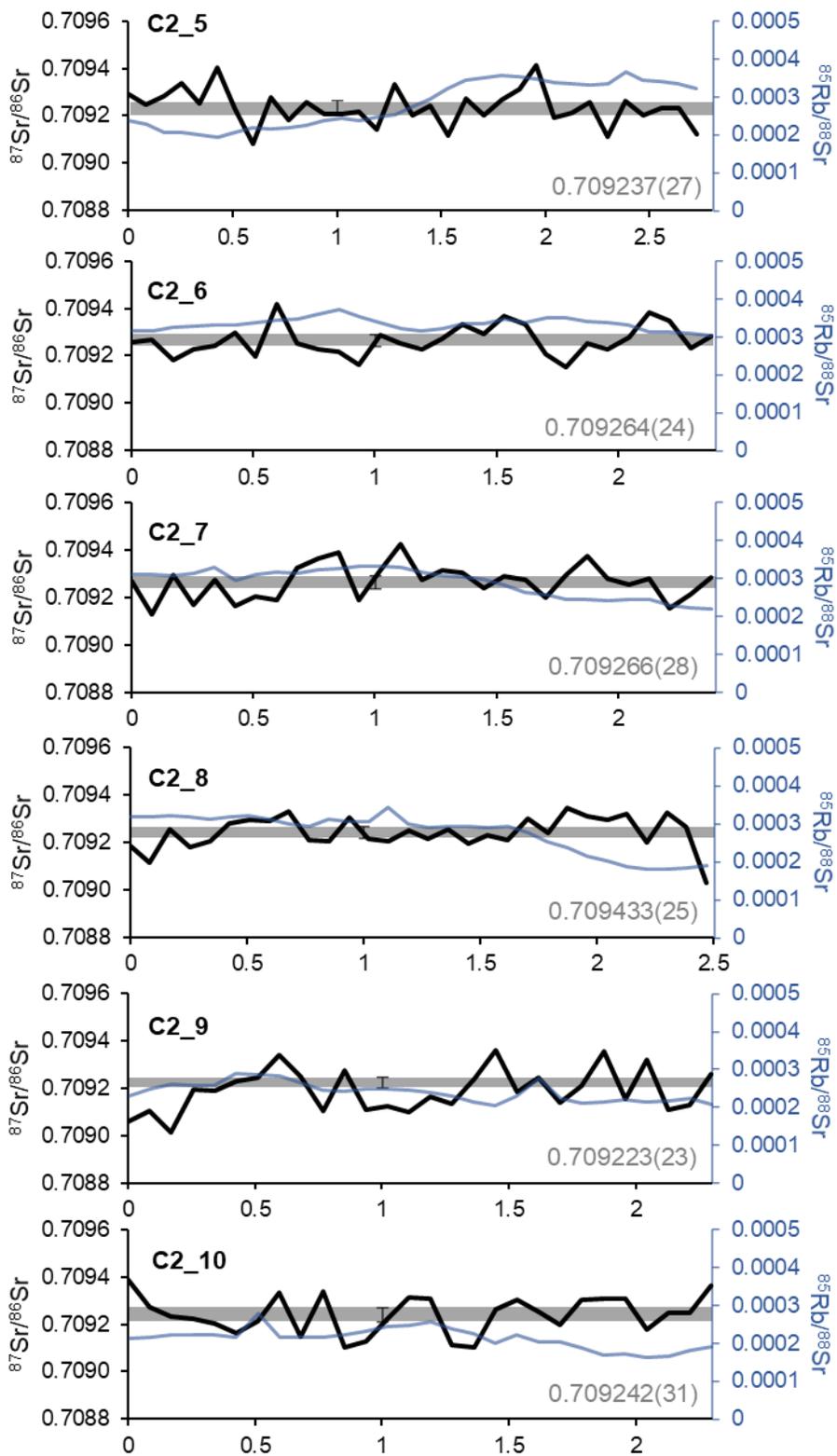


Figura 4.24.  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en transectos ablacionados sobre dentina de C-VER (muestra C2); en la imagen superior con flechas rojas se señala la ubicación y dirección de cada ablación



Continúa Figura 4.28

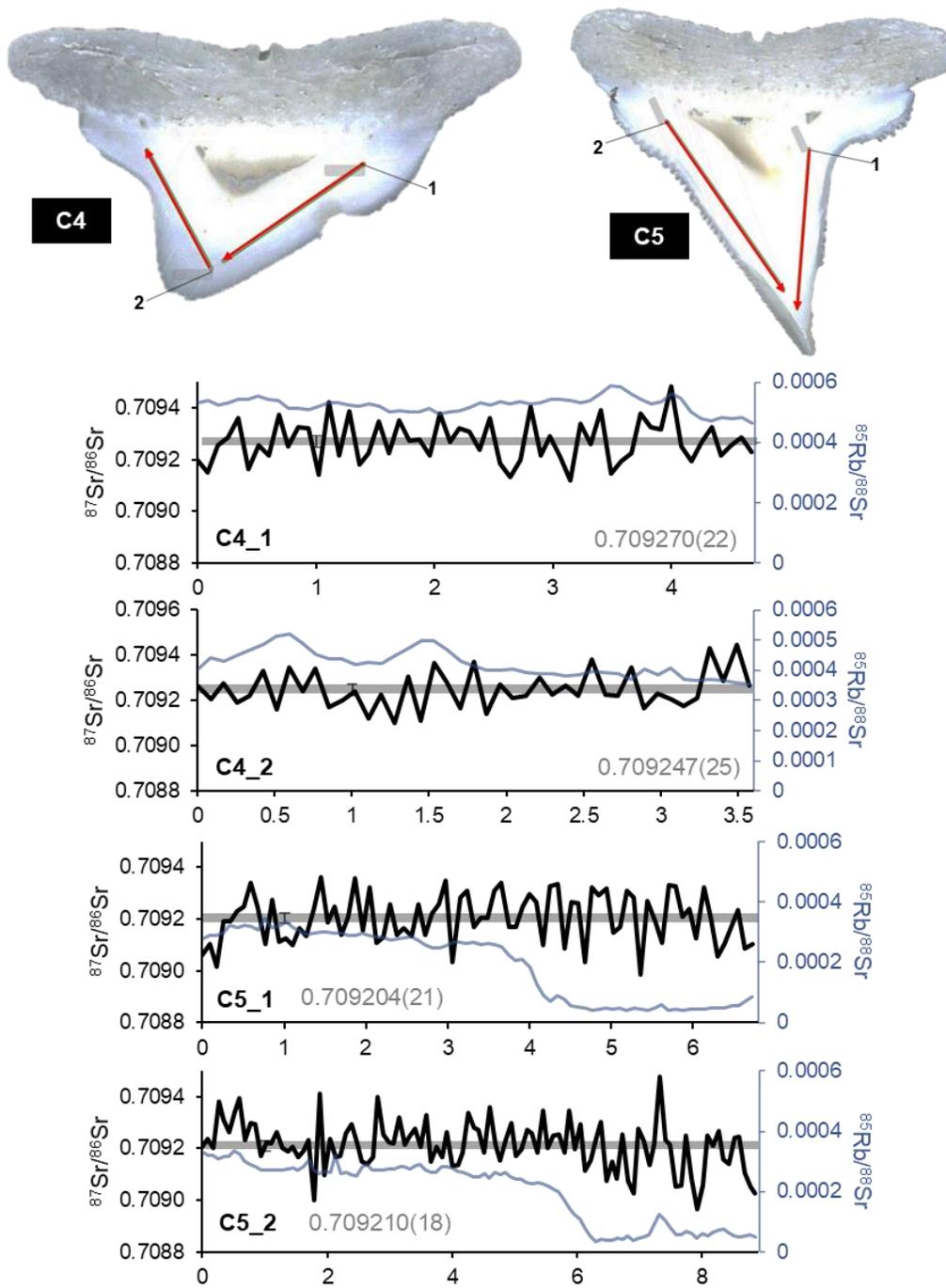


Figura 4.25.  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en transectos ablacionados sobre dentina de C-VER (muestras C4 y C5); en la imagen superior con flechas rojas se señala la ubicación y dirección de cada ablación

## Equus E-TQS

Se analizaron transectos en las muestras Ei3, Ei2 y Em2 de E-TQS, la exactitud  $\Delta(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{LA-MC}}$  estuvo entre -53 y 36 ppm; los datos obtenidos estuvieron dentro del promedio ( $0.704848 \pm 0.000068$ ) calculado para las tres muestras, mismo que tuvo una diferencia de 3 ppm con el valor obtenido por solución ( $0.704612 \pm 0.000005$ ) (Figura 4.30).

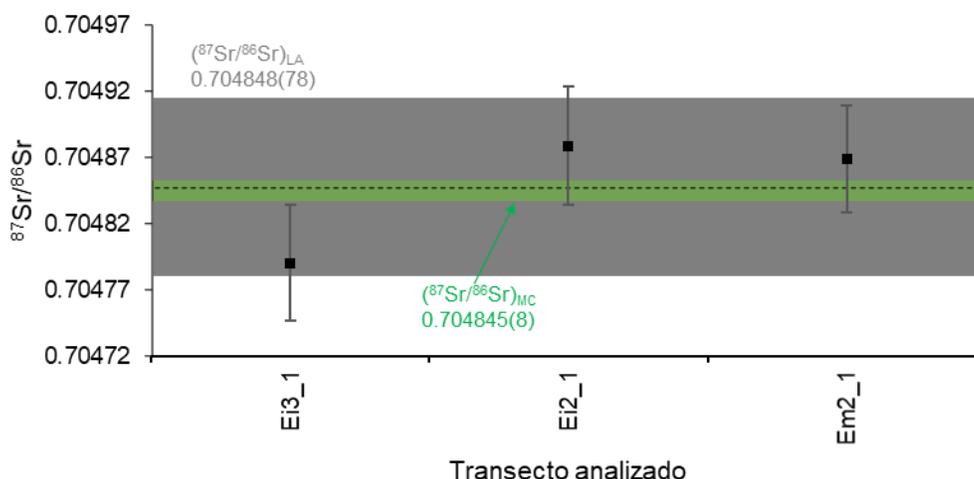
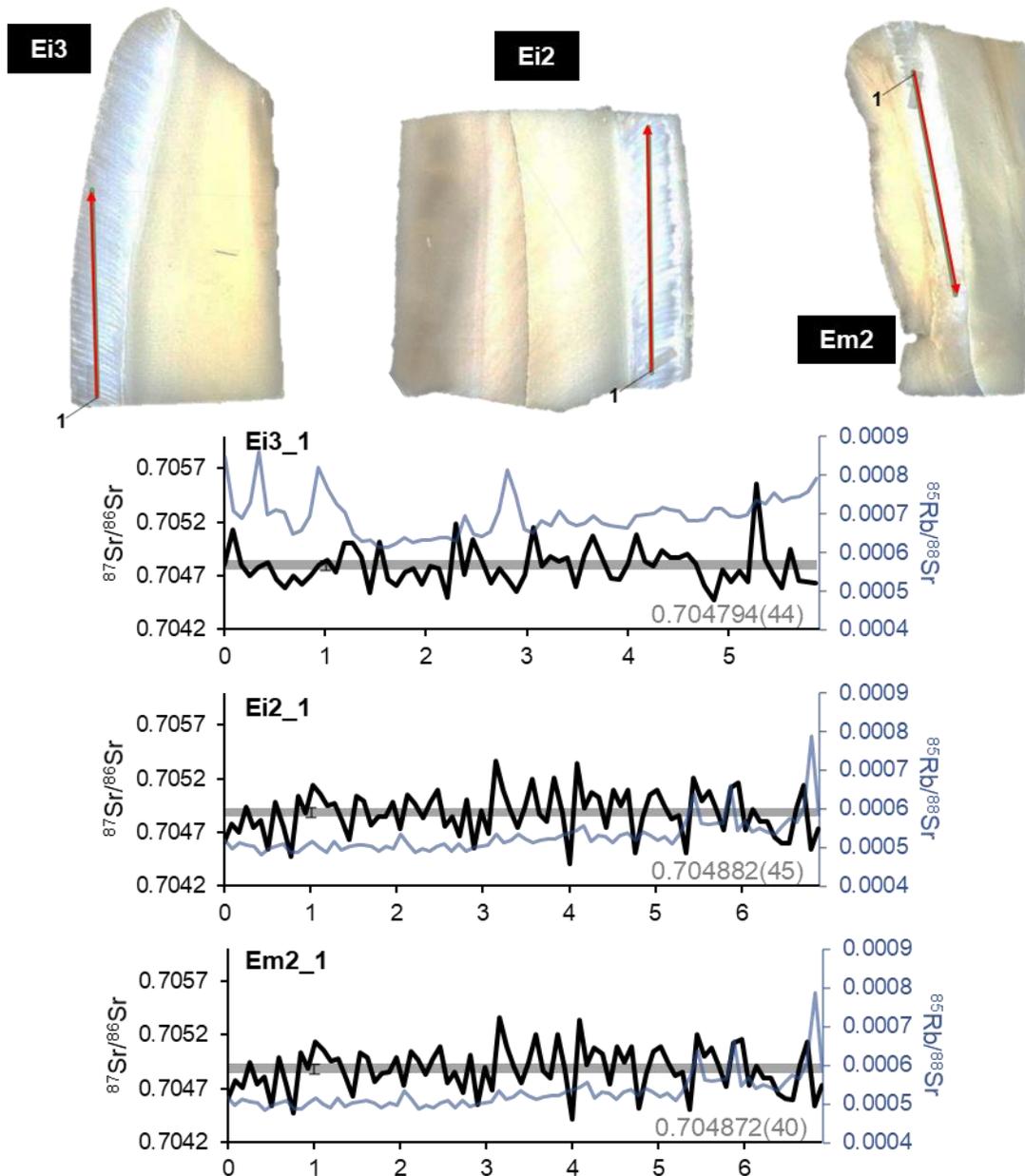


Figura 4.26. Análisis LA-MC-ICP-MS de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en esmalte de E-TQS; se incluye el promedio (línea negra punteada)  $\pm 2\text{SE}$  (barra gris); la barra verde señala el valor obtenido por MC-ICP-MS en solución

Los transectos analizados (Figura 4.31) fueron notablemente homogéneos en toda su extensión ( $\text{CV} \approx 0.265\%$ ), con una precisión  $2\text{SE}$  alrededor de  $\pm 0.000043$ ; no se observaron tendencias a disminuir o aumentar en la señal  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , lo que sugiere que E-TQS estuvo recibiendo alimento con  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  constante. Es importante agregar que no se analizó la totalidad del diente, i.e., desde la corona hasta el cérvix, a diferencia de los análisis por solución, en cuyo caso se obtuvo una diferencia significativa en la proporción isotópica de la sección más cercana a la superficie oclusal (ver Figura 4.10). Por su parte, la señal  $^{85}\text{Rb}/^{88}\text{Sr}$  no parece estar

correlacionada con los valores  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ . El CV del promedio (0.069‰) estuvo dentro de lo obtenido por otros autores para mamíferos terrestres, p.ej., CV = 0.084‰ en esmalte de cerdo y CV = 0.056‰ en esmalte de vaca (Lugli, *et al.*, 2017).



↑Figura 4.27.  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en transectos ablacionados sobre esmalte de E-TQS (muestras Ei3, Ei2 y Em2); en la imagen superior con flechas rojas se señala la ubicación y dirección de cada ablación

## Bos B-TQS

Los análisis LA de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en las muestras de B-TQS (Figura 4.32) tuvieron desviaciones  $\Delta(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{LA-MC}}$  entre +24 y +89 ppm, con una diferencia significativa entre el promedio ( $0.704671 \pm 0.000017$ ;  $n = 7$ ) y el valor de referencia ( $0.704612 \pm 0.000005$ ) de 59 ppm.

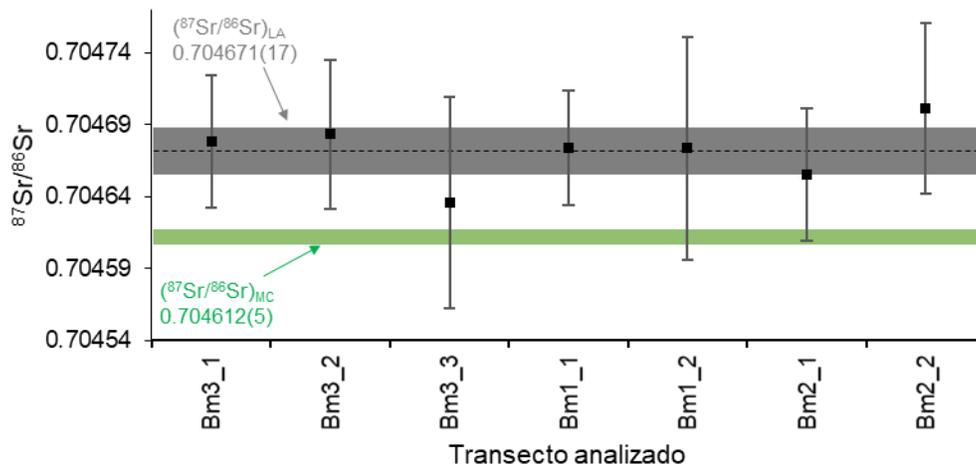
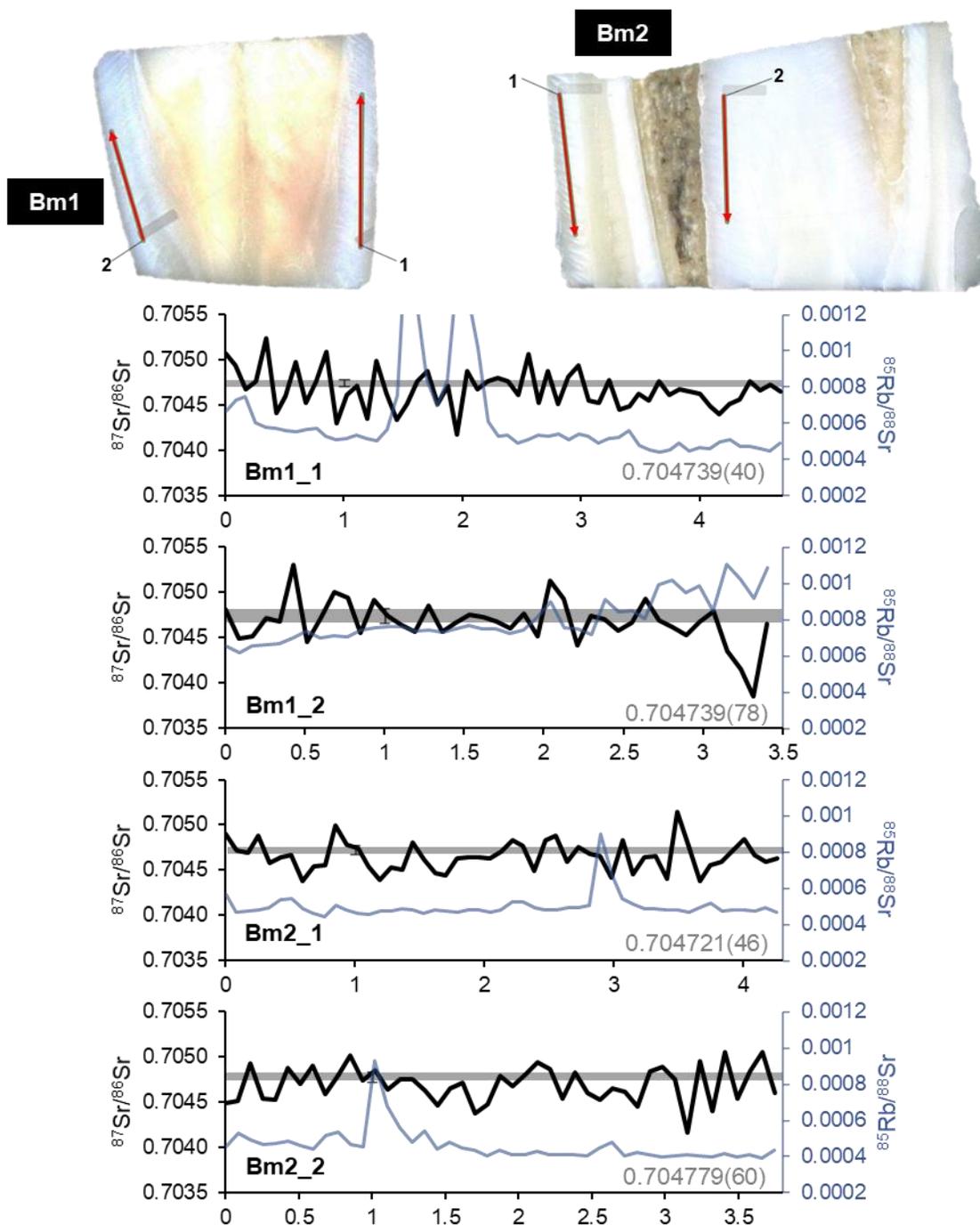


Figura 4.28. Análisis LA-MC-ICP-MS de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en esmalte de B-TQS; se incluye el promedio (línea negra punteada)  $\pm 2\text{SE}$  (barra gris); la barra verde señala el valor obtenido por MC-ICP-MS en solución

Los transectos analizados (Figura 4.33 y 4.34) permitieron observar que el esmalte de B-TQS es suficientemente homogéneo en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , y que la señal  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  no es dependiente de  $^{85}\text{Rb}/^{88}\text{Sr}$ ; sin embargo, las muestras Bm1\_2 ( $2\text{SE} = 0.000078$ ) y Bm3\_3 ( $2\text{SE} = 0.000073$ ), tuvieron un mayor precisión en comparación con las otras muestras ( $2\text{SE} \approx 0.000049$ ), esta variación no parece provenir de cambios abruptos en la isotopía, por lo que se descarta que B-TQS se alimentara en diferentes periodos de su vida con plantas de isotopía distinta, no obstante, otras implicaciones son difíciles de establecer para estas muestras y se requeriría una mayor cantidad de análisis para poder llegar a conclusiones definitivas sobre su

precisión. El CV (0.026‰) del promedio resultó ser el menor de todas las muestras, incluso que las reportadas por otros autores (ver incisos 2 y 3).



↑Figura 4.29.  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en transectos ablacionados sobre dentina de B-TQS (muestras Bm1 y Bm2); en la imagen superior con flechas rojas se señala la ubicación y dirección de cada ablación

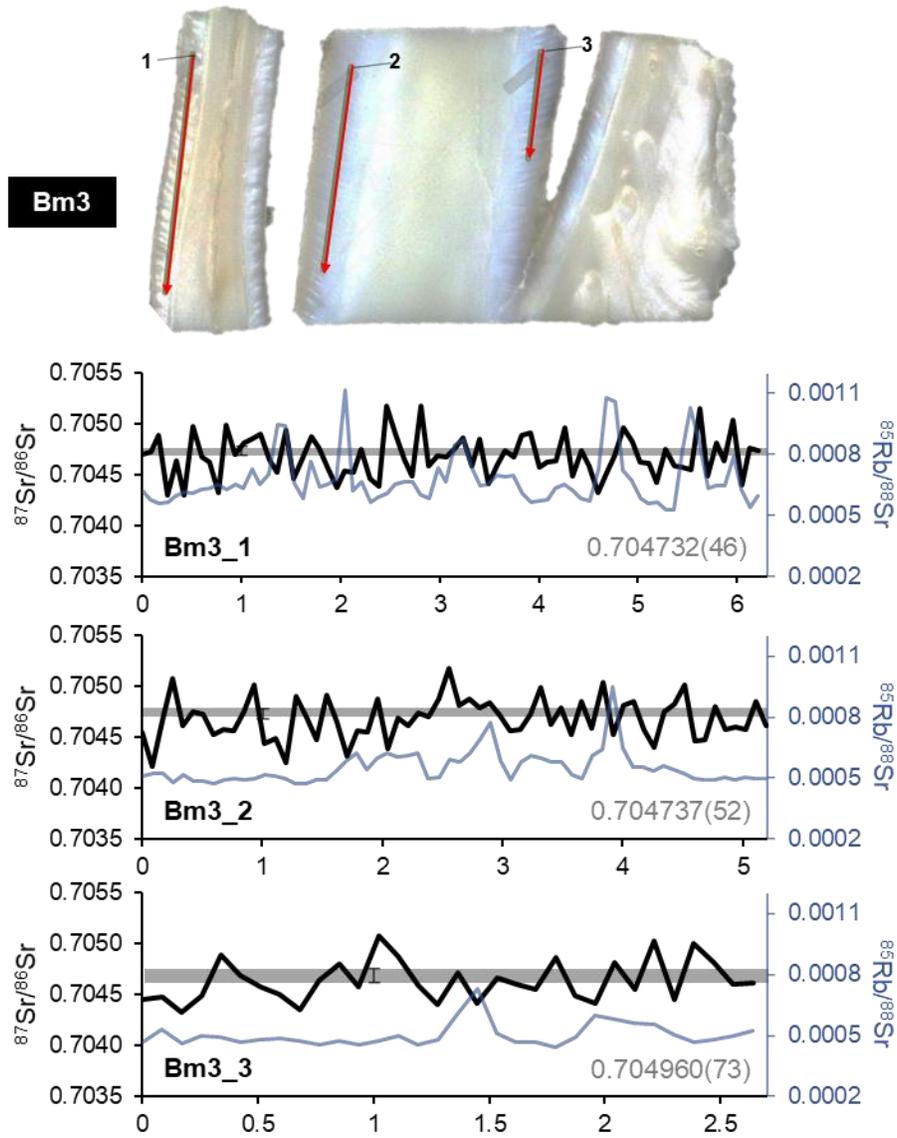


Figura 4.30.  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en transectos ablacionados sobre dentina de B-TQS (muestra Bm3); en la imagen superior con flechas rojas se señala la ubicación y dirección de cada ablación

## Bos B-COL

Los resultados de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en el esmalte de las muestras de B-COL (Bcol y Bcol\_a; Figura 4.35), en comparación con las muestras de los otros animales estudiados, presentaron las mayores desviaciones con el valor de referencia; se obtuvieron  $\Delta(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{LA-MC}}$  entre 105 y 173 ppm. En este caso los datos obtenidos estuvieron dentro del promedio calculado para todos los transectos analizados ( $0.704143 \pm 0.000064$ ), sin embargo, este tuvo una desviación con el valor de referencia de 126 ppm.

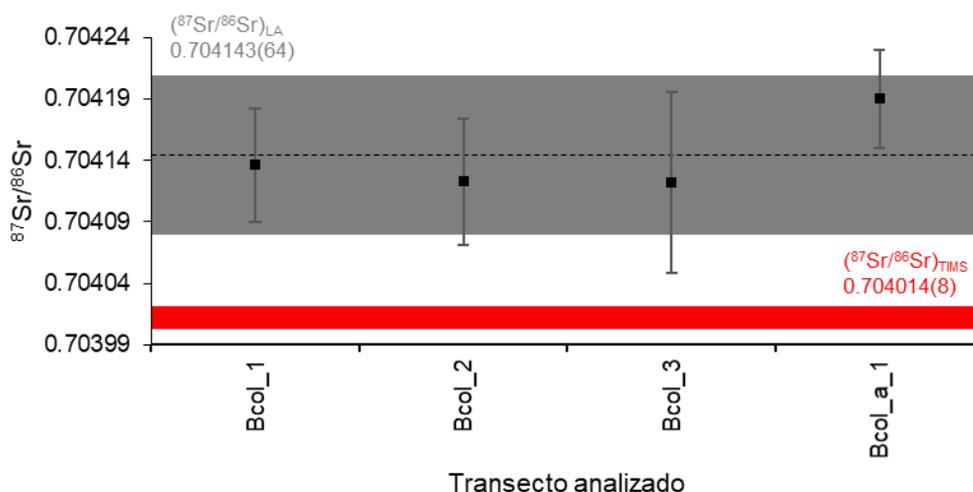


Figura 4.31. Análisis LA-MC-ICP-MS de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en esmalte de B-COL; se incluye el promedio (línea negra punteada)  $\pm 2\text{SE}$  (barra gris); la barra roja señala el valor obtenido por TMS

En este caso, los transectos analizados (Figura 4.32) permitieron confirmar que la isotopía  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de B-COL no tuvo cambios drásticos a lo largo del eje de crecimiento/maduración del esmalte ( $2\text{SE} \approx 0.000051$ ), lo que sugiere que es un material notoriamente homogéneo. Al igual que en los otros casos no se presentó una dependencia de  $^{85}\text{Rb}/^{88}\text{Sr}$  con los datos  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ . El CV del promedio está dentro de lo reportado por otros autores para esmalte de vaca analizado por LA (ver inciso 2).

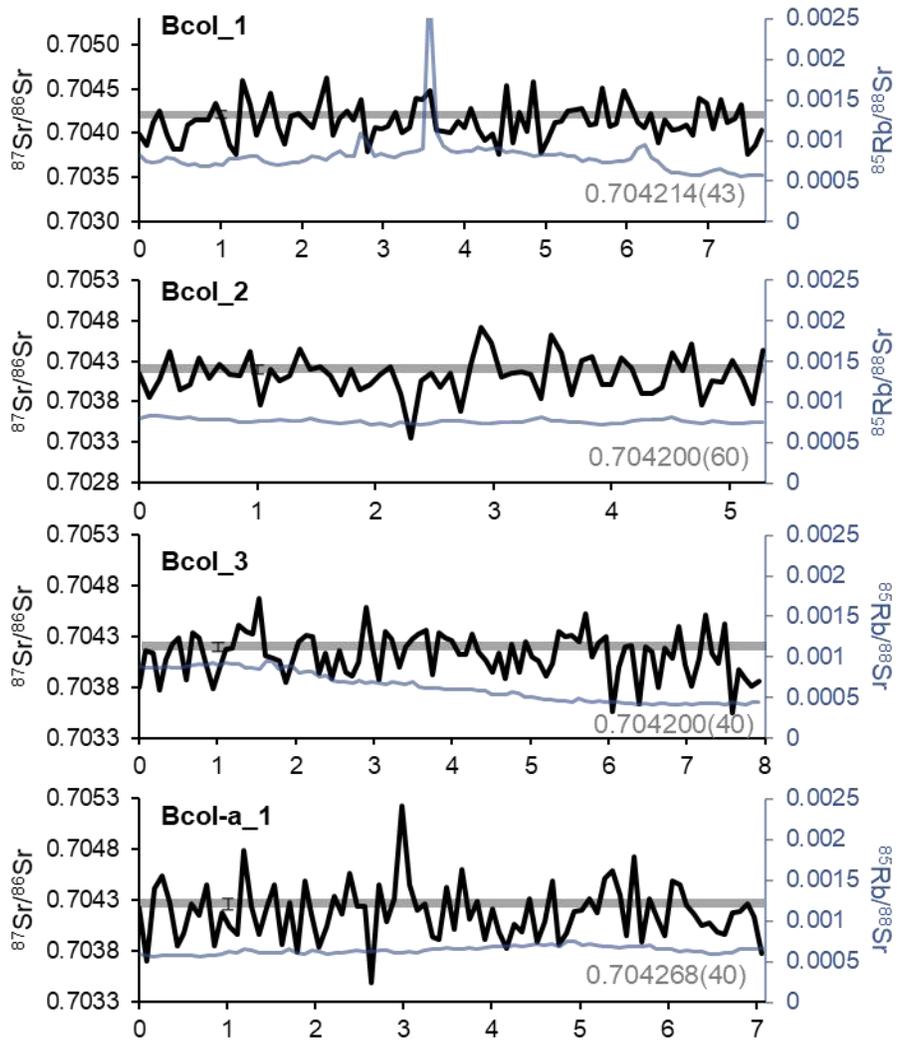
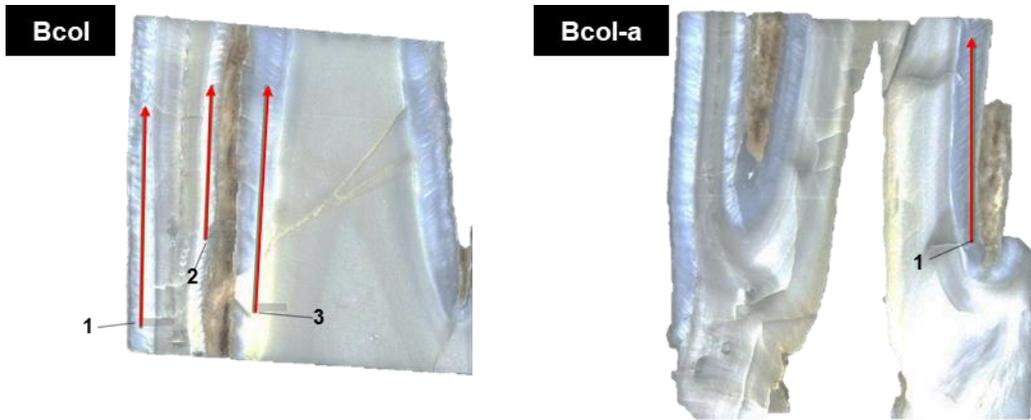


Figura 4.32.  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en transectos ablacionados sobre dentina de B-COL (muestras Bcol y Bcol-a); en la imagen superior con flechas rojas se señala la ubicación y dirección de cada ablación

## 4.2. DISCUSIÓN

### 4.2.1. Bioapatitas como material de referencia en los análisis LA-MC-ICP-MS

A partir de los análisis elementales de las bioapatitas se verificó que los animales que se desarrollaron bajo un ambiente con concentración de Rb y Sr homogénea (p. ej. agua oceánica), o que su alimento proviene de un mismo paisaje geológico, como es el caso de los animales de granja, presentan una distribución de Rb y Sr que varía *inter*-dientes de un mismo ejemplar e *intra*-muestra.

Previamente se ha demostrado que la homogeneidad Rb/Sr es un factor de importancia para los análisis isotópicos de Sr por LA-MC-ICP-MS ya que la exactitud de los análisis de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  está inversamente relacionada a ésta (Vroon *et al.*, 2008). Por ejemplo, Zhang *et al.* (2018) encontraron una correlación lineal ( $R^2 > 0.99$ ) entre  $^{85}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$  (indicador para Rb/Sr) y la desviación de los datos  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  obtenidos por LA con el valor de referencia, que incrementa a una tasa de  $0.002245 \pm 0.000390$  (1SD) por cada unidad de cambio en  $^{85}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ ; sin embargo, este efecto fue despreciable en las bioapatitas analizadas en la presente Tesis; bajo las mismas condiciones de desarrollo de los ejemplares estudiados,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  fue prácticamente la misma *intra*- e *inter*-muestra de un mismo ejemplar.

### ***Carcharhinus C-VER***

#### *Homogeneidad elemental*

A pesar de desarrollarse en el océano, cuyas concentraciones de Rb y Sr son homogéneas [p. ej., en el Atlántico: Rb  $\sim 0.120$  ppm (Bolter *et al.*, 1964; Smith *et al.*, 1965) y Sr  $\sim 8$  ppm (Angino *et al.*, 1966)], la fijación de estos elementos en la dentina de tiburón no lo fue, ambos se presentaron distribuidos en dominios con diferente concentración (Figura 4.1); los transectos analizados por LA-Q-ICP-MS

(Figuras 4.2 a 4.6) demostraron que la variación *intra*-muestra de Rb/Sr en la dentina pueden alcanzar una variación hasta del ~90%, contra ~6% presentado por el vidrio NIST 612 (analizado en la misma sesión), y variaciones *inter*-muestra de ~20%, contra ~2% en el NIST 612; aun así, el promedio *inter*-muestras resultó similar ( $0.000319 \pm 0.000024$ ,  $n = 14$ ) excepto para la muestra C4 ( $0.000436 \pm 0.000070$ ,  $n = 14$ ), estos resultados demuestran que la dentina no es homogénea en su composición elemental; aun así, no hubo un efecto negativo en los análisis LA-MC-ICP-MS de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  por ,probablemente por la elevada concentración de Sr ( $[\text{Sr}]_{\text{TIMS}} = 921 \text{ ppm}$ ;  $[\text{Sr}]_{\text{LA}} = 1\,510 \pm 52 \text{ ppm}$ , 2SE,  $n = 14$ ) (Lewis *et al.*, 2014; Lugli *et al.*, 2017), junto con una baja concentración de Rb ( $\text{Rb}_{\text{MC}} = 0.301 \pm 0.018 \text{ ppm}$ ,  $n = 2$ ;  $\text{Rb}_{\text{LA}} = 0.779 \pm 0.070 \text{ ppm}$ ,  $n = 14$ ), de manera que Rb/Sr (~0.0003) tuvo un valor por debajo de los límites propuestos para la obtención de datos isotópicos confiables; Ramos *et al.* (2004) aseguran que los materiales con  $\text{Rb}/\text{Sr} \leq 0.002$  (límite más estricto encontrado en las referencias) analizados por LA generan datos  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  confiables.

Nótese que las concentraciones de Rb y Sr analizadas por LA son casi el doble de lo obtenido por solución; esta discrepancia es posible que esté relacionada con la reducción de datos (ERD *Trace Elements*; lolite v3) ya que se utilizó un % de  $^{43}\text{Ca}$  (estándar interno) reportado en la literatura para muestras similares (ver Sección 3.2.1 inciso 1) y no el de las bioapatitas utilizadas en esta Tesis. Otra posibilidad es que no se utilizó un material de referencia adecuado (con matriz de bioapatita) para las correcciones, en este caso se utilizó el vidrio NIST 612 el cual podría tener un comportamiento muy diferente durante los análisis, lo que pudo causar estas diferencias (Zhang *et al.*, 2016). Cualquiera que sea el motivo, no fue posible obtener resultados exactos para estos análisis, sin embargo, este problema está por fuera de los objetivos de esta Tesis y no se trata con mayor detalle en adelante. Es importante agregar que, en el caso de C-VER, Rb/Sr sí se pudo corregir y se obtuvieron resultados similares a lo observado para los análisis por solución; además la distribución de Rb/Sr y del Rb y Sr elementales sí se pudo verificar a partir de los resultados obtenidos.

## Homogeneidad isotópica

Los análisis de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  obtenidos de la dentina del cuello y corona de los dientes de C-VER [TIMS  $0.709170 \pm 0.000005$ ,  $n = 5$  y MC-ICP-MS  $0.709173 \pm 0.000002$ ,  $n = 3$ ], demuestran que  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  entre diferentes piezas dentales es prácticamente la misma ( $\text{CV}_{\text{MC}} = 0.002\text{‰}$ ) (ver Figura 4.7), además, se ajusta a los valores obtenidos por otros autores para dientes de tiburón [ $0.709174 \pm 0.000011$ ,  $n = 27$ ; (Vennemann *et al.*, 2001; Akhtar *et al.*, 2020)], y agua oceánica actual [ $0.709175$  (McArthur *et al.*, 2001)]; incluso los análisis por LA presentaron un promedio ( $0.709175 \pm 0.000029$ ,  $n = 5$ ) concordante con estos parámetros, aunque con una variación *inter*-muestras ( $0.122\text{‰}$ ) mayor a lo obtenido previamente [p. ej.,  $0.037\text{‰}$ ,  $n = 83$  (Müller y Anczkiewicz, 2016)]. Los análisis LA de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  tanto en la dentina como en el esmaltoide de tiburón no se afectaron por cambios en la distribución molar Rb/Sr; se observó que estos materiales tienen una distribución de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  homogénea a lo largo de los transectos ablacionados, con una precisión 2SE alrededor de  $0.000030$ , valor que se encuentra dentro de lo reportado en la literatura para esmaltoide de tiburón, p.ej.,  $2\text{SE} \approx 0.000023$  (Müller y Anczkiewicz, 2016). Estas características confieren a la dentina de tiburón la capacidad ser utilizada como material de referencia externo para los análisis isotópicos de Sr por LA-MC-ICP-MS; aunque es más común el uso del esmaltoide (p. ej., Lugli *et al.*, 2017; Müller y Anczkiewicz, 2016), la dentina fue lo suficientemente homogénea (en su isotopía de Sr) y abundante para poder ser utilizada como sustituto del esmaltoide; esto considerando que la dentina es más susceptible a modificaciones de su composición isotópica biogénica (de forma localizada o total) durante los procesos de diagénesis (Hoppe *et al.*, 2003; Reynard y Balter, 2014), por lo que sólo es recomendable el uso de dentina de tiburón actual. Es importante agregar que la raíz de los dientes, a pesar de estar conformada por dentina (osteodentina), no es un buen candidato a material de referencia ya que es mucho más poroso y tiene valores isotópicos diferentes a la dentina (ortodentina) del cuello y corona (consultar Figura 4.7).

## ***Equus E-TQS y Bos B-TQS***

### *Homogeneidad elemental*

Tanto E-TQS como B-TQS (de acuerdo con la información brindada por sus criadores) se desarrollaron dentro de las instalaciones del CEIEPAA (UNAM, Tequisquiapan) y se alimentaron con productos cultivados dentro de la misma. Es probable que, debido a esto, las concentraciones de Rb y Sr promedio (analizadas por LA) contenidas en su esmalte, y por lo tanto su proporción Rb/Sr ( $0.000203 \pm 0.000048$  en E-TQS,  $n = 3$ ;  $0.000211 \pm 0.000099$  en B-TQS,  $n = 6$ ), fueran similares entre sí. En ambos ejemplares se observó que el Sr se deposita, a lo largo del eje de crecimiento/maduración del esmalte, en ciclos de mayor y menor concentración (Figuras 4.9, 4.12 y 4.13) que parecen pertenecer a cambios subsemanales [tiempo aproximado con la velocidad de maduración del esmalte de *Equus*, 3.8 cm/año (Hoppe *et al.*, 2004)]; por otra parte, los mapas elementales (Figuras 4.8 y 4.11) y los transectos (Ei2, Figura 4.9; Bm1, Figura 4.13,) mostraron que el Sr disminuye su concentración desde la UED (con ~700 ppm de Sr) hacia la SEE (con ~400 ppm de Sr); sin embargo la razón de estos cambios no es clara, y no se encontraron reportes de que se haya observado con anterioridad. La variación de Rb/Sr *intra*-muestra, en ambos ejemplares, fue alrededor del 78% (contra NIST 612 con ~6%; 1SD); las variaciones *inter*-muestra para E-TQS fueron del 17%; en B-TQS se observó una mayor variación entre los dientes de la mandíbula inferior (152%) con respecto a la superior (3%) (contra ~2% en NIST 612), en este caso solamente se podría considerar que las muestras de B-TQS de la mandíbula superior son suficientemente homogéneas en Rb y Sr en comparación con un estándar comercial. Pese a las variaciones en Rb/Sr de estos ejemplares, los análisis isotópicos de Sr por LA (ver más adelante) no se vieron afectados.

### *Homogeneidad isotópica*

La muestra Ei2Ds de E-TQS, que corresponde al esmalte del incisivo derecho i<sub>2</sub>, mismo que debió mineralizar entre ~2.5 y ~ 4 años de la edad del individuo (Hoppe *et al.*, 2004; Lkhagvasuren *et al.*, 2013), presentó una proporción  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  (análisis MC-ICP-MS) homogénea a lo largo de su eje de crecimiento/maduración ( $0.704845 \pm 0.000008$ ,  $n = 4$ ;  $\text{CV} = 0.010\%$ ), sin contar la sección más cercana a la superficie oclusal (muestra Ei2s-1) que tuvo un valor significativamente diferente ( $0.704934 \pm 0.000003$ ) (Figura 4.10), el esmalte de esta sección debió de mineralizar a edades más tempranas que el resto (Al-Mosawi *et al.*, 2018), alrededor de los 2.5 años; lo que sugiere que este individuo fue criado los primeros años de su vida fuera del CEIEPAA, o que su alimento fue cultivado en un paisaje con diferente proporción isotópica; sin embargo, no fue posible confirmar esta información con sus criadores. Las muestras de E-TQS (Ei3, Ei2 y Em2) analizadas por LA-MC-ICP-MS, tuvieron valores  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  similar entre ellas ( $0.704848 \pm 0.000048$ ,  $n = 3$ ;  $\text{CV} = 0.069\%$ ).

Los análisis por solución de la muestra Bm3s (esmalte del molar m<sub>3</sub> de B-TQS) mostraron una valores  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  similares a lo largo del eje de crecimiento/maduración ( $0.704612 \pm 0.000005$ ,  $n = 5$ ); esta muestra, considerando que la pieza se desgasta a lo largo de la vida del animal, contiene la información isotópica adquirida en un rango de edad >10 meses hasta ~2 años de nacimiento del ejemplar (Knipper, 2009), estos resultados sugieren que durante este lapso B-TQS no tuvo cambios en su fuente de su alimentación, ni se desplazó a otros terrenos geológicos a alimentarse. Las muestras analizadas por LA (Bm1, Bm2 y Bm3), a pesar dar resultados significativamente diferentes a los obtenidos por solución, presentaron proporciones  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  prácticamente iguales entre sí ( $0.704671 \pm 0.000017$ ,  $n = 7$ ;  $\text{CV} = 0.030\%$ ) y suficientemente homogéneas a lo largo de los transectos ablacionados, en comparación con resultados previos [p. ej., 56ppm en esmalte de vaca (Lugli *et al.*, 2017)]. Además, los análisis LA, permitieron confirmar que los animales que obtienen su alimento y agua de una misma unidad

geológica, presentan una isotopía  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  homogénea en su esmalte (p. ej., Copeland *et al.*, 2008; Hartman y Richards, 2014; Kootker *et al.*, 2016; Lewis *et al.*, 2017). Por otra parte, a pesar de haberse alimentado durante su desarrollo dental dentro de una misma localidad, los valores  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  (analizados por solución) entre ambos ejemplares tuvieron una diferencia significativa ( $\Delta = 177$  ppm).

Los resultados obtenidos para ambos ejemplares indican que el material dental de E-TQS es isotópicamente homogéneo y brinda resultados exactos [ $\Delta(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{LA-sol}} = 3$  ppm] lo que lo hace un buen candidato a material de referencia en los análisis LA-MC-ICP-MS; por otra parte B-TQS es homogéneo en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , sin embargo proporcionó resultados menos exactos limitando su uso como material de referencia.

## **Bos B-COL**

### *Homogeneidad isotópica*

Los análisis LA-MC-ICP-MS mostraron que la isotopía  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en el esmalte de B-COL fue notablemente homogénea ( $0.704065 \pm 0.000032$ ,  $n = 4$ ;  $\text{CV} = 0.048\%$ ), incluso dentro de cada trazo, a lo largo del eje de crecimiento/maduración ( $2\text{SE} \approx 0.000051$ ), sin embargo LA mostró la mayor desviación con el valor de referencia (ver más adelante), es probable que esto se debiera a su baja concentración de Sr ( $358 \pm 6$  ppm;  $2\text{SE}$ ,  $n = 3$ ; análisis por MC-ICP-MS) (Lugli *et al.*, 2017). Por otra parte, el  $\Delta(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})$  obtenido para las muestras de E-TQS (3 ppm) fue menor a las de B-TQS (59 ppm) a pesar de tener concentraciones de Rb y Sr similares, lo que sugiere que existen otras variables que desvían los análisis LA de los obtenidos por solución, y se observaron particularmente para los ejemplares de *Bos*. De manera que ambos ejemplares de *Bos* no presentaron las características suficientes para

poder utilizarlos como material de referencia, pero se pueden utilizar en la optimización de la metodología.

#### 4.2.2. Efecto de los parámetros instrumentales en la exactitud de los análisis LA-MC-ICP-MS

##### *Flujo de N<sub>2</sub>*

El incremento en el flujo de N<sub>2</sub> causa un incremento en la temperatura del plasma lo que produce un aumento en la sensibilidad instrumental (Hu *et al.*, 2008), en este caso, debido a la diferente temperatura de condensación del Rb (752 K) con respecto al Sr (1,548 K) y de su segunda energía de ionización (27.3 y 11.0 eV respectivamente), los cambios en la sensibilidad estuvieron diferenciados, causando fraccionamiento másico Rb/Sr; el fraccionamiento fue mínimo a 6 ml/min [ $\Delta(\text{Sens})_{\text{Rb-Sr}} = 21 \text{ ppm}$ ] de N<sub>2</sub> y máximo a 7 ml/min [ $\Delta(\text{Sens})_{\text{Rb-Sr}} = 759 \text{ ppm}$ ]; a pesar de esto, se pudo demostrar que este fraccionamiento no está correlacionado con la exactitud de los datos <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr probablemente por el bajo contenido de Rb y alto contenido de Sr en la dentina de C-VER (Rb = 0.301 ppm y Sr = 921 ppm; análisis por solución) (Zhang *et al.*, 2018); en general se obtuvieron desviaciones con el valor de referencia < 200 ppm.

##### *Radiofrecuencia*

La radiofrecuencia está asociada a modificaciones en la temperatura del plasma (Pearson *et al.*, 2008) y por lo tanto al fraccionamiento Rb/Sr; los análisis con diferentes RF en dentina de C-VER permitieron corroborar que mayores

radiofrecuencias provocan un mayor fraccionamiento Rb/Sr, y que por encima de 1,500 W la sensibilidad comienza a descender para ambos analitos mientras continúa incrementando el fraccionamiento Rb/Sr; sin embargo, de modo similar al caso del N<sub>2</sub> (ver antes), el incremento en el fraccionamiento Rb/Sr no se correlaciona con los datos <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr analizados en la dentina; así, la mayor exactitud [ $\Delta(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{LA-sol}} = -14 \text{ ppm}$ ] se obtuvo con una frecuencia de 1,100 W, en la que el fraccionamiento fue el mayor [ $\Delta(\text{Sens})_{\text{Rb-Sr}} = 76 \text{ ppm}$ ].

#### *Posición z de la antorcha (profundidad de muestreo del plasma)*

La posición z de la antorcha define la zona de la plasma que se está muestreando por los conos, permitiendo tomar muestras de regiones más “frías” o más calientes del plasma, factor que está involucrado en el fraccionamiento Rb/Sr (Pearson *et al.*, 2008); las sensibilidades obtenidas en los análisis LA realizados en la dentina de C-VER a diferentes posiciones z de la antorcha provocaron cambios más drásticos en el Rb con sensibilidades entre 0.0002 a 0.005 V/ppm, en cambio Sr se mantuvo con un promedio  $0.00316 \pm 0.00008 \text{ V/ppm}$ ; a pesar de los cambios en la sensibilidad de Rb (y por lo tanto el cambio en Rb/Sr) a lo largo de las diferentes posiciones z, la exactitud  $\Delta(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{LA-TIMS}}$  no se vio correlacionada con el fraccionamiento Rb/Sr, permitiendo obtener resultados adecuados a posiciones de -2.79, -2.94 y -2.49 mm, con  $\Delta(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{LA-TIMS}}$  de -0.4, 7 y 26 ppm respectivamente.

#### 4.2.3. Exactitud de <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr obtenida por LA-MC-ICP-MS en bioapatita

Los análisis LA a la dentina de tiburón, a lo largo de la sesión analítica (duración ~5 hrs.) oscilaron alrededor del promedio, considerando lo discutido en la Sección 4.1.1, acerca de la homogeneidad en <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr *inter-* e *intra-* dentina de C-VER. Es muy probable que estos cambios se deban a la deriva instrumental, fenómeno que se ha reportado con anterioridad para los análisis por LA-MC-ICP-MS (p. ej., Lugli

*et al.*, 2017). Sin embargo, la normalización a un material de referencia redujo este efecto, permitiendo disminuir los  $\Delta(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{LA-sol}}$  hasta valores entre 2 y 126 ppm dependiendo de cada ejemplar analizado (ver más adelante). Las condiciones analíticas optimizadas a partir del vidrio NIST 610, para una buena sensibilidad al  $^{88}\text{Sr}$  y un bajo fraccionamiento Rb/Sr no fueron suficientes para las muestras de B-TQS y B-COL; para obtener mejores resultados se sugiere optimizar los parámetros analíticos a partir de las bioapatitas, seleccionando las condiciones que, además de buena sensibilidad y poco fraccionamiento, permitan obtener resultados  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  con buena exactitud. Por otra parte las muestras correspondientes a C-VER y E-TQS dieron resultados promedio con muy buena exactitud [ $\Delta(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{LA-sol}}$  de 9 y 3 ppm respectivamente]; a pesar de que las concentraciones de Sr en ambos ejemplares son muy diferentes, no fue motivo para causar diferencias en los  $\Delta$  obtenidos para cada ejemplar, sin embargo, en el caso de E-TQS la precisión fue mayor (1SD  $\sim$  0.00008 en C-VER y  $\sim$ 0.0002 en E-TQS), situación similar a lo reportado previamente por Lewis *et al.* (2014). Esto permite asumir que la disminución en Sr/Ca no necesariamente disminuye la calidad de los datos  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , lo que a su vez confirma que las interferencias moleculares que se pudieran producir en el plasma tienen un efecto despreciable sobre la exactitud de los datos, como ya lo habían demostrado antes otros autores (p. ej., Ramos *et al.*, 2004; Müller y Anczkiewicz, 2016); así, las desviaciones obtenidas para las muestras de B-TQS y B-COL deben de estar asociadas a otros factores independientes de las interferencias isobáricas, y, como se discutió en la Sección anterior, del fraccionamiento Rb/Sr.

### 4.3. CONCLUSIONES

- Los ejemplares que se desarrollan en ambientes con concentraciones de Rb y Sr homogéneas, como agua de mar o que reciben alimento cultivado dentro de una misma unidad geológica, no fijan estos elementos en su bioapatita dental de forma homogénea, sin embargo, bajo estas mismas condiciones su

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  es homogénea *inter-* e *intra*-muestra de un mismo ejemplar; además, las variaciones en Rb/Sr *inter-* e *intra*-muestra, así como el fraccionamiento Rb/Sr no parecen afectar los análisis LA-MC-ICP-MS, probablemente por la baja proporción Rb/Sr que presentan estos materiales (<0.0005). Estas características hacen que estos materiales se puedan utilizar como material de referencia externo en los análisis isotópicos de Sr por LA-MC-ICP-MS en bioapatita.

- El ERD (corrección de señal de fondo, fraccionamiento exponencial del Rb y del Sr) propuesto para los análisis isotópicos de Sr por LA-MC-ICP-MS corrigió efectivamente los aportes causados por las interferencias isobáricas en la señal de fondo ( $\text{Kr}^{+}+\text{Rb}^{+}+\text{Sr}^{+}$ ) y los errores causados por el fraccionamiento elemental e isotópico instrumentalmente inducido del Rb y el Sr, permitiendo obtener valores  $\Delta(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})$  entre 3 y 127 ppm.
- La metodología implementada puede permitir hacer inferencias sobre movimiento y uso del hábitat en muestras desconocidas, sin embargo, su capacidad para estudios de procedencia se podría ver disminuida por las desviaciones que se pudieran tener con el valor verdadero (p. ej., para B-TQS y B-COL). Los estudios en bioapatita actual podrían permitir hacer mejoras respecto a la metodología logrando así incrementar la exactitud con el fin de lograr conclusiones más robustas sobre el uso del hábitat en especies actuales y fósiles; los estudios aquí realizados sirven como fundamento para una futura mejora en la metodología de análisis isotópico de Sr por LA-MC-ICP-MS en bioapatita.

## 5. ANÁLISIS ISOTÓPICO DE Sr POR LA-MC-ICP-MS EN ESMALTE DENTAL DE GONFOTERIOS

El material analizado en esta Tesis corresponde a fragmentos de molares de gonfoterios colectados en cuencas sedimentarias descubiertas dentro de diferentes zonas geográficas de México, asignadas a edades NALMA [*North America Land Mammal Ages*; límites de acuerdo con Lucas y Alvarado (2010)] del Henfiliano (~4.7-9.0 Ma) temprano-tardío y Blancano (~1.8-4.7 Ma). El microanálisis *in situ* LA-MC-ICP-MS de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en el esmalte dental de los gonfoterios mostró variaciones *intra*-diente, probablemente ligadas al consumo de alimento y agua en regiones geográficas con diferente firma isotópica de Sr.

### 5.1. INTRODUCCIÓN

Los gonfoterios son proboscídeos (orden Proboscidea) que pertenecen a la familia Gomphoteriidae. Los gonfoterios llegaron a Norteamérica desde Eurasia hace ~16 Ma y se extendieron rápidamente a través de Norteamérica (Lucas y Alvarado, 2010). Se han descubierto restos de *Gomphotherium* del Mioceno, desde el este de Canadá hasta Oaxaca (Lucas, 2013), además, en localidades dentro del Triángulo Norte de Centroamérica y norte de Costa Rica (Lucas y Alvarado, 2010). Su dispersión hacia el sur del continente se vio impedida por el canal interoceánico panameño que separaba las dos Américas durante el Mioceno; sólo después del cierre del istmo de Panamá (hace ~2.5 - 3 Ma, Plioceno tardío), *Cuvieronius* migró hacia Sudamérica (Lucas, 2013).

## ***Gomphotherium***

El registro más antiguo de gonfoterios descrito en Norteamérica corresponde a *Gomphotherium* del Barstoviano [11.5 - 14.5 Ma (Fox, 2000)] temprano de Oregón (EUA) (Downs, 1952). Recientemente, se describieron ejemplares de gonfoterios de la región central de México que fueron asignados a *Gomphotherium hondurensis*, con edades que datan del Henfiliano (Carranza-Castañeda, 2018), existen registros de *Gomphotherium* en Centroamérica (Fauna Gracias, Honduras) asignados la misma edad. Esta distribución implica que los gonfotéridos tuvieron un desplazamiento hacia el sur del continente durante el Henfiliano, probablemente migrando a través de la región oeste de México (Carranza-Castañeda 2018). La ausencia de registros de *Gomphotherium* en Sudamérica demuestra que su desplazamiento hacia esta región estuvo limitado por el canal interoceánico panameño que separaba Norteamérica de Sudamérica durante el Mioceno (Lucas, 2013).

## ***Rhynchotherium***

*Rhynchotherium* es un género más avanzado de gonfoterios que probablemente se originó a partir de *Gomphotherium*, entre las faunas de gonfotéridos del Henfiliano tardío (~5-6 Ma) en Norteamérica (incluyendo la región central de México). Posteriormente se distribuyeron en las faunas del Blancano en Norteamérica (Lucas, 2013; Carranza-Castañeda, 2018).

En la región central de México se han encontrado ejemplares de este género en estratos asignados al Henfiliano tardío, dentro de los estados de Nayarit (El Gigante) y Jalisco (Tecolotlán), y en estratos asignados al Blancano, dentro de los estados de Baja California Sur (Miraflores), Michoacán (La Goleta), Guanajuato (San Miguel de Allende) y Tlaxcala (Carranza-Castañeda, 2006, 2013, 2019). No existen

reportes de *Rhynchotherium* en Centro y Sudamérica, lo que implica que permaneció en las faunas de Norteamérica hasta su extinción (Lucas y Alvarado, 2010).

En la Figura 5.1 se ilustran las localidades donde se ha reportado material diagnóstico de *Gomphotherium* y *Rhynchotherium* dentro México; reportes de material no diagnóstico (como: molares aislados o fragmentos de colmillos) no se incluyeron en el mapa. Las localidades de donde provienen los ejemplares estudiados en esta Tesis (Miraflores, La Goleta y Juchipila) se señalan con amarillo.

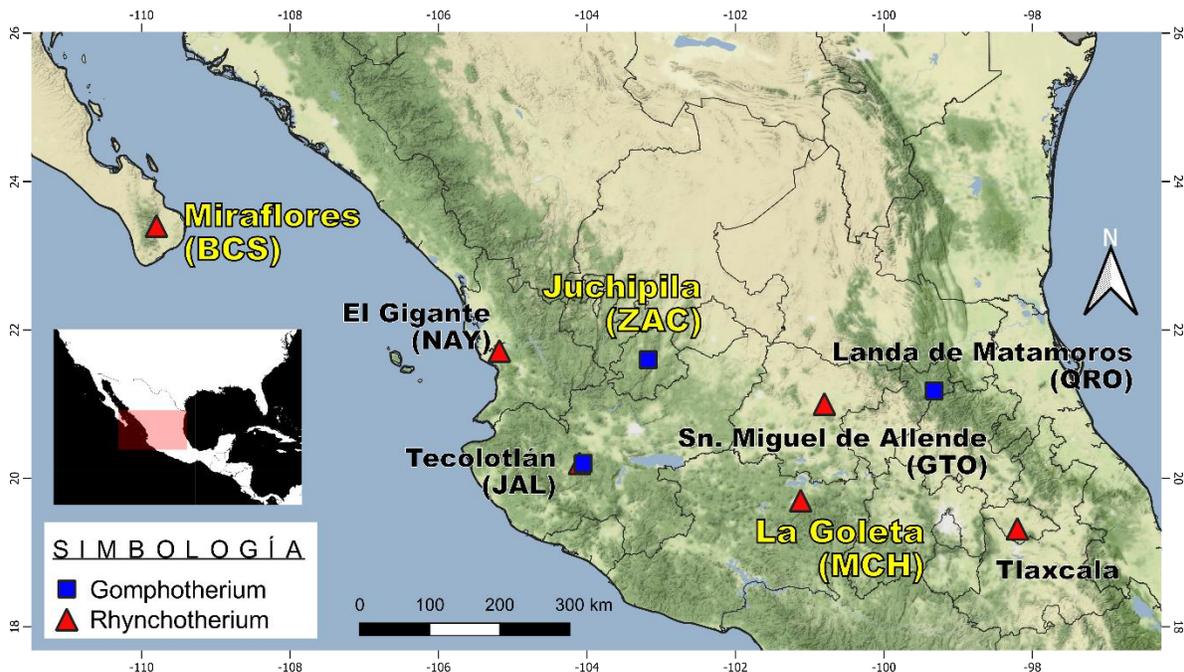


Figura 5.1 Mapa de distribución de *Gomphotherium* (cuadros azules) y *Rhynchotherium* (triángulos rojos) en México (Carranza-Castañeda, 2006, 2018, 2019; Carranza-Castañeda, Aranda-Gómez, Wang, y Iriundo, 2013; Miller y Carranza-Castañeda, 1984). En color amarillo se señalan los nombres de las localidades de los ejemplares estudiados en la presente Tesis. Las coordenadas de las localidades se buscaron en Google Maps a partir de sus nombres. Sistema de coordenadas EPSG:4326 - WGS84 - Geográfico. Unidad: grados BCS = Baja California Sur; GTO = Guanajuato; JAL = Jalisco; MCH = Michoacán; NAY = Nayarit; QRO = Querétaro; ZAC = Zacatecas

## 5.2. ANTECEDENTES

Los estudios isotópicos de Sr se utilizan para obtener información relacionada a migraciones y uso del hábitat en proboscídeos fósiles [p. ej., mamuts (Pérez-Crespo et al., 2016; Esker et al., 2019; Wooller et al., 2021)]. Sin embargo, poco se ha hecho en ejemplares mexicanos, en particular respecto a la familia Gomphoteriidae, en cuyo caso sólo fue posible encontrar una publicación en la que se analizó  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en un ejemplar de *Cuvieronius*.

Marín-Leyva et al. (2021), a partir de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en el esmalte dental (molar M<sup>3</sup> derecho) de un gonfoterio asignado por ellos como *Cuvieronius hyodon*, que fue descubierto en Santiago Tepeticpac; Tlaxcala, México, pudieron inferir su procedencia. Compararon  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  del gonfoterio con el obtenido en el sedimento, plantas y otros animales de la región y de cuencas aledañas; a partir de sus resultados sugirieron que este gonfoterio tuvo su origen geográfico cerca de Laguna de las Cruces (San Luis Potosí, México) y posteriormente migró (o se desplazó) hacia Tlaxcala (donde fue encontrado). Sin embargo, mencionan que la distancia que separa ambas localidades es de ~500 km, valor que supera lo esperado para la migración más larga (~400 km) propuesta para proboscídeos (Mastodontes; Florida, USA) (Marín-Leyva et al., 2021). Esto y el hecho de que sólo se analizó un ejemplar de *Cuvieronius*, de acuerdo con Marín-Leyva et al. (2021), resta soporte a su hipótesis.

Es importante señalar que los análisis realizados por Marín-Leyva et al. (2021) se hicieron por disolución total de la muestra de esmalte, metodología que, contrario a la ablación láser, anula la capacidad de obtener resultados con una alta resolución espacial; de manera que la variabilidad de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  *intra*-diente no se puede visualizar. Esta variabilidad es importante en estudios sobre migración y uso del hábitat, fundamentalmente porque los cambios en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  a lo largo del eje de

crecimiento del esmalte están relacionados con los desplazamientos del animal en los diferentes terrenos geológicos donde se alimentó e ingirió agua, durante la etapa de mineralización de la bioapatita dental (p. ej., Wooller et al., 2021). Si sólo se conoce el valor promedio de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de todo el esmalte no es posible determinar si el ejemplar estudiado presentó movimientos migratorios o de uso del hábitat, sólo es posible sugerir su origen geográfico. Además, la proporción  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  promedio, obtenida por disolución, podría corresponder a una mezcla entre diferentes terrenos geológicos, limitando la elaboración de conclusiones definitivas sobre movimientos a corto (p. ej., rango hogareño) y largo plazo (p. ej., migración); “el Sr biodisponible puede variar de forma significativa dentro de una misma región resultando en diferentes composiciones isotópicas de Sr en el esmalte de las especies que vivieron en un área específica” (Marín-Leyva et al., 2021).

En esta Tesis se implementó una metodología para el análisis isotópico de Sr en esmalte fósil (y reciente) por la técnica LA-MC-ICP-MS; esta metodología permite realizar análisis rápidos, con una alta resolución espacial (del orden de micrómetros) y con una preparación de muestras sencilla (comparado con los análisis por solución), con el defecto que no es posible eliminar químicamente las interferencias isobáricas ni el Sr secundario; sin embargo, como se demuestra en esta Tesis, es posible restar la contribución de estas interferencias y evaluar la alteración por Sr secundario, obteniendo así resultados que corresponden a  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  biogénico. La metodología implementada se utilizó para analizar el esmalte de tres ejemplares asignados a dos géneros de gonfoterios: *Gomphotherium* y *Rhynchotherium*, que fueron colectados en diferentes localidades de México.

Con el fin de obtener resultados que correspondieran a la isotopía biogénica de los fósiles, se incluyó, previo al análisis de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , la evaluación de la extensión de la diagénesis en las muestras; la cual consistió en el análisis LA-Q-ICP-MS de U, Th, Zn e Yb, marcadores químicos que están relacionados con la alteración de la

isotopía de Sr en materiales sometidos a procesos diagenéticos (p. ej., Reynard y Balter, 2014; Willmes *et al.*, 2016); con esto fue posible seleccionar las áreas más adecuadas para los análisis isotópicos de Sr por LA-MC-ICP-MS.

### 5.3. MATERIAL ESTUDIADO

Los fósiles analizados en esta Tesis forman parte de la colección del Laboratorio de Paleontología del CGEO (UNAM; Juriquilla, Querétaro). El material consistió en fragmentos de molares de *Gomphotherium hondurensis* del Henfiliano tardío-temprano de Zacatecas (Juchipila), además de *Rhynchotherium* del Blancano de Baja California Sur (Miraflores) y Michoacán (LA Goleta) (Tabla 5.1).

La morfología de los molares de gonfoterio se encuentra ilustrada en el Apéndice F; la nomenclatura utilizada para la posición anatómica de las piezas dentales es la misma que se utilizó para la dentición de los animales modernos descrita en la Sección 3.1.1.

Tabla 5.1. Muestras fósiles analizadas en esta tesis

| Muestra | Taxón                 | Pos. <sup>a</sup>  | Localidad             | Edo. <sup>c</sup> | Edad (Ma) | NALMA <sup>d</sup>         |
|---------|-----------------------|--------------------|-----------------------|-------------------|-----------|----------------------------|
| R-BCS   | <i>Rhynchotherium</i> | m <sub>2</sub>     | El Tanque, Miraflores | BCS               | ~3.6      | Blancano temprano          |
| R-MCH   | <i>Rhynchotherium</i> | m <sub>2</sub>     | Rancho La Goleta      | MCH               | ~3.6      | Blancano temprano          |
| G-ZAC   | <i>Gomphotherium</i>  | Indet <sup>b</sup> | Cofradía, Juchipila   | ZAC               | ~6        | Henfiliano temprano-tardío |

<sup>a</sup> Posición anatómica de la pieza dental (Pos.)

<sup>b</sup> Dato indeterminado (Indet.); el estado del ejemplar o la condición de su hallazgo no permitió inferirlo

<sup>c</sup> Estado: BCS = Baja California Sur; MCH = Michoacán; ZAC = Zacatecas

<sup>d</sup> NALMA = *North American Land Mammal Ages*

### 5.2.1. Tratamiento para ablación láser

Los molares de los gonfoterios se seccionaron con un disco diamantado y trataron para análisis por ablación láser de la misma manera que las muestras de animales recientes, la metodología consistió en montar las muestras en moldes con resina epóxica para su posterior desbaste y pulido, finalizando con la limpieza y lavado de las mismas; proceso que se describe detalladamente en la Sección 3.1.3 inciso 2. A diferencia de las muestras de material dental reciente, en los fósiles fue difícil mantener la dentina completa, ésta se presentó quebradiza y se separó del esmalte con facilidad al realizar los cortes. Las muestras obtenidas después del tratamiento se ilustran en las Figuras 5.2 a 5.4.

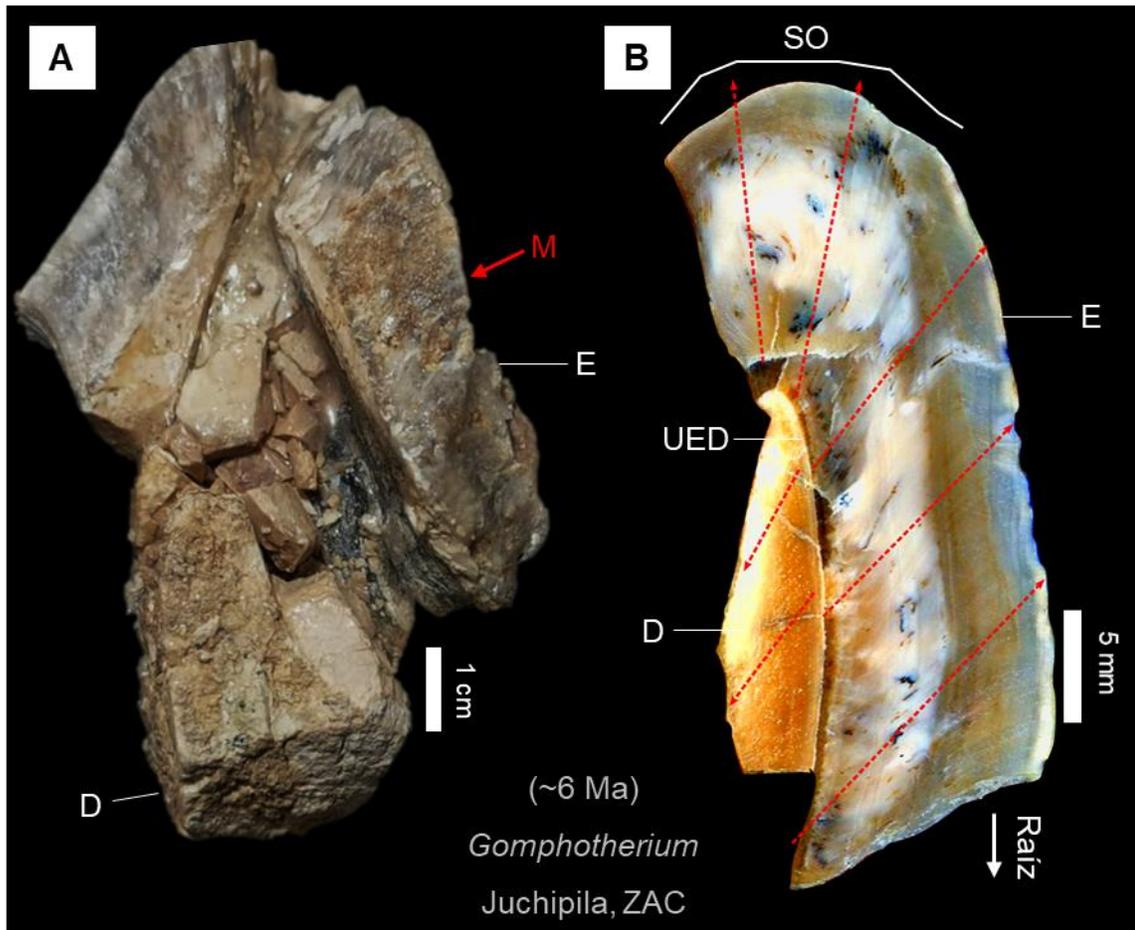


Figura 5.2. Muestra G-ZAC. Fragmento de molar de *Gomphotherium* (~6 Ma) colectado en Juchipila (Zacatecas). A; vista de la parte interna de un cono con poco (o ningún) desgaste, la dentina (D) se encuentra completamente rodeada por esmalte (E); se señala con rojo (M) la sección de donde se tomó la muestra para el análisis por LA. B; muestra tratada para análisis por LA, se señala la superficie oclusal (SO) y la unión entre el esmalte y la dentina (UED); las líneas rojas punteadas ejemplifican transectos analizados por LA

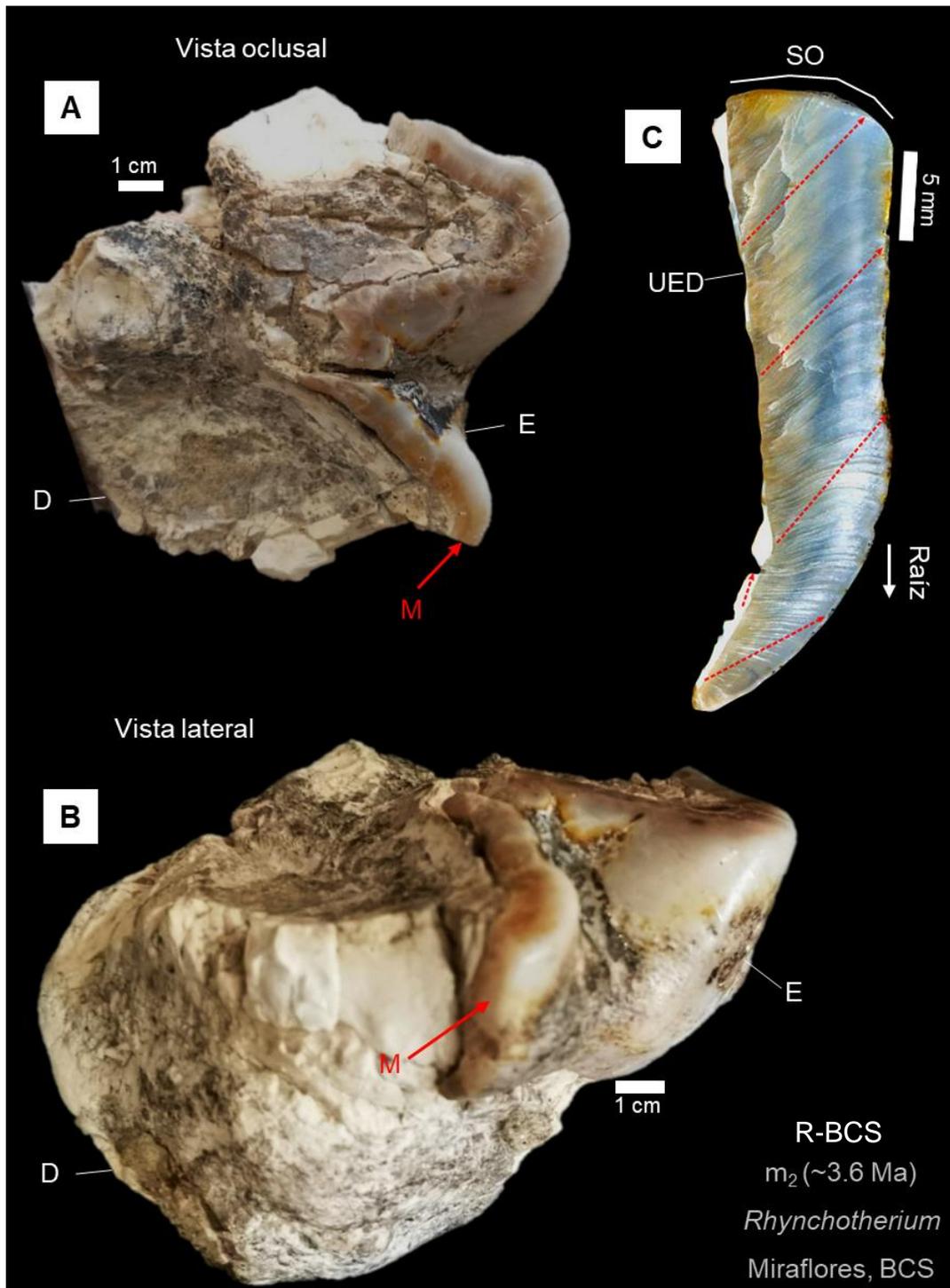


Figura 5.3. Muestra R-BCS. Fragmento de molar m<sub>2</sub> de *Rhynchotherium* (~3.6 Ma) coleccionado en Miraflores (Baja California Sur). A; vista oclusal, la dentina (D) está expuesta por el desgaste del esmalte (E). B; vista lateral del fragmento; se señala la sección de donde se tomó la muestra para análisis por LA (M; rojo). C; muestra tratada para análisis por LA, se señala la superficie oclusal (SO) y la unión entre el esmalte y la dentina (UED); las líneas rojas punteadas ejemplifican transectos analizados por LA

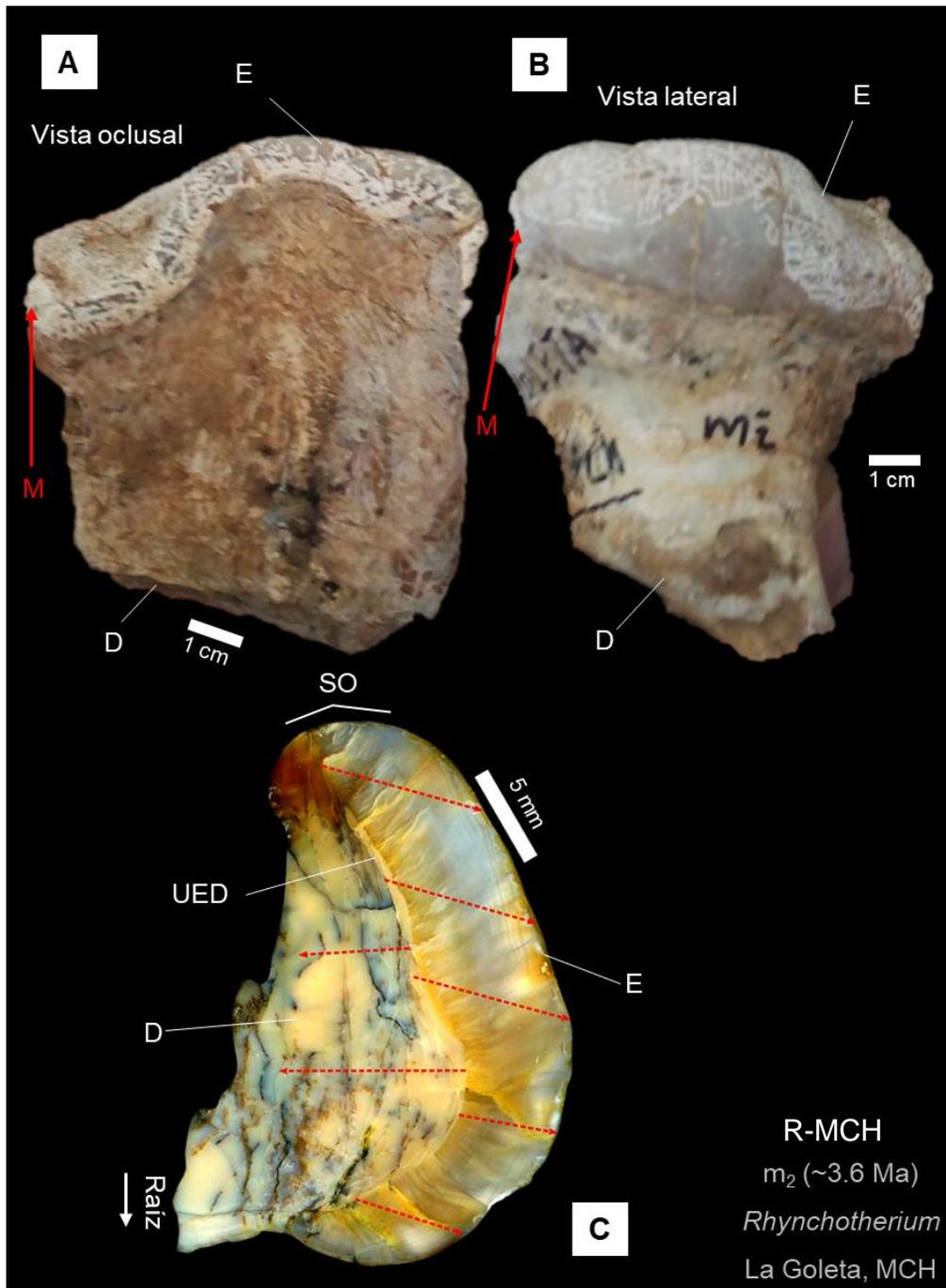


Figura 5.4. Muestra R-MCH. Fragmento de molar m<sub>2</sub> de *Rhynchotherium* (~3.6 Ma) colectado en La Goleta (Michoacán). A; vista oclusal, la dentina (D) está expuesta por el desgaste del esmalte (E). B; vista lateral del fragmento; se señala la sección de donde se tomó la muestra para análisis por LA (M; rojo). C; muestra tratada para análisis por LA, se señala la superficie oclusal (SO) y la unión entre el esmalte y la dentina (UED); las líneas rojas punteadas ejemplifican transectos analizados por LA

## 5.3. RESULTADOS

### 5.3.1. Evaluación de la diagénesis

Para estimar la extensión de la diagénesis se analizó la distribución de U por LA-Q-ICP-MS en el esmalte las muestras (R-BCS, R-MCH y G-ZAC), los resultados obtenidos permitieron establecer las zonas con menor concentración de U, factor que está relacionado con una menor alteración diagenética de la proporción  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  biogénica (Willmes *et al.*, 2016).

Los transectos sobre los cuales se hicieron los análisis isotópicos de Sr por LA-MC-ICP-MS se trazaron sobre las áreas menos alteradas (Figura 5.5A, 5.7A y 5.9A). Otros marcadores de alteración que se analizaron (Apéndice H) fueron Zn y Th, relacionados con desgaste mecánico superficial (Reynard y Balter, 2014) e Y relacionado con alteración por incorporación de Sr diagenético (Lewis *et al.*, 2014). Sin embargo, únicamente la distribución de U ha sido utilizada para la selección de las áreas menos afectadas por diagénesis (Willmes *et al.*, 2016), por ello fue la que se utilizó para las muestras de gonfoterios analizadas en esta Tesis. La concentración de U (analizada por LA-Q-ICP-MS) en las muestras de animales modernos fue de  $0.125 \pm 0.020$  ppm ( $n = 3$ ) para E-TQS y  $0.188 \pm 0.018$  ( $n = 7$ ) para B-TQS; así, las concentraciones  $< \sim 1$  ppm de U en los fósiles se consideraron adecuadas para los análisis isotópicos de Sr.

#### Muestra R-BCS (*Rhynchotherium*)

Para R-BCS (Figura 5.5A) las menores concentraciones ( $< 1$  ppm) de U se observan hacia la zona cervical de diente y hacia la SEE; la concentración de este elemento incrementó de forma gradual hacia la UED, alcanzando concentraciones del orden de 100 ppm, que fueron incluso mayores que lo detectado en dentina.

### Muestra R-MCH (*Rhynchotherium*)

En el caso de R-MCH (Figura 5.7A), la menor concentración ( $< 1$  ppm) de U se observó hacia la región central del esmalte, incrementando hacia la SEE hasta alcanzar concentraciones de  $\sim 6$  ppm hacia las partes más externas, llegando en algunas zonas a concentraciones  $\geq 15$  ppm; en la UED también se encontraron concentraciones  $\geq 15$  ppm. La dentina no presentó patrones de distribución como en el esmalte, en cambio la concentración fue más homogénea, con valores entre 3 y 10 ppm.

### Muestra G-ZAC (*Gomphotherium*)

Con respecto a G-ZAC (Figura 5.9A) el U incrementó en concentración de la SEE hacia UED, con valores  $< 1$  ppm incrementando hasta  $\sim 60$  ppm respectivamente. Cercano a la UED se nota un dominio de mayor concentración ( $\sim 80$  ppm) que sigue la forma de la UED. La dentina presentó una distribución con dominios de mayor concentración hacia la zona central del eje de crecimiento ( $\sim 75$  ppm), con una disminución hasta  $\sim 25$  ppm alrededor de este dominio.

#### 5.3.2. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en el esmalte de los gonfoterios

Considerando que las regiones de las muestras con mayor concentración de U son las que presentan mayor alteración diagenética y con mayor modificación de la composición biogénica de la isotopía de Sr (Reynard y Balter, 2014; Willmes *et al.*, 2016), se analizó un transecto en cada muestra a través de las secciones

que presentaron el menor contenido de U ( $< \sim 1$  ppm). Los promedios obtenidos se pueden consultar en el Apéndice I.

Debido a que no se conoce la velocidad de crecimiento del esmalte de los gonfoterios, no se pudo establecer la ventana de tiempo abarcada por los transectos analizados. Con respecto a la edad ontológica de cada ejemplar se consideró lo reportado por Mothé *et al.* (2010) para el desarrollo dental de *Stegomastodon* (orden Proboscidea, familia Gomphotheriidae). Es importante añadir que los ejemplares estudiados por Mothé *et al.* (2010) fueron descubiertos en Sudamérica, en cuyo caso el género *Stegomastodon* fue revalidado como *Notiomastodon* por Lucas *et al.* (2013).

#### Muestra R-BCS (*Rhynchotherium*)

El promedio de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  del transecto analizado fue  $0.708732 \pm 0.000513$  (2SD,  $n = 337$ ;  $\text{CV} = 0.362\%$ ), con valores entre 0.708080 y 0.709602 (Figura 5.5B), los datos obtenidos son cercanos, aunque en general menores a los del agua de mar hace  $\sim 3.6$  Ma [ $0.709046 \pm 0.000026$  (Eidvin y Rundberg, 2001)]. A lo largo del eje de crecimiento/maduración del esmalte,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  tuvo oscilaciones de baja amplitud y alta frecuencia, con cambios  $\Delta$  entre  $\sim 400$ -700 ppm, estos cambios podrían estar reflejando desplazamientos cortos en búsqueda de alimento. Además, se observan oscilaciones de mayor amplitud y menor frecuencia con  $\Delta$  entre los valores extremos que llegan a 1,000 ppm (p. ej., entre 15-20 mm y  $> 25$  mm del transecto); estos cambios posiblemente están relacionados con desplazamientos de mayor distancia, sobre suelos con diferente firma  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  (Figura 5.5B).

Es probable que la longitud del transecto analizado de esmalte (28.6 mm) contenga la información isotópica adquirida por R-BCS entre los 14-19 años de edad, etapa en que el molar  $m_2$  ha terminado de formarse y aún no ha erupcionado [tiempo aproximado a partir de lo reportado por Mothé *et al.* (2010)]; debido a que la corona del molar se encontraba desgastada sólo se pudo obtener la información correspondiente a la etapa final de la mineralización del esmalte, *i.e.*, de la parte más cercana a la línea cervical del diente.

En el caso de la señal de  $^{88}\text{Sr}$  (Figura 5.5C), se puede observar una ciclicidad de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  a corto plazo, similar a lo observado en las muestras de animales actuales analizadas en esta Tesis (E-TQS y B-TQS; Figuras 4.9, 4.12 y 4.13), aunque a diferencia de estos, la señal en R-BCS además presentó una ciclicidad a largo plazo, con picos de mayor intensidad entre 10 y 15 mm y ~25 mm y caídas en la señal entre 0-5 mm y ~20 mm del transecto ablacionado. Los cambios en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  aparentemente no están correlacionados con los cambios abruptos en la señal de  $^{85}\text{Rb}$  y  $^{88}\text{Sr}$ .

La Figura 5.6 incluye los datos  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en rocas para un área dentro de la cual se encontró al ejemplar R-BCS. En la Figura se puede apreciar que  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  es más radiogénico (0.705-0.711) hacia la Sierra de la Laguna (granodiorita-tonalita; Cretácico); hacia el noreste los valores son menos radiogénicos (0.703-0.705). Este mapa podría servir para inferir las rutas utilizadas por el rincotérido, sin embargo, hace falta una mayor cantidad de datos isotópicos de la región, particularmente hacia el este y oeste de la muestra. Además, si se quiere reconstruir de forma más detallada el comportamiento migratorio o de uso del hábitat de *Rhynchotherium* en esa región es necesario estudiar una mayor cantidad de ejemplares.

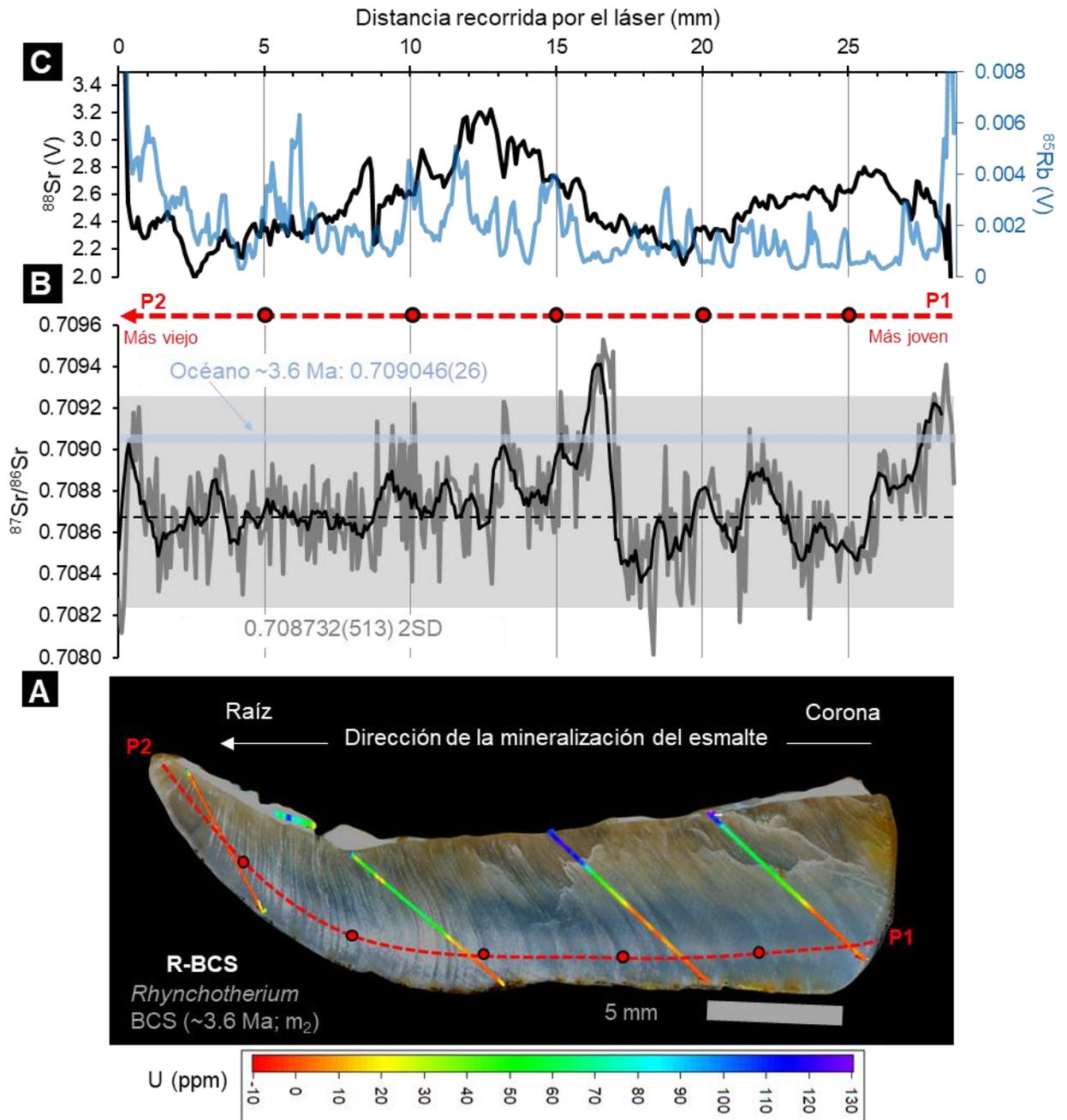


Figura 5.5. A; distribución de U analizada por LA-Q-ICP-MS en corte transversal de la muestra R-BCS (molar  $m_2$ ; *Rhynchotherium*; Baja California Sur; ~3.6 Ma); la línea roja punteada ilustra el transecto analizado por LA-MC-ICP-MS; hacia P1 el esmalte mineralizó primero (el ejemplar es más joven) y hacia P2 el esmalte mineralizó al final del proceso de maduración el ejemplar es más viejo). B;  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  a lo largo del eje de crecimiento /maduración del esmalte, la forma y dirección del transecto analizado se señalan con la línea roja punteada en A. C; señal de  $^{88}\text{Sr}$  (negro) y  $^{85}\text{Rb}$  (azul) en el transecto

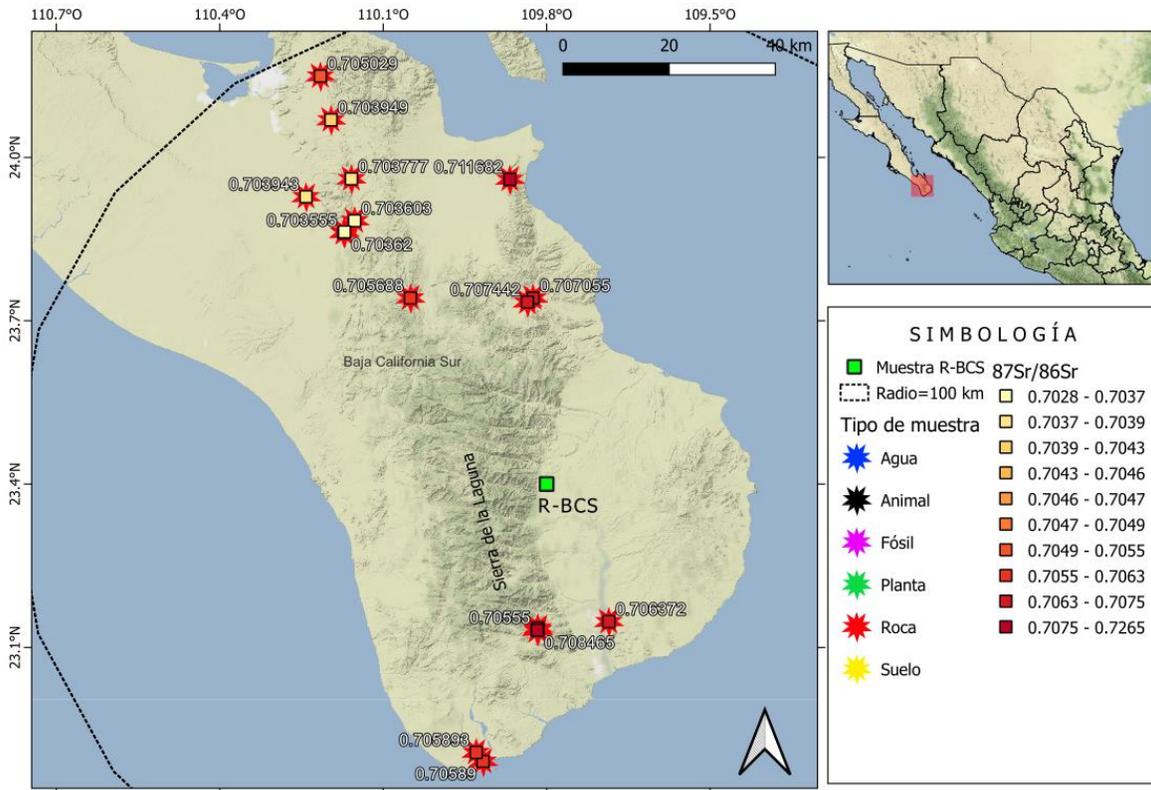


Figura 5.6. Sur de Baja California Sur.  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  (escala amarillo-rojo) a un radio de 100 km (línea negra punteada) alrededor de la muestra R-BCS (*Rhynchotherium*, Miraflores, 3.6 Ma). Los datos  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  y referencias de donde se obtuvieron se pueden consultar en el Apéndice H

### Muestra R-MCH (*Rhynchotherium*)

La proporción  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  promedio en el esmalte de esta muestra fue de  $0.704645 \pm 0.000405$  (2SD,  $n = 292$ ; CV = 0.364‰) con un rango de valores desde 0.704301 hasta 0.704721 (Figura 5.7B).

La longitud de esmalte analizada (24.8 mm) es posible que contenga la información isotópica adquirida entre 14-19 años de edad del gonfotérido [tiempo aproximado a partir de lo reportado por Mothé *et al.*, (2010)]. Debido a que la corona del molar se

encontraba desgastada sólo se pudo obtener la información isotópica correspondiente a la etapa final del periodo de mineralización del esmalte.

De forma similar a R-BCS, la señal  $^{88}\text{Sr}$  para R-MCH tuvo una ciclicidad de corto plazo y una de largo plazo (Figura 5.7C). Las variaciones en la señal  $^{88}\text{Sr}$  y  $^{85}\text{Rb}$  no parecen estar relacionadas con los cambios abruptos en la señal  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ .

En la Figura 5.8 se encuentra el mapa que muestra la distribución de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en las cercanías de la ubicación donde se colectó el ejemplar R-MCH. En la Figura se observa que en un radio < 200 km alrededor de R-MCH las rocas presentan valores  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  entre 0.704-0.705 hacia la parte norte, este y oeste; hacia el sur los valores están entre 0.705-0.708, con algunos valores más radiogénicos (~0.72). Más hacia el norte de R-MCH, dentro de San Luis Potosí, se reportan valores biodisponibles de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  entre 0.706-0.708 considerando plantas, suelos recientes y paleosuelos.

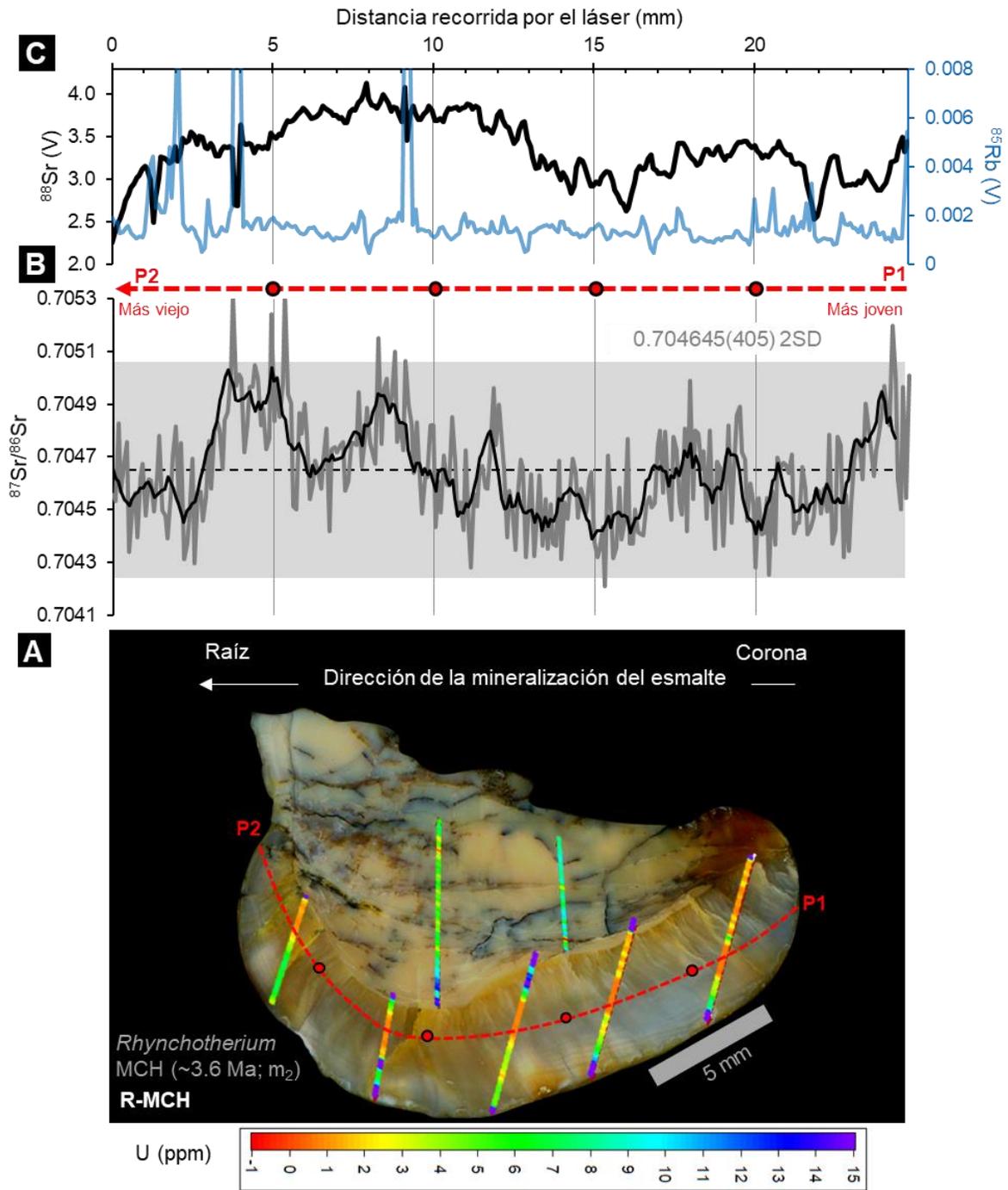


Figura 5.7. A; distribución de U analizada por LA-Q-ICP-MS en corte transversal de la muestra R-MCH (molar m<sub>2</sub>; *Rhynchotherium*; Michoacán; ~3.6 Ma); la línea roja punteada ilustra el transecto analizado por LA-MC-ICP-MS; hacia P1 el esmalte mineralizó primero (el ejemplar es más joven) y hacia P2 el esmalte mineralizó al final del proceso de maduración el ejemplar es más viejo). B;  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  a lo largo del eje de crecimiento /maduración del esmalte, la forma y dirección del transecto analizado se señalan con la línea roja punteada en A. C; señal de  $^{88}\text{Sr}$  (negro) y  $^{85}\text{Rb}$  (azul) en el transecto

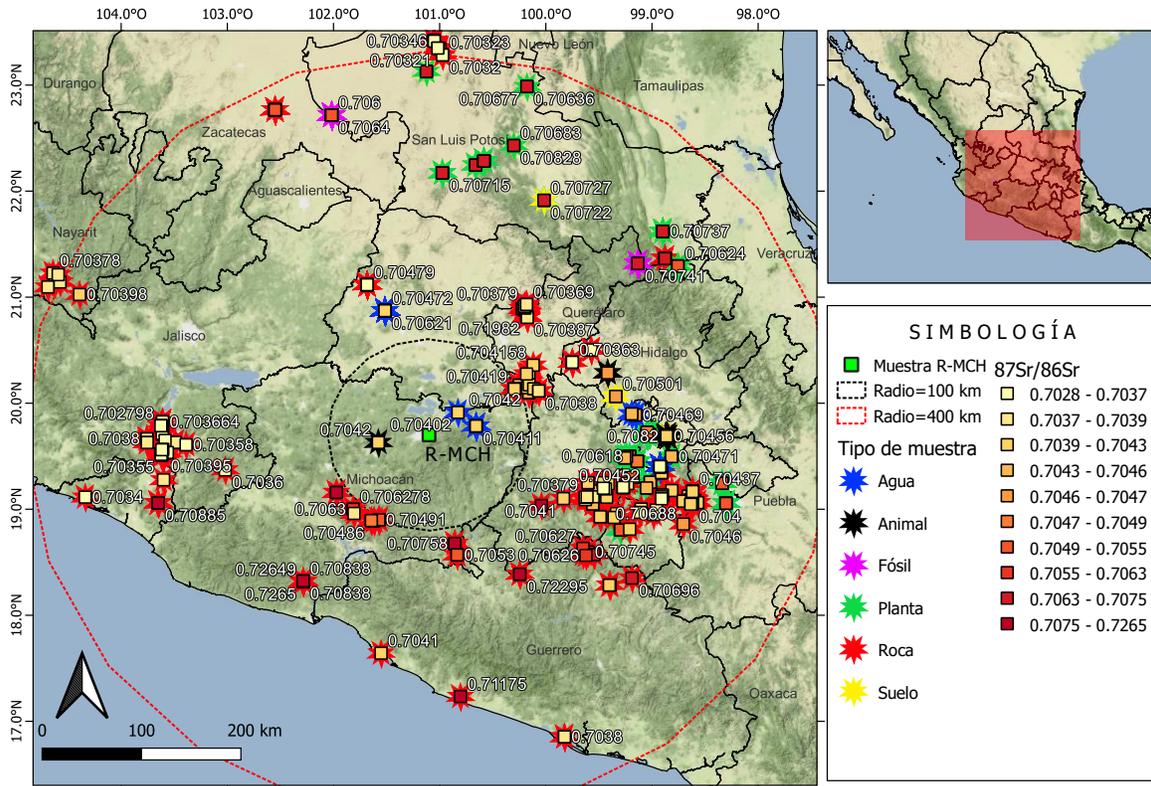


Figura 5.8.  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  (escala amarillo-rojo) a un radio de 100 km (línea negra punteada) alrededor de la muestra R-MCH (*Rhynchotherium*, La Goleta, 3.6 Ma). Se incluyó un límite de 400 km (línea roja punteada) alrededor de R-MCH; límite para la distancia migratoria más larga reportada en mastodontes (Marín-Leyva et al., 2021). Los datos  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  y referencias de donde se obtuvieron se pueden consultar en el Apéndice H

### Muestra G-ZAC (*Gomphotherium*)

Esta muestra presentó una proporción  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  promedio de  $0.704422 \pm 0.000347$  (2SD,  $n = 320$ ;  $\text{CV} = 0.246\text{‰}$ ); a pesar de tener un rango amplio de valores (0.703914 y 0.705962), la señal isotópica en G-ZAC no tuvo cambios drásticos, ni presentó tendencias a disminuir o incrementar a lo largo del transecto analizado, únicamente se observaron oscilaciones en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  a corto plazo con  $\Delta \sim 200$  ppm (Figura 5.9B). La variación en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  está dentro de lo obtenido para los animales de granja analizados en esta Tesis (p. ej.,  $\text{CV}_{\text{E-TQS}} \approx 0.265\text{‰}$ ), además, fue la más baja con respecto a las muestras fósiles ( $\text{CV}_{\text{R-BCS}} = 0.396\text{‰}$ ,  $\text{CV}_{\text{R-MCH}} = 0.364\text{‰}$ ). A

diferencia de R-BCS y R-MCH, no se pudo determinar la posición anatómica del molar estudiado, por lo que no es posible conocer el periodo en la edad ontológica de G-ZAC que se está analizando. Dado que la pieza corresponde a la parte superior (o cúspide) del diente, se puede inferir que la información isotópica obtenida corresponde al periodo inicial del proceso de maduración del diente.

Al igual que las muestras de *Rhynchotherium*, la señal  $^{88}\text{Sr}$  en G-ZAC tuvo una ciclicidad a corto plazo y a largo plazo (Figura 5.9C). De igual manera, los cambios en  $^{88}\text{Sr}$  y  $^{85}\text{Rb}$  no parecen estar relacionados con los cambios en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ .

En la Figura 5.10 se incluye la información isotópica de regiones cercanas a G-ZAC reportados en la literatura. A diferencia de las otras muestras, los datos reportados no están en un área cercana (radio < 100 km) a la ubicación donde fue descubierto el ejemplar G-ZAC. En un radio de ~300 km alrededor de G-ZAC se tienen valores  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en rocas de ~0.703-0.704, hacia el sureste se observan valores  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en plantas entre ~0.706-0.708.

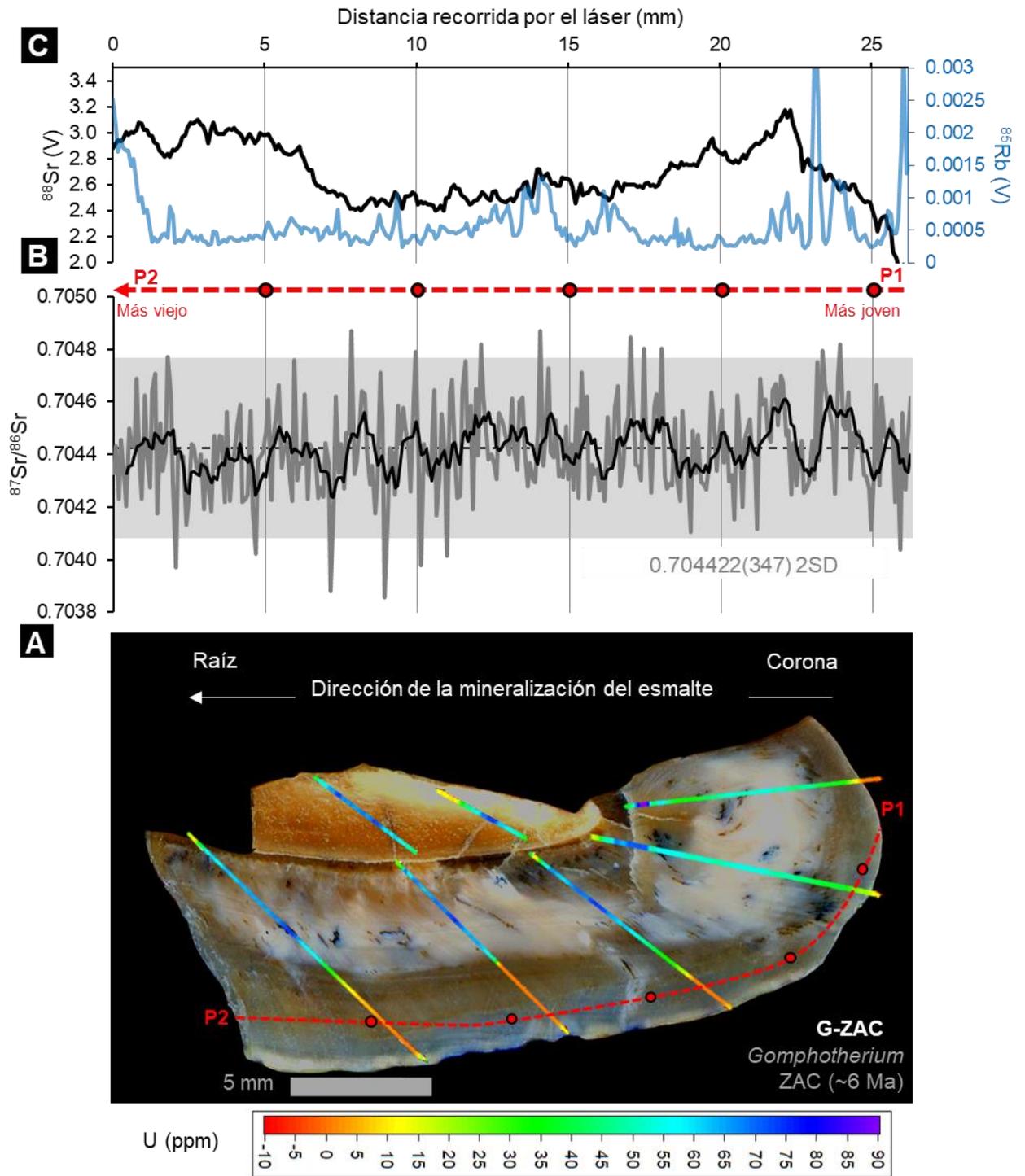


Figura 5.9. A; distribución de U analizada por LA-Q-ICP-MS en corte transversal de la muestra G-ZAC (molar indeterminado; *Gomphotherium*; Zacatecas; ~6 Ma); la línea roja punteada ilustra el transecto analizado por LA-MC-ICP-MS; hacia P1 el esmalte mineralizó primero (el ejemplar es más joven) y hacia P2 el esmalte mineralizó al final del proceso de maduración el ejemplar es más viejo). B;  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  a lo largo del eje de crecimiento /maduración del esmalte, la forma y dirección del transecto analizado se señalan con la línea roja punteada en A. C; señal de  $^{88}\text{Sr}$  (negro) y  $^{85}\text{Rb}$  (azul) en el transecto

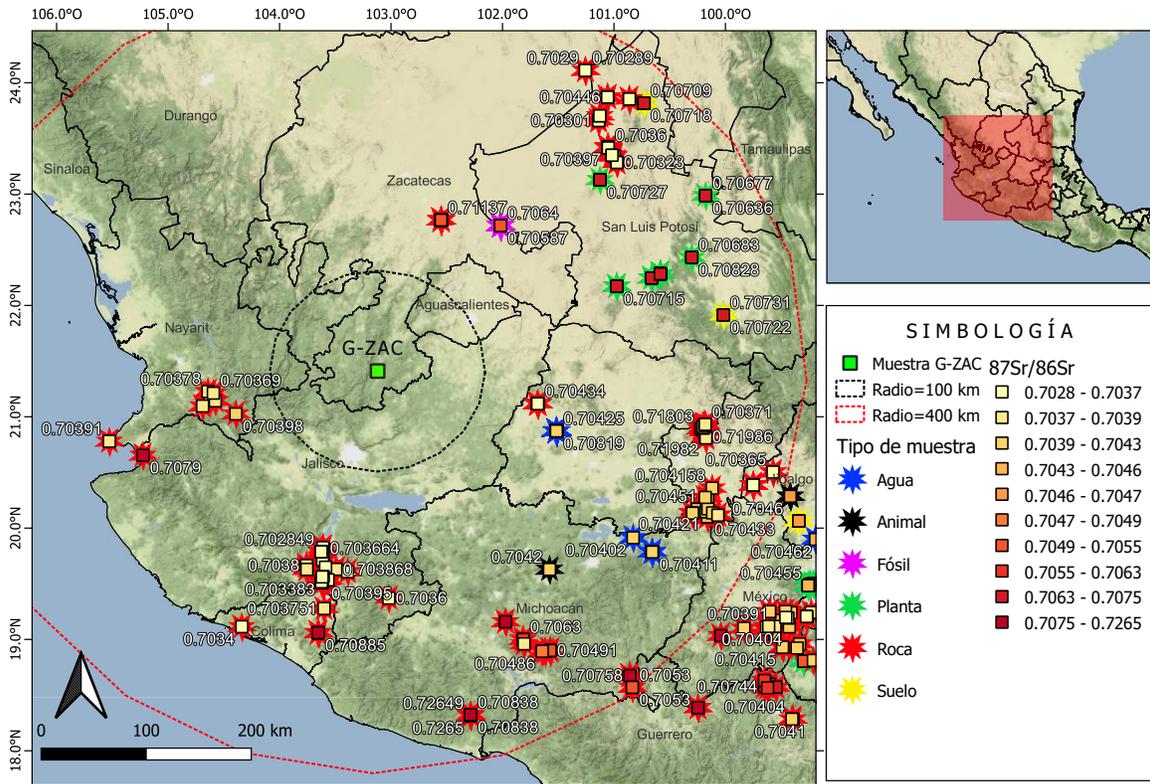


Figura 5.10.  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  (escala amarillo-rojo) a un radio de 100 km (línea negra punteada) alrededor de la la muestra G-ZAC (*Gomphotherium*; Juchipila, Zacatecas, 3.6 Ma). Se incluyó un límite de 400 km (línea roja punteada) alrededor de G-ZAC; límite para la distancia migratoria más larga reportada en mastodontes (Marín-Leyva et al., 2021). Los datos  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  y referencias de donde se obtuvieron se pueden consultar en el Apéndice H

## 5.4. DISCUSIÓN

### 5.4.1. Alteración diagenética

Las distribuciones de U sugieren que la mayor alteración diagenética sucede en la SEE (como en R-MCH) y alrededor de la UED; aparentemente, a partir de la UED se difunde hacia la SEE, presentado una disminución gradual en concentración de UED hacia SEE (como en R-BCS y G-ZAC). La distribución de U permitió establecer las zonas menos alteradas, *i.e.*, con menor concentración de U (en el caso de esta

Tesis  $< \sim 1$  ppm), y por lo tanto más adecuadas para los análisis isotópicos, ya que es más probable que en estas zonas se mantenga la proporción isotópica biogénica (Willmes et al., 2016), de manera que las variaciones en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  deberían de corresponder a las adquiridas durante la maduración del esmalte (*i.e.*, biogénicas). La evaluación de la diagénesis es un paso imprescindible en los análisis isotópicos de Sr en material fosilizado, cambios *post mortem* en las proporciones podrían llevar a conclusiones equivocadas (Copeland et al., 2010); anteriormente, Copeland et al. (2010) demostraron, a partir de un modelo de mezclas binarias entre Sr-biogénico y Sr-diagenético, que un reemplazo (ya sea por pérdida o adquisición) del 25% del Sr biogénico podría llevar a cambios hasta de 3,000-4,000 ppm en la proporción  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  biogénica.

#### 5.4.2. Migración y uso del hábitat de *Gomphotherium* y *Rhynchotherium*

Debido a que  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en el esmalte depende de la composición isotópica del suelo y agua donde se alimentó un animal, las variaciones *intra*-diente observadas en esta proporción corresponden con los desplazamientos que tuvieron *Gomphotherium* y *Rhynchotherium* para obtener sus requerimientos tróficos en diferentes regiones de su hábitat.

En las muestras de los tres ejemplares, a lo largo del eje de crecimiento/maduración del esmalte, se observaron variaciones cíclicas en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , de baja amplitud (con cambios  $\sim 400$ -700 ppm) y alta frecuencia ( $\sim 3$ -4 ciclos/mm del transecto). Estas oscilaciones pueden estar relacionadas con el rango hogareño de estos animales.

Además de las variaciones a corto plazo, los ejemplares de *Rhynchotherium* (R-BCS y R-MCH) presentaron variaciones cíclicas en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de mayor amplitud (con cambios alrededor de 1,000 ppm) y baja frecuencia ( $\sim 1$ -2 ciclos en todo el transecto) que reflejan cambios a largo plazo, *i.e.*, en periodos de tiempo largos; estos cambios indican el consumo de alimento y agua entre terrenos con diferente

isotopía de Sr, probablemente durante desplazamientos migratorios temporales (*i.e.*, de ida y vuelta).

Los mapas isotópicos generados a partir de los datos reportados en la literatura (Apéndice H) son principalmente compuestos por isotopía en rocas, por lo que las inferencias hechas a partir de estos no son del todo confiables, lo ideal sería utilizar datos isotópicos biodisponibles, de preferencia obtenidos a partir de plantas o animales que no se desplacen grandes distancias para obtener sus requerimientos tróficos (p. ej., roedores), incluso se puede utilizar  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de los suelos [con el riesgo de que  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  se haya modificado por el uso de fertilizantes (Maurer *et al.*, 2012)] en cuyo caso no debería de existir una variación entre la isotopía del suelo y las plantas (Blum *et al.*, 2000). Con respecto a México, son pocos los estudios sobre  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  biodisponible que se pueden encontrar en la literatura, en particular para las áreas trabajadas en esta Tesis, esto dificultó reunir una base de datos con la cual se pudieran comparar las muestras de gonfoterios (R-BCS, R-MCH y G-ZAC). Para poder reconstruir de forma más precisa las rutas sobre las cuales se desplazaban los gonfoterios estudiados en esta Tesis, ya sea dentro de su rango hogareño o durante una migración, se requiere analizar  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  biodisponible de las diferentes localidades donde se encontraron los ejemplares y de cuencas cercanas.

#### Muestra R-BCS (*Rhynchotherium*)

De acuerdo con los datos  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  reportados para Baja California Sur (Figura H1, Apéndice H) la región con valores más radiogénicos corresponde a la Sierra de la Laguna (0.706-0.72); hacia el norte, fuera de esta formación, los valores  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  son menos radiogénicos (0.703-0.705), algo similar se observa hacia el sur (0.705) y sureste (0.706). La mayor parte de los datos  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  obtenidos para R-BCS están alrededor de 0.7087 lo que sugiere que este rincotérido pasó una mayor cantidad

de tiempo cerca de la Sierra de la Laguna. Además, se observan oscilaciones hacia proporciones  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  más radiogénicas ( $\sim 0.7090$ - $0.7094$ ) obtenidas cerca la corona (desgastada) del molar y a los  $\sim 16$  mm del transecto analizado (Figura 5.5B); estos datos se acercan e incluso superan a los valores correspondientes al agua de mar de hace  $\sim 3.6$  Ma [ $0.709046 \pm 0.000026$  (Eidvin y Rundberg, 2001)], lo que sugiere que R-BCS presentó movimientos estacionales hacia regiones geológicas diferentes, probablemente rodeando la Sierra de la Laguna hacia las costas al norte o sur de esta formación, donde pudo haber un mayor aporte de la proporción  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  marina a los suelos donde se alimentó este ejemplar; estos desplazamientos pudieron corresponder a migraciones temporales por la búsqueda de alimento.

#### Muestra R-MCH (*Rhynchotherium*)

Las variaciones *intra*-diente a corto plazo, de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , presentadas por R-MCH sugieren que este *Rhynchotherium* se desplazaba, en periodos cortos de tiempo, entre regiones cercanas cuya isotopía de Sr era similar entre sí, probablemente dentro de su rango hogareño. Además, se observaron variaciones en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  a largo plazo (hacia la corona y entre 4-10 mm del transecto analizado) hacia valores  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  más radiogénicos que implican desplazamientos estacionales entre regiones con isotopía de Sr, probablemente, durante movimientos migratorios temporales en búsqueda de alimento y agua.

La distribución de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  alrededor de R-MCH (Figura H2, Apéndice H) apunta a que los desplazamientos a largo plazo, hacia valores más radiogénicos ( $0.7049$ - $0.7050$ ), pudieron ser con dirección sureste-sureste, donde se tienen valores  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en roca  $> 0.705$ , por lo que los suelos (y por lo tanto las plantas de las que se alimentó R-MCH) en estas regiones tendrían aportes de fuentes más radiogénicas. Hacia el norte las proporciones isotópicas son similares a las que se

presentan cerca (< 100 km) de La Goleta (Michoacán) donde fue descubierto R-MCH, lo que implica que los desplazamientos a largo plazo, probablemente, no los realizó en esta dirección.

#### Muestra G-ZAC (*Gomphotherium*)

A diferencia de los ejemplares de *Rhynchotherium*, la proporción  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  intradiente en G-ZAC (*Gomphotherium*) no presentó cambios abruptos *intra*-diente, en cambio, sólo se observan ciclos a corto plazo con cambios en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  que están entre ~400 y ~500 ppm, estos cambios suceden en tiempos cortos lo que sugiere que G-ZAC no tenía la necesidad de desplazarse largas distancias; por lo menos, no terrenos con diferente firma isotópica de Sr. Es muy probable que este ejemplar no haya presentado desplazamientos migratorios en el lapso correspondiente al transecto analizado, lo que podría indicar que la región en la que se encontraba G-ZAC (Juchipila, Zacatecas) hace ~6 Ma existían condiciones de estabilidad ecológica y había suficiente alimento, quizá a lo largo de todo el año.

El mapa isotópico (Figura H3, Apéndice H) no contiene datos en un radio de 100 km alrededor de G-ZAC; sin embargo, se puede observar que la parte sur, desde el oeste hasta el este está dominada por valores  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  (0.703-0.705) que son similares al promedio obtenido para este ejemplar (0.70442). Considerando esto, otra posibilidad es que G-ZAC se estuviera desplazando grandes distancias, pero sobre terrenos con isotopía de Sr muy similar entre sí.

## 5.5. CONCLUSIONES

- La distribución de U en el esmalte fósil mostró patrones de concentración que sugieren la sustitución gradual de Sr biogénico, principalmente desde la UED y la SEE hacia la parte interna del tejido. Estos análisis sirvieron para seleccionar los dominios con menor concentración de U, donde se asumió que la alteración diagenética no había causado modificaciones en la isotopía biogénica (p. ej., Pike y Hedges, 2001; Willmes et al., 2016).

Sin embargo, para poder establecer conclusiones más precisas sobre la relación entre cantidad de U y la alteración de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  sería necesario llevar a cabo otros experimentos; p. ej., analizar  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  sobre dominios con mayor concentración de U y compararlas con las zonas de menor concentración de U en una misma muestra. Además, se podrían incluir otros marcadores de diagénesis que den más información sobre las modificaciones que ha sufrido la firma isotópica del material fósil (p. ej., Lewis et al., 2014; Reynard y Balter, 2014).

En esta Tesis se analizaron otros marcadores de diagénesis (Th, Zn e Y; Apéndice G), no obstante, sólo se utilizó al U para estimar las zonas internas del esmalte menos afectadas por diagénesis (ver Willmes et al., 2016).

- La metodología LA-MC-ICP-MS para el análisis isotópico de Sr en esmalte implementada en esta Tesis se utilizó para estudiar, con alta resolución espacio-temporal, el comportamiento migratorio de dos ejemplares *Rhynchotherium* (R-BCS y R-MCH; ~3.5 Ma) y uno de *Gomphotherium* (G-ZAC; ~6 Ma). Fluctuaciones de alta frecuencia y baja amplitud en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , a lo largo del eje de crecimiento/maduración del esmalte, sugieren que estos animales tenían desplazamientos a corto plazo, probablemente para alimentarse en localidades geográficamente cercanas entre sí.

Ambos ejemplares de *Rhynchotherium*, además, presentaron fluctuaciones de mayor amplitud y menor frecuencia, que sugieren desplazamientos más largos en periodos de tiempo mayores, probablemente debidos a movimientos migratorios “temporales” (*i.e.*, estuvo en el lugar de destino por un periodo de tiempo y después regresó a su lugar de origen).

Estas fluctuaciones a largo plazo no las mostró G-ZAC, lo que sugiere que este ejemplar no tuvo movimientos migratorios (o por lo menos no hacia regiones con  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  diferente), en un periodo de tiempo similar al estudiado en los ejemplares de *Rhynchotherium*. Esto podría indicar que los requerimientos tróficos de G-ZAC (Juchipila, Zacatecas; hace ~6 Ma) no escaseaban estacionalmente y no tenía la necesidad de desplazarse largas distancias para conseguirlos. En otro sentido, podría significar que G-ZAC se migraba por regiones con isotopía de Sr similar entre ellas, así, aunque recorriera largas distancias,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  no cambiaría significativamente a lo largo del eje de crecimiento/maduración del esmalte.

Es importante agregar que estas fluctuaciones en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  no se observaron en el esmalte de los animales de granja (asno y vaca) estudiados en esta misma Tesis, en cuyo caso se cuenta con la información acerca de que no se desplazaban a otras regiones geográficas y su alimento y agua provenían de una fuente con  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  constante: su alimento se cultivó dentro de CEIEPAA-UNAM y el agua que consumieron provenía de un mismo pozo.

- Los resultados obtenidos forman parte de un estudio preliminar sobre los hábitos de desplazamiento de *Gomphotherium* y *Rhynchotherium*. Para poder reconstruir de forma más detallada las rutas migratorias y de uso del hábitat de estos gomfoterios, es necesario analizar la isotopía de Sr en el esmalte de diferentes individuos (de las mismas especies y de fauna asociada) y de los suelos donde se descubrió el material fósil. La compilación de estos datos permitirá establecer, por comparación, las posibles regiones

a las que se desplazaban los gonfotéridos. De forma indirecta este conocimiento permitirá inferir información sobre el nicho ecológico (condiciones ambientales, físicas y bióticas) en el que vivieron estos animales, y los procesos biogeográficos que les permitieron perpetuarse exitosamente hasta su extinción.

## 6. REFERENCIAS

- Aguirre-Díaz, G. J., Dubois, M., Laureyns, J., & Schaaf, P. (2002). Nature and P-T conditions of the crust beneath the central Mexican volcanic belt based on a Precambrian crustal xenolith. *International Geology Review*, *44*(3), 222–242. <https://doi.org/10.2747/0020-6814.44.3.222>
- Akhtar, A. A., Santi, L. M., Griffiths, M. L., Becker, M., Eagle, R. A., Kim, S., Kocsis, L., Rosenthal, Y., & Higgins, J. A. (2020). A record of the  $\delta^{44}/^{40}\text{Ca}$  and [Sr] of seawater over the last 100 million years from fossil elasmobranch tooth enamel. *Earth and Planetary Science Letters*, *543*, 116354. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2020.116354>
- Al-Mosawi, M., Davis, G. R., Bushby, A., Montgomery, J., Beaumont, J., & Al-jawad, M. (2018). Crystallographic texture and mineral concentration quantification of developing and mature human incisal enamel. *Scientific Reports*, *August*, 1–18. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-32425-y>
- Albarède, F., & Beard, B. (2004). Analytical Methods for Non-Traditional Isotopes. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, *55*, 113–152.
- Angino, E. E., Billings, G. K., & Andersen, N. (1966). Observed variations in the strontium concentration of sea water. *Chemical Geology*, *1*(C), 145–153. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(66\)90013-1](https://doi.org/10.1016/0009-2541(66)90013-1)
- Arevalo, R. (2014). Laser Ablation ICP-MS and Laser Fluorination GS-MS. In *Treatise on Geochemistry: Second Edition* (15th ed., Vol. 15). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.01432-7>
- Balter, V., Telouk, P., Reynard, B., Braga, J., Thackeray, F., & Albarède, F. (2008). Analysis of coupled Sr/Ca and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  variations in enamel using laser-ablation tandem quadrupole-multicollector ICP-MS. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *72*(16), 3980–3990. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.05.048>
- Bataille, C. P., von Holstein, I. C. C., Laffoon, J. E., Willmes, M., Liu, X. M., & Davies, G. R. (2018). A bioavailable strontium isoscape for Western Europe: A machine learning approach. *PLoS ONE*, *13*(5), 1–27. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0197386>
- Bentley, R. A. (2006). Strontium isotopes from the earth to the archaeological skeleton: A review. *Journal of Archaeological Method and Theory*, *13*(3), 135–187. <https://doi.org/10.1007/s10816-006-9009-x>
- Berkovitz, B., & Shellis, P. (2016). The Teeth of Non-Mammalian Vertebrates. In *The Teeth of Non-Mammalian Vertebrates*. <https://doi.org/10.1016/c2014-0-02210-1>
- Bernal, J. P., Eggins, S. M., & McCulloch, M. T. (2005). Accurate in situ  $^{238}\text{U}$ – $^{234}\text{U}$ – $^{232}\text{Th}$ – $^{230}\text{Th}$  analysis of silicate glasses and iron oxides by laser-ablation MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, *20*(11), 1240. <https://doi.org/10.1039/b505020k>
- Blum, J. D., Taliaferro, E. H., Weisse, M. T., & Holmes, R. T. (2000). Changes in Sr/Ca, Ba/Ca and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios between trophic levels in two forest ecosystems in the northeastern U.S.A. *Biogeochemistry*, *49*(1), 87–101. <https://doi.org/10.1023/A:1006390707989>
- Bohnel, H., Moran-Zenteno, D., Schaaf, P., & Urrutia-Fucugauchi, J. (1992). Paleomagnetic and isotope data from southern Mexico and the controversy over the pre-Neogene position of Baja California. In *Geofísica Internacional* (Vol. 31, Issue 3, pp. 253–261). <https://doi.org/10.22201/igeof.00167169p.1992.31.3.1123>

- Bolter, E., Turekian, K. K., & Schutz, D. F. (1964). The distribution of rubidium, cesium and barium in the oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 28(9), 1459–1466. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(64\)90161-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(64)90161-9)
- Brophy, P., & Hatch, M. (1962). Recrystallization of fossil horse teeth. *The American Mineralogist*, 47.
- Carranza-Castañeda, Ó. (2006). *Late tertiary fossil Localities in Central Mexico, between 19°–23°N*. 45–60.
- Carranza-Castañeda, Ó. (2013). *Paleomastología de la Cuenca de San Miguel de Allende, Estado de Guanajuato, sus contribuciones: el intercambio biótico de las américas*.
- Carranza-Castañeda, Ó. (2018). Early and late Hemphillian records of Gomphotherium Hondurensis (Mammalia, Proboscidea) from Central Mexico. In S. G. Lucas & R. M. Sullivan (Eds.), *Fossil record 6* (79th ed., pp. 83–98). New Mexico Museum of Natural History and Science.
- Carranza-Castañeda, Ó. (2019). El género Rhynchotherium (Mammalia, Proboscidea) del Blancano temprano de la región Central de México. *Resumen Reunión UGM*. <https://www.raugm.org.mx/2019/resumenes/sessions/abstract.php?abstractID=159&source=session>
- Carranza-Castañeda, Ó., Aranda-Gómez, J. J., Wang, X., & Iriondo, A. (2013). The early Late Hemphillian (Hh2) faunal assemblage from Juchipila Basin, State of Zacatecas, Mexico and its biochronologic correlation with other Hemphillian faunas in central Mexico. *Contributions in Science*, 521, 13–49.
- CIAAW. (2019). *Isotopic compositions of the elements*. <https://www.ciaaw.org/>
- Copeland, S. R., Sponheimer, M., Lee-Thorp, J. A., le Roux, P. J., de Ruiter, D. J., & Richards, M. P. (2010). Strontium isotope ratios in fossil teeth from South Africa: Assessing laser ablation MC-ICP-MS analysis and the extent of diagenesis. *Journal of Archaeological Science*, 37(7), 1437–1446. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2010.01.003>
- Copeland, S. R., Sponheimer, M., Roux, P. J. le, Grimes, V., Lee-Thorp, J. A., Ruiter, D. J., & Richards, M. P. (2008). Strontium isotope ratios ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) of tooth enamel: a comparison of solution and laser ablation multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry methods. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 22, 3187–3194. <https://doi.org/10.1002/rcm.3717>
- Crowley, B. E., Miller, J. H., & Bataille, C. P. (2015). Strontium isotopes ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) in terrestrial ecological and palaeoecological research: empirical efforts and recent advances in continental-scale models. *Biological Reviews*, 92(1), 43–59. <https://doi.org/10.1111/brv.12217>
- Dasch, E. J., & Campbell, K. S. W. (1970). Strontium-isotope evidence for marine or freshwater origin of fossil dipnoans and arthrodiras. *Nature*, 227(5263), 1159. <https://doi.org/10.1038/2271159a0>
- Dhami, N. K., Mukherjee, A., & Watkin, E. L. J. (2018). Microbial diversity and mineralogical-mechanical properties of calcitic cave speleothems in natural and in vitro biomineralization conditions. *Frontiers in Microbiology*, 9(FEB). <https://doi.org/10.3389/fmicb.2018.00040>
- Eidvin, T., & Rundberg, Y. (2001). Late Cainozoic stratigraphy of the Tampen area (Snorre and Visund fields) in the northern North Sea, with emphasis on the chronology of early Neogene sands. *Norsk Geologisk Tidsskrift*, 81(2), 119–160.
- Esker, D., Forman, S. L., Widga, C., Walker, J. D., & Andrew, J. E. (2019). Home range of the

- Columbian mammoths (*Mammuthus columbi*) and grazing herbivores from the Waco Mammoth National Monument, (Texas, USA) based on strontium isotope ratios from tooth enamel bioapatite. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 534. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2019.109291>
- Ferretti, M. P. (2003). Structure and evolution of mammoth molar enamel. *Acta Palaeontologica Polonica*, 48(3), 383–396.
- Fox, D. L. (2000). Growth increments in Gomphotherium tusks and implications for late Miocene climate change in North America. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 156(3–4), 327–348. [https://doi.org/10.1016/S0031-0182\(99\)00148-0](https://doi.org/10.1016/S0031-0182(99)00148-0)
- Glykou, A., Eriksson, G., Storå, J., Schmitt, M., Kooijman, E., & Lidén, K. (2018). Intra- and inter-tooth variation in strontium isotope ratios from prehistoric seals by laser ablation multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 32(15), 1215–1224. <https://doi.org/10.1002/rcm.8158>
- Gómez-Tuena, A., Díaz-Bravo, B., Vázquez-Duarte, A., Pérez-Arvizu, O., & Mori, L. (2014). Andesite petrogenesis by slab-derived plume pollution of a continental rift. *Geological Society, London, Special Publications*, 385(1), 65–101. <https://doi.org/10.1144/SP385.4>
- Greenough, J. D., Jones, L. M., & Mossman, D. J. (1989). The Sr isotopic composition of early Jurassic mafic rocks of Atlantic Canada: Implications for assimilation and injection mechanisms affecting mafic dykes. *Chemical Geology: Isotope Geoscience Section*, 80(1), 17–26. [https://doi.org/10.1016/0168-9622\(89\)90044-4](https://doi.org/10.1016/0168-9622(89)90044-4)
- Grupe, G., & Harbeck, M. (2015). Taphonomic and diagenetic processes. In W. Henke & I. Tattersall (Eds.), *Handbook of Paleoanthropology, Second Edition* (pp. 418–436). <https://doi.org/10.1007/978-3-642-39979-4>
- Hajj, F., Poszwa, A., Bouchez, J., & Guérol, F. (2017). Radiogenic and “stable” strontium isotopes in provenance studies: A review and first results on archaeological wood from shipwrecks. *Journal of Archaeological Science*, 86, 24–49. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2017.09.005>
- Harrell, T. L., Pérez-Huerta, A., & Phillips, G. (2016). Strontium isotope age-dating of fossil shark tooth enameloid from the Upper Cretaceous Strata of Alabama and Mississippi, USA. *Cretaceous Research*, 62, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.cretres.2016.01.011>
- Hartman, G., & Richards, M. (2014). Mapping and defining sources of variability in bioavailable strontium isotope ratios in the Eastern Mediterranean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 126, 250–264. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.11.015>
- Hättig, K., Stevens, K., Thies, D., Schweigert, G., & Mutterlose, J. (2019). Evaluation of shark tooth diagenesis-screening methods and the application of their stable oxygen isotope data for palaeoenvironmental reconstructions. *Journal of the Geological Society*, 176(3), 482–491. <https://doi.org/10.1144/jgs2018-190>
- Hedges, R. E. M., Stevens, R. E., & Koch, P. L. (2006). Isotopes in bone and teeth. In M. J. Leng (Ed.), *Isotopes in Paleoenvironmental Research Vol 10* (pp. 117–138). Springer US.
- Hegg, J. C., Kennedy, B. P., & Fremier, A. K. (2013). Predicting strontium isotope variation and fish location with bedrock geology: Understanding the effects of geologic heterogeneity. *Chemical Geology*, 360–361, 89–98. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.10.010>
- Hillson, S. (2005). *Teeth* (2nd ed.). Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511614477>
- Hodell, D. A., Quinn, R. L., Brenner, M., & Kamenov, G. (2004). Spatial variation of strontium

- isotopes ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) in the Maya region: A tool for tracking ancient human migration. *Journal of Archaeological Science*, 31(5), 585–601. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2003.10.009>
- Hoppe, K. A., & Koch, P. L. (2007). Reconstructing the migration patterns of late Pleistocene mammals from northern Florida, USA. *Quaternary Research*, 68(3), 347–352. <https://doi.org/10.1016/j.yqres.2007.08.001>
- Hoppe, K. A., Koch, P. L., & Furutani, T. T. (2003). Assessing the preservation of biogenic strontium in fossil bones and tooth enamel. *International Journal of Osteoarchaeology*, 13(1–2), 20–28. <https://doi.org/10.1002/oa.663>
- Hoppe, K. A., Stover, S. M., Pascoe, J. R., & Amundson, R. (2004). Tooth enamel biomineralization in extant horses : implications for isotopic microsampling. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 206, 355–365. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2004.01.012>
- Horst, A., Mahlknecht, J., & Merkel, B. J. (2007). Estimating groundwater mixing and origin in an overexploited aquifer in Guanajuato, Mexico, using stable isotopes (strontium-87, carbon-13, deuterium and oxygen-18). *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 43(4), 323–338. <https://doi.org/10.1080/10256010701701756>
- Horstwood, M. S. A., Evans, J. A., & Montgomery, J. (2008). Determination of Sr isotopes in calcium phosphates using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry and their application to archaeological tooth enamel. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(23), 5659–5674. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.08.016>
- Hu, Z., Gao, S., Liu, Y., Hu, S., Chen, H., & Yuan, H. (2008). Signal enhancement in laser ablation ICP-MS by addition of nitrogen in the central channel gas. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 23(8), 1093–1101. <https://doi.org/10.1039/b804760j>
- Jackson, M. G., & Hart, S. R. (2006). Strontium isotopes in melt inclusions from Samoan basalts: Implications for heterogeneity in the Samoan plume. *Earth and Planetary Science Letters*, 245(1–2), 260–277. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2006.02.040>
- Jambura, P. L., Pfaff, C., Underwood, C. J., & Ward, D. J. (2018). Tooth mineralization and histology patterns in extinct and extant snaggletooth sharks, Hemipristis (Carcharhiniformes, Hemigaleidae)—Evolutionary significance or ecological adaptation? *PLoS ONE*, 13(8), 1–21. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0200951>
- Jochum, K. P., Nohl, U., Herwig, K., Lammel, E., Stoll, B., & Hofmann, A. W. (2005). GeoReM : A New Geochemical Database for Reference Materials and Isotopic Standards. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 29, 333–338.
- Keenan, S. (2016). From bone to fossil : A review of the diagenesis of bioapatite. *American Mineralogist*, 101, 1943–1951. <https://doi.org/10.2138/am-2016-5737>
- Knipper, C. (2009). Mobility in a sedentary society: Insights from isotope analysis of LBK human and animal teeth. In D. Hofmann & P. Bickle (Eds.), *Creating Communities: new Advances in Central European neolithic research* (pp. 142–158). Oxbow Books. [https://www.researchgate.net/publication/235665252\\_Mobility\\_in\\_a\\_sedentary\\_society\\_Insights\\_from\\_isotope\\_analysis\\_of\\_LBK\\_human\\_and\\_animal\\_teeth?ev=srch\\_pub&\\_sg=io1iKBU7j0zbYpg1rLnKzLivyTOsjK3Z47rk0x3x6ZFS+yZJUHEm9b7CR5MyXBpA\\_dj+GqLgzjRQP1HP6CdQnEyAAyxAL26](https://www.researchgate.net/publication/235665252_Mobility_in_a_sedentary_society_Insights_from_isotope_analysis_of_LBK_human_and_animal_teeth?ev=srch_pub&_sg=io1iKBU7j0zbYpg1rLnKzLivyTOsjK3Z47rk0x3x6ZFS+yZJUHEm9b7CR5MyXBpA_dj+GqLgzjRQP1HP6CdQnEyAAyxAL26)
- Kootker, L. M., van Lanen, R. J., Kars, H., & Davies, G. R. (2016). Strontium isoscapes in The Netherlands. Spatial variations in  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  as a proxy for palaeomobility. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 6, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2016.01.015>

- Lapierre, H., Ortiz, L. E., Abouchami, W., Monod, O., Coulon, C., & Zimmermann, J. L. (1992). A crustal section of an intra-oceanic island arc: The Late Jurassic-Early Cretaceous Guanajuato magmatic sequence, central Mexico. *Earth and Planetary Science Letters*, *108*(1–3), 61–77. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(92\)90060-9](https://doi.org/10.1016/0012-821X(92)90060-9)
- Le Roux, P. J., Lee-Thorp, J. A., Copeland, S. R., Sponheimer, M., & de Ruiter, D. J. (2014). Strontium isotope analysis of curved tooth enamel surfaces by laser-ablation multi-collector ICP-MS. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, *416*, 142–149. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2014.09.007>
- Lehmann, S. B., Levin, N. E., Braun, D. R., Stynder, D. D., Zhu, M., le Roux, P. J., & Sealy, J. (2018). Environmental and ecological implications of strontium isotope ratios in mid-Pleistocene fossil teeth from Elandsfontein, South Africa. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, *490*, 84–94. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2017.10.008>
- Lewis, J., Coath, C. D., & Pike, A. W. G. (2014). An improved protocol for  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  by laser ablation multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry using oxide reduction and a customised plasma interface. *Chemical Geology*, *390*, 173–181. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.10.021>
- Lewis, J., Pike, A. W. G., Coath, C. D., & Evershed, R. P. (2017). Strontium concentration, radiogenic ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) and stable ( $\delta^{88}\text{Sr}$ ) strontium isotope systematics in a controlled feeding study. *Science and Technology of Archaeological Research*, *3*(1), 45–57. <https://doi.org/10.1080/20548923.2017.1303124>
- Li, Z., & Pasteris, J. D. (2014). Chemistry of bone mineral, based on the hypermineralized rostrum of the beaked whale *Mesoplodon densirostris*. *Bone*, *23*(1), 1–7. <https://doi.org/10.2138/am.2014.4571>
- Licata, O., Guha, U., Poplawsky, J. D., Aich, N., & Mazumder, B. (2020). Probing Heterogeneity in Bovine Enamel Composition through Nanoscale Chemical Imaging using Atom Probe Tomography. *Archives of Oral Biology*, *112*(February), 104682. <https://doi.org/10.1016/j.archoralbio.2020.104682>
- Lkhagvasuren, D., Ansoerge, H., Samiya, R., Schafberg, R., Stubbe, A., & Stubbe, M. (2013). Age determination of the Mongolian wild ass (*Equus hemionus* Pallas, 1775) by the dentition patterns and annual lines in the tooth cementum. *Journal of Species Research*, *2*(1), 85–90. <https://doi.org/10.12651/jsr.2013.2.1.085>
- López-Martínez, R., Barragán, R., Bernal, J. P., Reháková, D., Gómez-Tuena, A., Martini, M., & Ortega, C. (2017). Integrated stratigraphy and isotopic ages at the Berriasian–Valanginian boundary at Tlatlauquitepec (Puebla, Mexico). *Journal of South American Earth Sciences*, *75*, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2016.12.003>
- Lübke, A., Enax, J., Loza, K., Prymak, O., Gaengler, P., Fabritius, H. O., Raabe, D., & Epple, M. (2015). Dental lessons from past to present: Ultrastructure and composition of teeth from plesiosaurs, dinosaurs, extinct and recent sharks. *RSC Advances*, *5*(76), 61612–61622. <https://doi.org/10.1039/c5ra11560d>
- Lucas, S. G. (2013). The palaeobiogeography of South American gomphotheres. *Journal of Palaeogeography*, *2*(1), 19–40. <https://doi.org/10.3724/SP.J.1261.2013.00015>
- Lucas, S. G., & Alvarado, G. E. (2010). Fossil proboscidea from the upper Cenozoic of Centralamerica: taxonomy, evolutionary and paleobiogeography significance. *Revista Geológica de América Central*, *42*, 9–42.
- Lugli, F., Cipriani, A., Arnaud, J., Arzarello, M., Peretto, C., & Benazzi, S. (2017). Suspected limited mobility of a Middle Pleistocene woman from Southern Italy: Strontium isotopes of a human

- deciduous tooth. *Scientific Reports*, 7(1), 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-09007-5>
- Lugli, F., Cipriani, A., Peretto, C., Mazzucchelli, M., & Brunelli, D. (2017). In situ high spatial resolution  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratio determination of two Middle Pleistocene (c.a. 580 ka) *Stephanorhinus hundsheimensis* teeth by LA–MC–ICP–MS. *International Journal of Mass Spectrometry*, 412, 38–48. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2016.12.012>
- Luhr, J. F., Pier, J. G., Aranda-Gómez, J. J., & Podosek, F. A. (1995). Crustal contamination in early Basin-and-Range hawaiites of the Los Encinos Volcanic Field, central México. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 118(4), 321–339. <https://doi.org/10.1007/s004100050018>
- Mao, M., Rukhlov, A. S., Rowins, S. M., Spence, J., & Coogan, L. A. (2016). Apatite trace element compositions: A robust new tool for mineral exploration. *Economic Geology*, 111(5), 1187–1222. <https://doi.org/10.2113/econgeo.111.5.1187>
- Marín-Leyva, A. H., Mainou, L., Perez-Crespo, V. A., Straulino Mainou, L., Arreola, I. M., Solís-Pichardo, G., Cienfuegos-Alvarado, E., & Alberdi, M. T. (2021). The life story of a gomphothere from east-central Mexico: A multidisciplinary approach. *Journal of South American Earth Sciences*, 111(June), 103442. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2021.103442>
- Maurer, A. F., Galer, S. J. G., Knipper, C., Beierlein, L., Nunn, E. V., Peters, D., Tütken, T., Alt, K. W., & Schöne, B. R. (2012). Bioavailable  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  in different environmental samples - Effects of anthropogenic contamination and implications for isoscapes in past migration studies. *Science of the Total Environment*, 433, 216–229. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.06.046>
- McArthur, J. M., Howarth, R. J., & Bailey, T. R. (2001). Strontium isotope stratigraphy: LOWESS version 3: Best fit to the marine Sr-isotope curve for 0-509 Ma and accompanying look-up table for deriving numerical age. *Journal of Geology*, 109(2), 155–170. <https://doi.org/10.1086/319243>
- Meriggi, L., Macías, J. L., Tommasini, S., Capra, L., & Conticelli, S. (2008). Heterogeneous magmas of the Quaternary Sierra Chichinautzin volcanic field (central Mexico): The role of an amphibole-bearing mantle and magmatic evolution processes. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 25(2), 197–216.
- Miller, W. E., & Carranza-Castañeda, O. (1984). Late Cenozoic mammals from Central Mexico. *Journal of Vertebrate Paleontology*, 4(2), 216–236. <https://doi.org/10.1080/02724634.1984.10012005>
- Molina, A., Zapata, E., Salas, A., Guardado, A., & van der Wagt, B. (2012). Método de reconstrucción para su uso en espectrometría de fluorescencia de rayos x. *Simposio de Metrología CENAM 2012*, 8(12), 294–301.
- Morán-Zenteno, D. J., Alba-Aldave, L. A., Martínez-Serrano, R. G., Reyes-Salas, M. A., Corona-Esquível, R., & Ángeles-García, S. (1998). Stratigraphy, geochemistry and tectonic significance of the Tertiary Volcanic sequences of the Taxco-Quetzalapa region, Southern Mexico. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 15(2), 167–180.
- Moss-Salentijn, L. (1972). *Orofacial Histology and Embryology: A Visual Integration*.
- Mothé, D., Avilla, L. S., & Winck, G. R. (2010). Population structure of the gomphothere *Stegomastodon waringi* (Mammalia: Proboscidea: Gomphotheriidae) from the Pleistocene of Brazil. *Anais Da Academia Brasileira de Ciências*, 82(4), 983–996. <https://doi.org/10.1590/S0001-37652010000400020>
- Müller, W., & Anczkiewicz, R. (2016). Accuracy of laser-ablation (LA)-MC-ICPMS Sr isotope analysis of (bio)apatite—a problem reassessed. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*,

31(1), 259–269. <https://doi.org/10.1039/c5ja00311c>

- Müller, W., Shelley, M., Miller, P., & Broude, S. (2009). Initial performance metrics of a new custom-designed ArF excimer LA-ICPMS system coupled to a two-volume laser-ablation cell. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 24(2), 209–214. <https://doi.org/10.1039/b805995k>
- Nebel, O., & Stammer, J. A. (2018). Strontium. In W. M. White (Ed.), *Encyclopedia of Geochemistry* (pp. 1379–1384). [https://doi.org/10.1007/978-1-4614-1533-6\\_200022](https://doi.org/10.1007/978-1-4614-1533-6_200022)
- Nixon, G. T. (1988). Petrology of the younger andesites and dacites of Iztaccíhuatl volcano, Mexico: II. chemical stratigraphy, magma mixing, and the composition of basaltic magma influx. *Journal of Petrology*, 29(2), 265–303. <https://doi.org/10.1093/petrology/29.2.265>
- Olesik, J. W. (2014). Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometers. In *Treatise on Geochemistry: Second Edition* (15th ed., Vol. 15). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.01426-1>
- Pacheco-Forés, S. I., Gordon, G. W., & Knudson, K. J. (2020). Expanding radiogenic strontium isotope baseline data for central Mexican paleomobility studies. *PLoS ONE*, 15(2), 1–18. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0229687>
- Pantoja-Alor, J., Solé-Viñas, J., & Gómez-Espinoza, C. M. (2005). Late Albian-early Cenomanian isotope ages of rudists and gastropods, Taninul member, El Abra formation, El Madroño, eastern Mexico. In H. F. Filkorn, C. C. Johnson, & R. W. Scott (Eds.), *Seventh International Congress on Rudists, abstracts and post-congress field guide. Junio 2005* (pp. 65–66). Tulsa Department of Geoscience. University of Texas.
- Paton, C., Woodhead, J. D., Hergt, J. M., Phillips, D., & Shee, S. (2007). Strontium isotope analysis of kimberlitic groundmass perovskite via LA-MC-ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 31(4), 321–330. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2007.00131.x>
- Paul, B., Paton, C., Norris, A., Woodhead, J., Hellstrom, J., Hergt, J., & Greig, A. (2012). CellSpace: A module for creating spatially registered laser ablation images within the Lolite freeware environment. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 27(4), 700–706. <https://doi.org/10.1039/c2ja10383d>
- Pearson, N. J., Griffin, W. L., & O'Reilly, S. Y. (2008). Mass fractionation correction in laser ablation multiple-collector ICP-MS, implications for overlap corrections and precise and accurate ratio measurement. In P. Sylvester (Ed.), *Laser ablation-ICP-MS in Earth Sciences: Current practice and outstanding issues Vol. 10* (pp. 93–110).
- Pérez-Crespo, V. A., Schaaf, P., Solís-Pichardo, G., Arroyo-Cabrales, J., Alva-Valdivia, L., & Torres-Hernández, J. R. (2016). Strontium isotopes and mobility of a Columbian mammoth (*Mammuthus columbi*) population, Laguna de las Cruces, San Luis Potosí, México. *Geological Magazine*, 153(4), 743–749. <https://doi.org/10.1017/S001675681500103X>
- Pérez-Crespo, V. A., Schaaf, P., Solís-Pichardo, G., Arroyo-Cabrales, J., & Torres-Hernández, J. R. (2020). Mobility studies in fossil mammals from Laguna de las Cruces, San Luis Potosí, México: The strontium isotopic analyses. *Journal of South American Earth Sciences*, 102759. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2020.102759>
- Petrone, C. M., Francalanci, L., Carlson, R. W., Ferrari, L., & Conticelli, S. (2003). Unusual coexistence of subduction-related and intraplate-type magmatism: Sr, Nd and Pb isotope and trace element data from the magmatism of the San Pedro-Ceboruco graben (Nayarit, Mexico). *Chemical Geology*, 193(1–2), 1–24. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(02\)00229-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00229-2)
- Pike, A. W. G., & Hedges, R. E. M. (2001). Sample geometry and U uptake in archaeological teeth: Implications for U-series and ESR dating. *Quaternary Science Reviews*, 20(5–9), 1021–1025.

[https://doi.org/10.1016/S0277-3791\(00\)00063-9](https://doi.org/10.1016/S0277-3791(00)00063-9)

- Pike, A. W. G., Hedges, R. E. M., & Van Calsteren, P. (2002). U- series dating of bone using the diffusion- adsorption model. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(24), 4273–4286. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)00997-3](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)00997-3)
- Pindell, J., Weber, B., Hale-Erlich, W., Cossey, S., Bitter, M., Molina Garza, R., Graham, R., & Erlich, R. N. (2020). Strontium isotope dating of evaporites and the breakup of the Gulf of Mexico and Proto–Caribbean Seaway. In U. Martens & R. S. Molina Garza (Eds.), *Southern and Central Mexico: Basement Framework, Tectonic Evolution, and Provenance of Mesozoic–Cenozoic Basins* (Vol. 546, pp. 1–22). Geological Society of America. [https://doi.org/10.1130/2020.2546\(12\)](https://doi.org/10.1130/2020.2546(12))
- Pinti, D. L., Castro, M. C., Shouakar-Stash, O., Tremblay, A., Garduño, V. H., Hall, C. M., Hélie, J. F., & Ghaleb, B. (2013). Evolution of the geothermal fluids at Los Azufres, Mexico, as traced by noble gas isotopes,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta\text{D}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  and  $87\text{Sr}/86\text{Sr}$ . *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 249, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2012.09.006>
- Pitcher, W. S. (1982). Granite type and tectonic environments. In K. Hsü (Ed.), *Mountain building pdfprocesses* (pp. 19–40). Academic Press.
- Potra, A., Hickey-Vargas, R., Macfarlane, A. W., & Salters, V. J. M. (2014). Pb, Sr, and Nd isotopic characteristics of a variety of lithologies from the Guerrero composite terrane, west-central Mexico: Constraints on their origin. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 31(2), 203–220.
- Potra, A., Macfarlane, A., Salters, V., & Sachi-Kocher, A. (2010). Isotopic studies of the Guerrero composite terrain, west central Mexico: implications for provenance of crustal rocks and ore metals. *AGU Fall Meeteng Abstracts*.
- Price, T. D., Burton, J. H., & Bentley, R. A. (2002). The characterization of biologically available strontium isotope ratios for the study of prehistoric migration. *Archaeometry*, 44(1), 117–135. <https://doi.org/10.1111/1475-4754.00047>
- Price, T. D., Burton, J. H., Fullagar, P. D., Wright, L. E., Buikstra, J. E., & Tiesler, V. (2008). Society for American Archaeology Strontium Isotopes and the Study of Human Mobility in Ancient Mesoamerica. *Latin American Antiquity*, 19(2), 167–180.
- Price, T. D., Burton, J. H., Fullagar, P. D., Wright, L. E., Buikstra, J. E., & Tiesler, V. (2015). Strontium Isotopes and the Study of Human Mobility Among the Ancient Maya. In *SpringerBriefs in Archaeology* (pp. 119–132). Springer Nature. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-10858-2\\_11](https://doi.org/10.1007/978-3-319-10858-2_11)
- Price, T. D., Manzanilla, L., & Middleton, W. D. (2000). Immigration and the ancient city of Teotihuacan in Mexico: A study using strontium isotope ratios in human bone and teeth. *Journal of Archaeological Science*, 27(10), 903–913. <https://doi.org/10.1006/jasc.1999.0504>
- Price, T. D., Spence, M. W., & Longstaffe, F. J. (2021). The temple of Quetzalcoatl, Teotihuacan: New data on the origins of the sacrificial victims. *Ancient Mesoamerica*, 32(2), 215–230. <https://doi.org/10.1017/S095653611900035X>
- Prohaska, T., Latkoczy, C., Schultheis, G., Teschler-Nicola, M., & Stingeder, G. (2002). Investigation of Sr isotope ratios in prehistoric human bones and teeth using laser ablation ICP-MS and ICP-MS after Rb/Sr separation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 17(8), 887–891. <https://doi.org/10.1039/b203314c>
- Ramos, F. C., Wolff, J. A., & Tollstrup, D. L. (2004). Measuring  $87\text{Sr}/86\text{Sr}$  variations in minerals and groundmass from basalts using LA-MC-ICPMS. *Chemical Geology*, 211(1–2), 135–158.

<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.06.025>

- Retzmann, A., Blanz, M., Zitek, A., Irrgeher, J., Feldmann, J., Teschler-Nicola, M., & Prohaska, T. (2019). A combined chemical imaging approach using (MC) LA-ICP-MS and NIR-HSI to evaluate the diagenetic status of bone material for Sr isotope analysis. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 411(3), 565–580. <https://doi.org/10.1007/s00216-018-1489-5>
- Reynard, B., & Balter, V. (2014). Trace elements and their isotopes in bones and teeth : Diet , environments , diagenesis , and dating of archeological and paleontological samples. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 416, 4–16. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2014.07.038>
- Richards, M., Harvati, K., Grimes, V., Smith, C., Smith, T., Hublin, J. J., Karkanas, P., & Panagopoulou, E. (2008). Strontium isotope evidence of Neanderthal mobility at the site of Lakonis, Greece using laser-ablation PIMMS. *Journal of Archaeological Science*, 35(5), 1251–1256. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2007.08.018>
- Ruiz, J., Kesler, S. E., & Jones, L. M. (1985). Strontium isotope geochemistry of fluorite mineralization associated with fluorine-rich igneous rocks from the Sierra Madre Occidental, Mexico: possible exploration significance. *Economic Geology*, 80(1), 33–42. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.80.1.33>
- Schaaf, P., Böhnelt, H., & Pérez-Venzor, J. A. (2000). Pre-Miocene palaeogeography of the Los Cabos Block, Baja California Sur: Geochronological and palaeomagnetic constraints. *Tectonophysics*, 318(1–4), 53–69. [https://doi.org/10.1016/S0040-1951\(99\)00306-6](https://doi.org/10.1016/S0040-1951(99)00306-6)
- Schaaf, P., Stimac, J., Siebe, C., & Macías, J. L. (2005). Geochemical evidence for mantle origin and crustal processes in volcanic rocks from Popocatepetl and surrounding monogenetic volcanoes, central Mexico. *Journal of Petrology*, 46(6), 1243–1282. <https://doi.org/10.1093/petrology/egi015>
- Schiffmann, C., Hatt, J. M., Hoby, S., Codron, D., & Clauss, M. (2019). Elephant body mass cyclicality suggests effect of molar progression on chewing efficiency. *Mammalian Biology*, 96, 81–86. <https://doi.org/10.1016/j.mambio.2018.12.004>
- Seetah, K., Cucchi, T., Dobney, K., & Barker, G. (2014). A geometric morphometric re-evaluation of the use of dental form to explore differences in horse (*Equus caballus*) populations and its potential zooarchaeological application. *Journal of Archaeological Science*, 41, 904–910. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2013.10.022>
- Segura, M., Cámara, C., Madrid, Y., Rebollo, C., Azcárate, J., Kramer, G. N., Gawlik, B. M., Lamberty, A., & Quevauviller, P. (2004). Certified reference materials (CRMs) for quality control of trace-element determinations in wastewaters. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 23(3), 194–202. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(04\)00502-3](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(04)00502-3)
- Shin, W. J., Choi, S. H., Ryu, J. S., Song, B. Y., Song, J. H., Park, S., & Min, J. S. (2018). Discrimination of the geographic origin of pork using multi-isotopes and statistical analysis. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 32(21), 1843–1850. <https://doi.org/10.1002/rcm.8251>
- Simonetti, A., Buzon, M. R., & Creaser, R. A. (2008). In-situ elemental and sr isotope investigation of human tooth enamel by laser ablation-(mc)-icp-ms: Successes and pitfalls. *Archaeometry*, 50(2), 371–385. <https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.2007.00351.x>
- Smith, C., Pillai, K. C., & Folsom, R. (1965). Determination of rubidium in seawater. *Limnology and Oceanography*, 10(2), 226–232.
- Smith, T. M., Smith, T. M., Martin, L. B., & Leakey, M. G. (2003). Enamel Thickness , Microstructure

- and Development in *Afropithecus turkanensis* Enamel thickness , microstructure and development in *Afropithecus turkanensis*. *Journal of Human Evolution*, *44*, 283–306. [https://doi.org/10.1016/S0047-2484\(03\)00006-X](https://doi.org/10.1016/S0047-2484(03)00006-X)
- Solís Pichardo, G., Schaaf, P., Treviño Hernández, T., Lailson, B., Manzanilla, L. R., & Horn, P. (2017). Migrants in Teopancazco: In L. R. Manzanilla (Ed.), *Multiethnicity and Migration at Teopancazco* (pp. 143–163). University Press of Florida. <https://doi.org/10.2307/j.ctvx0749k.12>
- Stantis, C., Kharobi, A., Maaranen, N., Nowell, G. M., Bietak, M., Prell, S., & Schutkowski, H. (2020). Who were the Hyksos? Challenging traditional narratives using strontium isotope ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) analysis of human remains from ancient Egypt. *PLoS ONE*, *15*(7), 1–14. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0235414>
- Thornton, E. K. (2011). Reconstructing ancient Maya animal trade through strontium isotope ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) analysis. *Journal of Archaeological Science*, *38*(12), 3254–3263. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2011.06.035>
- Torres-Alvarado, I. S., Lenhardt, N., Arce, J. L., & Hinderer, M. (2016). Geochemical and isotopic composition of volcanic rocks of the heterogeneous Miocene (~23-19 Ma) Tepoztlán Formation, early Transmexican Volcanic Belt, Mexico. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, *316*, 72–84. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2016.02.015>
- van der Paauw, C. G., Maarse, H., Griepink, B., & Maier, E. A. (1993). Development of pork fat reference material for OCPs' BCR-CRM 430 - Part II. Certification. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, *345*(8–9), 564–566. <https://doi.org/10.1007/BF00325799>
- Vennemann, T. W., Hegner, E., Cliff, G., & Benz, G. W. (2001). Isotopic composition of recent shark teeth as a proxy for environmental conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *65*(10), 1583–1599. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00629-3](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00629-3)
- Verma, S. P. (1984). Sr and Nd isotopic evidence for petrogenesis of mid-tertiary felsic volcanism in the mineral district of Zacatecas, Zac. (Sierra Madre Occidental), Mexico. *Chemical Geology*, *46*(1), 37–53. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(84\)90164-5](https://doi.org/10.1016/0009-2541(84)90164-5)
- Verma, S. P., & Armienta-H, M. A. (1985).  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , alkali and alkaline earth element geochemistry of Chichinautzin Sierra, Mexico. *Geofísica Internacional*, *24*(4), 665–678.
- Verma, S. P., Carrasco-N'úñez, G., & Milán, M. (1991). Geology and geochemistry of Amealco Caldera, Qro., Mexico. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, *47*(1–2), 105–127. [https://doi.org/10.1016/0377-0273\(91\)90104-8](https://doi.org/10.1016/0377-0273(91)90104-8)
- Verma, S. P., & Carrasco-Núñez, G. (2003). Reappraisal of the geology and geochemistry of volcán zamorano, central Mexico: Implications for discriminating the sierra madre occidental and Mexican Volcanic belt provinces. *International Geology Review*, *45*(8), 724–752. <https://doi.org/10.2747/0020-6814.45.8.724>
- Verma, S. P., & Luhr, J. F. (1993). Sr-Nd-Pb isotope and trace element geochemistry of calc-alkaline andesites from Volcán Colima, Mexico. *Geofísica Internacional*, *32*(4), 617–631.
- Verma, S. P., & Luhr, J. F. (2010). Sr, Nd, and Pb isotopic evidence for the origin and evolution of the Cántaro-Colima volcanic chain, Western Mexican Volcanic Belt. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, *197*(1–4), 33–51. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2010.08.019>
- Vroon, P. Z., van der Wagt, B., Koornneef, J. M., & Davies, G. R. (2008). Problems in obtaining precise and accurate Sr isotope analysis from geological materials using laser ablation MC-ICPMS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, *390*(2), 465–476. <https://doi.org/10.1007/s00216-007-1742-9>

- Waight, T., Baker, J., & Willigers, B. (2002). Rb isotope dilution analyses by MC-ICPMS using Zr to correct for mass fractionation: Towards improved Rb-Sr geochronology? *Chemical Geology*, 186(1–2), 99–116. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(01\)00420-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(01)00420-X)
- Wang, X., Tang, Z., & Dong, X. (2018). Distribution of strontium isotopes in river waters across the tarim basin: A map for migration studies. *Journal of the Geological Society*, 175(6), 967–973. <https://doi.org/10.1144/jgs2018-074>
- Wathen, C. A., Isaksson, S., & Lidén, K. (2022). On the road again—a review of pretreatment methods for the decontamination of skeletal materials for strontium isotopic and concentration analysis. *Archaeological and Anthropological Sciences*, 14(3). <https://doi.org/10.1007/s12520-022-01517-2>
- Weber, M., Lugli, F., Jochum, K. P., Cipriani, A., & Scholz, D. (2017). Calcium Carbonate and Phosphate Reference Materials for Monitoring Bulk and Microanalytical Determination of Sr Isotopes. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 42(1), 77–89. <https://doi.org/10.1111/ggr.12191>
- Weeden, S. L. (2020). *Epiclassic Mobility and Diet at Chicoloapan Viejo, Valley of Mexico*.
- Wen, T., Pinti, D. L., Castro, M. C., López-Hernández, A., Hall, C. M., Shouakar-Stash, O., & Sandoval-Medina, F. (2018). A noble gas and <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr study in fluids of the Los Azufres geothermal field, Mexico – Assessing impact of exploitation and constraining heat sources. *Chemical Geology*, 483(February), 426–441. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.03.010>
- Willmes, M., Kinsley, L., Moncel, M. H., Armstrong, R. A., Aubert, M., Eggins, S., & Grün, R. (2016). Improvement of laser ablation in situ micro-analysis to identify diagenetic alteration and measure strontium isotope ratios in fossil human teeth. *Journal of Archaeological Science*, 70, 102–116. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2016.04.017>
- Willmes, M., McMorrow, L., Kinsley, L., Armstrong, R., Aubert, M., Eggins, S., Falguères, C., Maureille, B., Moffat, I., & Grün, R. (2014). The IRHUM (Isotopic Reconstruction of Human Migration) database - Bioavailable strontium isotope ratios for geochemical fingerprinting in France. *Earth System Science Data*, 6(1), 117–122. <https://doi.org/10.5194/essd-6-117-2014>
- Wood, B. J., Smythe, D. J., & Harrison, T. (2019). The condensation temperatures of the elements: A reappraisal. *American Mineralogist*, 104(6), 844–856. <https://doi.org/10.2138/am-2019-6852CCBY>
- Woodhead, J., Swearer, S., Hergt, J., & Maas, R. (2005). In situ Sr-isotope analysis of carbonates by LA-MC-ICP-MS: Interference corrections, high spatial resolution and an example from otolith studies. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 20(1), 22–27. <https://doi.org/10.1039/b412730g>
- Wooller, M. J., Bataille, C., Druckenmiller, P., & Erickson, G. M. (2021). Lifetime mobility of an Arctic woolly mammoth. *Science*, 373, 806–808.
- Yaroshevsky, A. A. (2006). Abundances of chemical elements in the Earth's crust. *Geochemistry International*, 44(1), 48–55. <https://doi.org/10.1134/S001670290601006X>
- Yim, S. G., Jung, M. J., Jeong, Y. J., Kim, Y., & Cheong, A. C. (2021). Mass fractionation of Rb and Sr isotopes during laser ablation-multicollector-ICPMS: in situ observation and correction. *Journal of Analytical Science and Technology*, 12(1). <https://doi.org/10.1186/s40543-021-00263-9>
- Zhang, L., Ren, Z. Y., Wu, Y. D., & Li, N. (2018). Strontium isotope measurement of basaltic glasses by laser ablation multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry based on a linear relationship between analytical bias and Rb/Sr ratios. *Rapid*

*Communications in Mass Spectrometry*, 32(2), 105–112. <https://doi.org/10.1002/rcm.8011>

Zhang, S., He, M., Yin, Z., Zhu, E., Hang, W., & Huang, B. (2016). Elemental fractionation and matrix effects in laser sampling based spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 31(2), 358–382. <https://doi.org/10.1039/c5ja00273g>

## Apéndice A: Algoritmo para el cálculo de Rb/Sr en el ERD Trace elements de Iolite v3

Nota: Se muestra a partir de la línea 208 de la configuración original del ERD Trace Elements; en negritas se señaló el inicio y final del algoritmo creado

```
SetProgress(100,"Finished DRS") //Update progress for each channel
Break
Endif
String IntegShortName=Stringfromlist(Indx,ListOfUnknowns)[2,inf]
LimitsOfDetection(IntegShortName, IndexContentInSample, LODmethod)
Indx += 1
While(Indx<itemsinlist(ListOfUnknowns))
ENDIF
****INICIA ALGORITMO
//SIN CORRECCIÓN de Mass bias
Wave Rb_ppm_m85 = $ioliteDFpath("CurrentDRS","Rb_ppm_m85")
Wave Sr_ppm_m88 = $ioliteDFpath("CurrentDRS","Sr_ppm_m88")
IF(WaveExists(Rb_ppm_m85) yy WaveExists(Sr_ppm_m88))
  Wave Rb_Sr= $MakeloliteWave("CurrentDRS","Rb_Sr", N = NoOfPoints)
  Rb_Sr = (87.62/85.4678)*(Rb_ppm_m85 / Sr_ppm_m88) //conversión a mol/mol
  If(WhichListItem("Rb_Sr", ListOfOutputChannels) < 0)
    ListOfOutputChannels += "Rb_Sr;"
  EndIf
ENDIF
// CORREGIDO para MB
Wave Rb_ppm_m85 = $ioliteDFpath("CurrentDRS","Rb_ppm_m85")
Wave Sr_ppm_m88 = $ioliteDFpath("CurrentDRS","Sr_ppm_m88")
IF(WaveExists(Rb_ppm_m85) yy WaveExists(Sr_ppm_m88))
  Wave Rb_Sr_MBcorr= $MakeloliteWave("CurrentDRS","Rb_Sr_MBcorr", N = NoOfPoints)
  Rb_Sr_MBcorr = (87.62/85.4678)*(Rb_ppm_m85 / Sr_ppm_m88)/1.656716418
  If(WhichListItem("Rb_Sr_MBcorr", ListOfOutputChannels) < 0)
    ListOfOutputChannels += "Rb_Sr_MBcorr;"
  EndIf
ENDIF
****TERMINA ALGORITMO
SetProgress(100,"Finished DRS") //Update progress for each channel
end //****End of DRS function. Write any required external sub-routines below this point****
```

Apéndice B: Análisis LA-Q-ICP-MS de Rb, Sr y Rb/Sr en material dental reciente (C-VER, E-TQS y B-TQS)

Tabla B1. Concentraciones de Rb, Sr y U, y proporción molar Rb/Sr obtenida por LA-Q-ICP-MS en las bioapatitas de animales actuales

| Ejemplar | Muestra | n     | Rb (ppm) | 2SE   | Sr (ppm) | 2SE      | Rb/Sr    | 2SE      | U (ppm) | 2SE    |
|----------|---------|-------|----------|-------|----------|----------|----------|----------|---------|--------|
| C-VER    | C1_1    | 660   | 0.589    | 0.019 | 1448     | 11       | 0.000253 | 0.000008 | 0.0359  | 0.0018 |
|          | C1_2    | 1107  | 0.740    | 0.019 | 1502     | 8        | 0.000304 | 0.000008 | 0.0525  | 0.0032 |
|          | C1_4    | 625   | 0.628    | 0.024 | 1453     | 10       | 0.000270 | 0.000011 | 0.0428  | 0.0022 |
|          | C1_5    | 1926  | 0.799    | 0.017 | 1531     | 7        | 0.000322 | 0.000007 | 0.0312  | 0.0011 |
|          | C1_6    | 1909  | 0.786    | 0.021 | 1520     | 7        | 0.000320 | 0.000008 | 0.0371  | 0.0016 |
|          | C1_7    | 2690  | 0.989    | 0.063 | 1372     | 5        | 0.000451 | 0.000029 | 0.1387  | 0.0096 |
|          | C1_8    | 1869  | 0.776    | 0.022 | 1422     | 6        | 0.000339 | 0.000010 | 0.0582  | 0.0026 |
|          | Prom.   | 1541  | 0.758    | 0.117 | 1464     | 51       | 0.000301 | 0.000030 | 0.0566  | 0.0335 |
|          | C2_1    | 579   | 0.566    | 0.027 | 1423     | 10       | 0.000247 | 0.000012 | 0.0559  | 0.0032 |
|          | C2_2    | 709   | 0.742    | 0.031 | 1489     | 10       | 0.000309 | 0.000013 | 0.0505  | 0.0028 |
|          | C2_3    | 1603  | 0.935    | 0.028 | 1550     | 8        | 0.000372 | 0.000011 | 0.0422  | 0.0019 |
|          | Prom.   | 964   | 0.748    | 0.261 | 1487     | 90       | 0.000309 | 0.000088 | 0.0495  | 0.0098 |
|          | C3_2    | 1438  | 0.778    | 0.023 | 1404     | 6        | 0.000344 | 0.000010 | 0.0588  | 0.0024 |
|          | C3_3    | 1264  | 0.974    | 0.030 | 1598     | 8        | 0.000378 | 0.000012 | 0.0652  | 0.0038 |
|          | Prom.   | 1351  | 0.876    | 0.277 | 1501     | 275      | 0.000361 | 0.000048 | 0.0620  | 0.0091 |
|          | C4_1    | 1694  | 1.084    | 0.030 | 1539     | 7        | 0.000436 | 0.000012 | 0.0668  | 0.0039 |
|          | C4_2    | 1250  | 1.171    | 0.037 | 1653     | 9        | 0.000441 | 0.000014 | 0.0540  | 0.0030 |
|          | C4_3    | 523   | 1.109    | 0.056 | 1604     | 13       | 0.000431 | 0.000022 | 0.0544  | 0.0043 |
|          | Prom.   | 1156  | 1.121    | 0.063 | 1599     | 81       | 0.000436 | 0.000007 | 0.0584  | 0.0103 |
|          | C5_1    | 2149  | 1.006    | 0.032 | 1670     | 7        | 0.000374 | 0.000012 | 0.0900  | 0.0076 |
|          | C5_2    | 1047  | 0.860    | 0.038 | 1795     | 11       | 0.000296 | 0.000013 | 0.0560  | 0.0034 |
|          | C5_3    | 1289  | 1.085    | 0.040 | 1739     | 10       | 0.000392 | 0.000015 | 0.0661  | 0.0036 |
|          | Prom.   | 1495  | 0.984    | 0.161 | 1735     | 89       | 0.000354 | 0.000072 | 0.0707  | 0.0247 |
| Total    | 1334    | 0.869 | 0.070    | 1535  | 52       | 0.000349 | 0.000024 | 0.0583   | 0.0106  |        |
| E-TQS    | Ep4     | 800   | 0.201    | 0.008 | 713.3    | 3.9      | 0.000178 | 0.000007 | 0.140   | 0.006  |
|          | Em2     | 648   | 0.223    | 0.009 | 511.8    | 3        | 0.000271 | 0.000011 | 0.109   | 0.006  |
|          | Ei2     | 109   | 0.161    | 0.020 | 588      | 10       | 0.000174 | 0.000022 | 0.161   | 0.017  |
|          | Prom.   | 3     | 0.195    | 0.020 | 590      | 110      | 0.000203 | 0.000048 | 0.125   | 0.020  |

Continúa Tabla B1

| Ejemplar     | Muestra | n   | Rb<br>(ppm) | 2SE   | Sr<br>(ppm) | 2SE | Rb/Sr    | 2SE      | U<br>(ppm) | 2SE   |
|--------------|---------|-----|-------------|-------|-------------|-----|----------|----------|------------|-------|
| <b>B-TQS</b> | Bm1_1   | 739 | 0.156       | 0.008 | 616.2       | 2.1 | 0.000157 | 0.000008 | 0.185      | 0.006 |
|              | Bm2_1   | 125 | 0.155       | 0.016 | 589         | 15  | 0.000158 | 0.000016 | 0.170      | 0.015 |
|              | Bm2_2   | 196 | 0.159       | 0.015 | 612         | 13  | 0.000166 | 0.000016 | 0.185      | 0.013 |
|              | BM3_1   | 733 | 0.139       | 0.007 | 517.5       | 1.7 | 0.000166 | 0.000008 | 0.161      | 0.006 |
|              | Prom.   | 4   | 0.149       | 0.009 | 556         | 48  | 0.000161 | 0.000004 | 0.175      | 0.014 |
|              | BM3_1   | 657 | 0.297       | 0.010 | 570.9       | 3.1 | 0.000322 | 0.000010 | 0.185      | 0.006 |
|              | BM2_1   | 769 | 0.195       | 0.007 | 598.1       | 2.5 | 0.000201 | 0.000007 | 0.230      | 0.006 |
|              | BM3_1   | 750 | 0.888       | 0.023 | 554         | 2.1 | 0.000990 | 0.000025 | 0.197      | 0.007 |
|              | Prom.   | 3   | 0.27        | 0.18  | 572         | 22  | 0.000280 | 0.000200 | 0.204      | 0.033 |

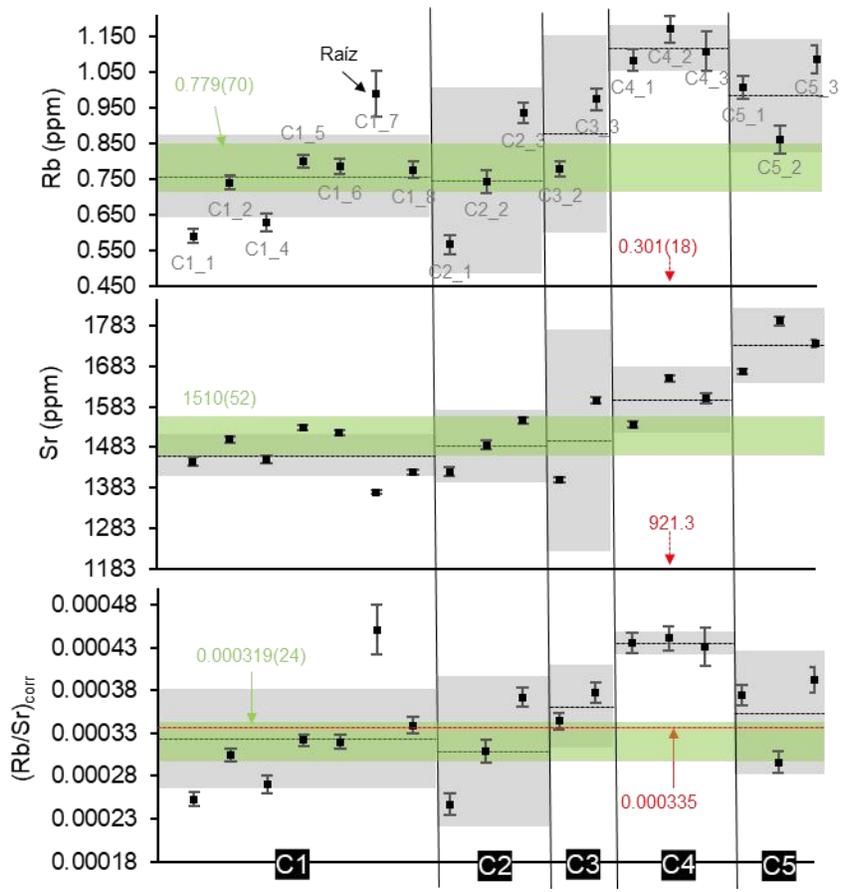
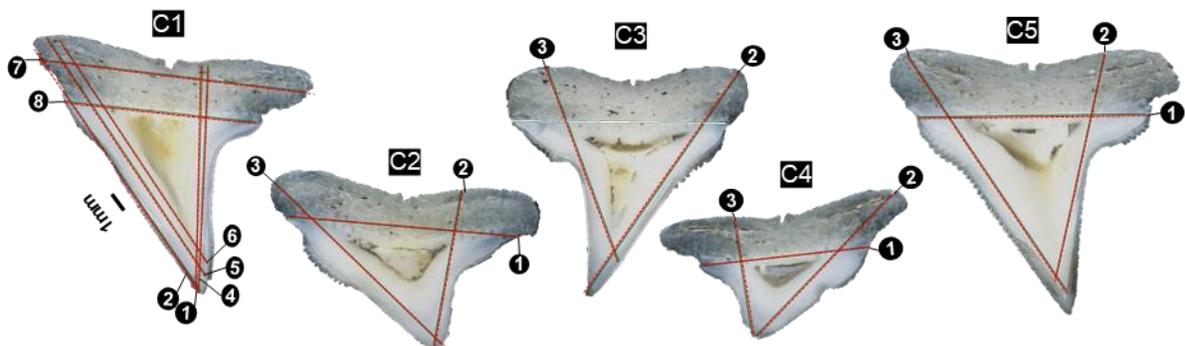


Figura B1 Concentraciones (barras de error 2SE) de Rb y Sr, y  $(Rb/Sr)_{corr}$  en dentina de C-VER (tiburón) obtenidas por LA-Q-ICP-MS. Se incluyen: el promedio (líneas negras punteadas)  $\pm 2SE$  (polígono gris) dentro de cada muestra (C1 a C5), el promedio  $\pm 2SE$  de todas las muestras (polígono verde) y el valor obtenido por TIMS (rojo); nótese que en el caso de Rb y Sr el valor TIMS queda fuera de la gráfica

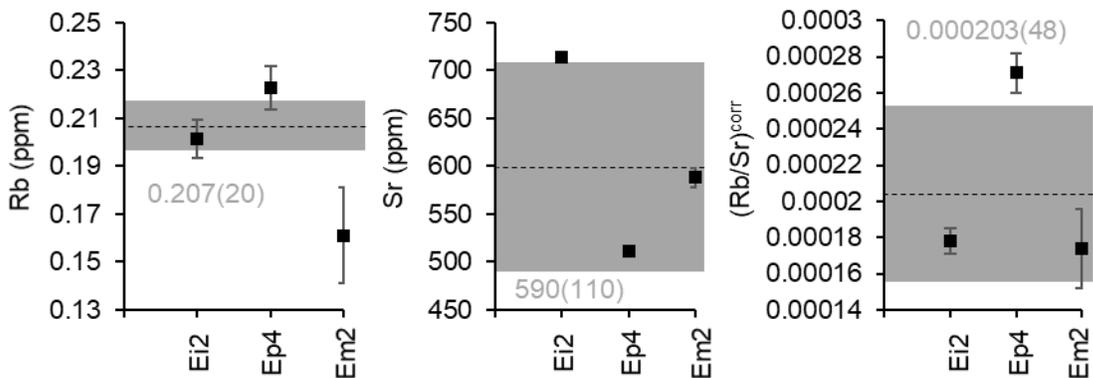


Figura B2. Concentración de Rb (izquierda) y Sr (centro) [en ppm] y proporción molar  $(Rb/Sr)^{corr}$  (derecha) en esmalte en diferentes piezas dentales de asno; en cada gráfica está señalado el promedio (línea negra punteada)  $\pm 2SE$  (barra y texto grises)

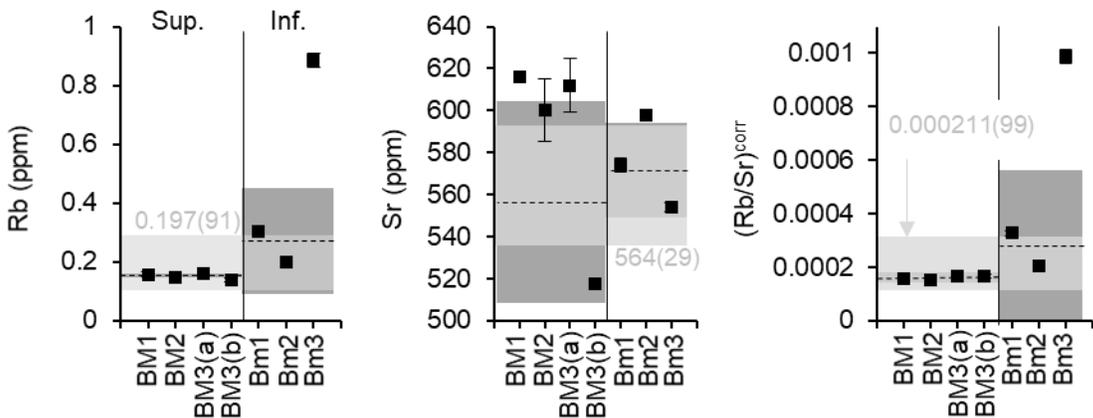


Figura B3. Gráficas de la concentración de Rb (izquierda) y Sr (centro) [en ppm], y de  $(Rb/Sr)^{corr}$  (derecha) en esmalte de diferentes molares de una vaca (muestras BM1,2 y 3; y Bm1, 2 y 3); las muestras BM3(a) y BM3(b) pertenecen a diferentes secciones del mismo molar. Están comparadas las piezas correspondientes a la mandíbula superior (Sup.) e inferior (Inf.); están ilustrados el promedio dentro de cada mandíbula (línea negra punteada)  $\pm 2SE$  (barra gris oscuro), además se incluyó el promedio  $\pm 2SE$  entre todos los molares (barra gris claro).

Apéndice C: Análisis isotópicos del material dental reciente (C-VER, E-TQS, B-TQS y B-COL)

Tabla C1.  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  analizada por solución en bioapatita de animales recientes

| Ejemplar              | Muestra               | Análisis               | $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ | 2SE      | n        | Peso muestra (g) |
|-----------------------|-----------------------|------------------------|---------------------------------|----------|----------|------------------|
| C-VER                 | C3-1a                 | TIMS <sup>c</sup>      | 0.709177                        | 0.000010 | 78       | 0.01377          |
|                       | C3-1b                 |                        | 0.709174                        | 0.000004 | 97       | 0.01377          |
|                       | C3-2a                 |                        | 0.709167                        | 0.000004 | 98       | 0.01563          |
|                       | C3-2b                 |                        | 0.709167                        | 0.000005 | 95       | 0.01563          |
|                       | C3-3a                 |                        | 0.709164                        | 0.000007 | 94       | 0.00217          |
|                       | Promedio              |                        | 0.709170                        | 0.000005 | 5        |                  |
|                       | C6                    | MC-ICP-MS <sup>d</sup> | 0.709172                        | 0.000004 | 80       |                  |
|                       | C7                    |                        | 0.709172                        | 0.000003 | 80       |                  |
|                       | C8                    |                        | 0.709174                        | 0.000003 | 80       |                  |
|                       | C9                    |                        | 0.709162                        | 0.000003 | 80       |                  |
| Promedio <sup>a</sup> |                       | 0.709173               | 0.000002                        | 3        |          |                  |
| E-TQS                 | Ei2Ds-1               | MC-ICP-MS              | 0.704934                        | 0.000003 | 80       |                  |
|                       | Ei2Ds-2               |                        | 0.704852                        | 0.000003 | 80       |                  |
|                       | Ei2Ds-3               |                        | 0.704843                        | 0.000003 | 80       |                  |
|                       | Ei2Ds-4               |                        | 0.704851                        | 0.000003 | 80       |                  |
|                       | Ei2Ds-5               |                        | 0.704835                        | 0.000002 | 80       |                  |
|                       | Promedio <sup>b</sup> |                        | 0.704845                        | 0.000009 | 4        |                  |
| B-TQS                 | Bm3s-1                | MC-ICP-MS              | 0.704609                        | 0.000006 | 80       |                  |
|                       | Bm3s-2                |                        | 0.704620                        | 0.000006 | 80       |                  |
|                       | Bm3s-3                |                        | 0.704614                        | 0.000006 | 80       |                  |
|                       | Bm3s-4                |                        | 0.704606                        | 0.000008 | 80       |                  |
|                       | Bm3s-5                |                        | 0.704610                        | 0.000006 | 80       |                  |
|                       | Promedio              |                        | 0.704612                        | 0.000005 | 5        |                  |
| B-COL                 | BMs-1                 | TIMS                   | 0.704017                        | 0.000005 | 97       | 0.08982          |
|                       | BMs-1a                |                        | 0.704008                        | 0.000005 | 96       | 0.08982          |
|                       | BMs-2                 |                        | 0.704048                        | 0.000005 | 97       | 0.09295          |
|                       | BMs-3                 |                        | 0.704022                        | 0.000007 | 47       | 0.01946          |
|                       | BMs-3a                |                        | 0.704010                        | 0.000005 | 97       | 0.01946          |
|                       | BMs-4a                |                        | 0.703998                        | 0.000006 | 94       | 0.02616          |
|                       | Promedio              |                        |                                 | 0.704014 | 0.000008 | 6                |

<sup>a,b</sup> Los promedios se calcularon sin considerar los valores atípicos (fuera de 2SE), los cuales se señalaron con amarillo

<sup>c</sup> Para los análisis TIMS el estándar NBS 987 dio un promedio  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de  $0.71026 \pm 0.000003$  (2SD,  $n = 2$ ), con precisiones internas (2SE) de  $0.000004$  ( $n = 95$ ). El fraccionamiento másico instrumentalmente inducido se corrigió a  $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0.1194$ . Los análisis se hicieron de acuerdo con lo reportado por Pindell *et al.*, (2020)

<sup>d</sup> Para los análisis MC-ICP-MS el estándar NBS 987 dio un promedio de  $0.710338 \pm 0.000007$  (2SD,  $n = 5$ ). Los valores  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  corregidos de interferencias se normalizaron exponencialmente para corregir el fraccionamiento másico a  $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0.1194$  y corregidos a una proporción estándar NBS 987  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.710230$ , de acuerdo con lo reportado por Gómez-Tuena *et al.* (2014)

Apéndice D: Evaluación de parámetros instrumentales en dentina de tiburón

Tabla D1. Análisis isotópico de Sr por LA-MC-ICP-MS en dentina de tiburón (muestra C2, ejemplar C-VER) se incluyen distintos valores de interés en esta Tesis

| Flujo de nitrógeno         |     |                                    |          |  |                                    |          |  |                      |          |                                 |                         |      |                                 |  |                     |       |
|----------------------------|-----|------------------------------------|----------|--|------------------------------------|----------|--|----------------------|----------|---------------------------------|-------------------------|------|---------------------------------|--|---------------------|-------|
| N <sub>2</sub><br>(ml/min) | n   | <sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr | 2SE      | $\Delta^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$<br>(ppm) | <sup>85</sup> Rb/ <sup>88</sup> Sr | 2SE      | $\Delta^{85}\text{Rb}/^{88}\text{Sr}$<br>(ppm) | <sup>85</sup> Rb (V) | 2SE      | Sens <sub>85Rb</sub><br>(V/ppm) | <sup>88</sup> Sr<br>(V) | 2SE  | Sens <sub>88Sr</sub><br>(V/ppm) | $\Delta(\text{Sens})_{\text{Rb-Sr}}$<br>(V/ppm)*1E <sup>-6</sup> | $\beta_{\text{Sr}}$ | 2SE   |
| 4                          | 139 | 0.709072                           | 0.000207 | - 98   | 0.000291                           | 0.000007 | - 4  | 0.000684             | 0.000018 | 0.00315                         | 2.35                    | 0.01 | 0.00308                         | 62   | 1.84                | 0.013 |
| 5                          | 130 | 0.709124                           | 0.000207 | - 46   | 0.000289                           | 0.000006 | - 6  | 0.000772             | 0.000015 | 0.00355                         | 2.67                    | 0.01 | 0.00351                         | 42   | 1.72                | 0.012 |
| 6                          | 111 | 0.709396                           | 0.000208 | 226  | 0.000286                           | 0.000008 | - 9  | 0.000775             | 0.000026 | 0.00357                         | 2.70                    | 0.02 | 0.00355                         | 21   | 1.76                | 0.013 |
| 7                          | 167 | 0.709291                           | 0.000203 | 121  | 0.000216                           | 0.000005 | - 79   | 0.000517             | 0.000014 | 0.00238                         | 2.39                    | 0.02 | 0.00314                         | 759  | 1.81                | 0.012 |
| Prom.                      | 4   | 0.709221                           | 0.000173 | 51   | 0.000271                           | 0.000042 | - 24   | 0.000687             | 0.000140 | 0.00316                         | 2.53                    | 0.21 | 0.00332                         | 221  | 1.78                | 0.060 |
| Potencia del plasma        |     |                                    |          |  |                                    |          |  |                      |          |                                 |                         |      |                                 |  |                     |       |
| RF (W)                     | n   | <sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr | 2SE      | $\Delta^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$<br>(ppm) | <sup>85</sup> Rb/ <sup>88</sup> Sr | 2SE      | $\Delta^{85}\text{Rb}/^{88}\text{Sr}$<br>(ppm) | <sup>85</sup> Rb (V) | 2SE      | Sens <sub>85Rb</sub><br>(V/ppm) | <sup>88</sup> Sr<br>(V) | 2SE  | Sens <sub>88Sr</sub><br>(V/ppm) | $\Delta(\text{Sens})_{\text{Rb-Sr}}$<br>(V/ppm)*1E <sup>-6</sup> | $\beta_{\text{Sr}}$ | 2SE   |
| 950                        | 160 | 0.709286                           | 0.000208 | 116  | 0.000260                           | 0.000006 | - 35   | 0.000653             | 0.000016 | 0.00301                         | 2.52                    | 0.01 | 0.00331                         | 301  | 1.85                | 0.01  |
| 1000                       | 137 | 0.709392                           | 0.000182 | 222  | 0.000303                           | 0.000006 | 8  | 0.000850             | 0.000017 | 0.00391                         | 2.80                    | 0.01 | 0.00368                         | 228  | 1.78                | 0.011 |
| 1050                       | 107 | 0.709135                           | 0.000208 | - 35   | 0.000334                           | 0.000008 | 39   | 0.000923             | 0.000021 | 0.00425                         | 2.76                    | 0.00 | 0.00363                         | 618  | 1.75                | 0.013 |
| 1100                       | 172 | 0.709156                           | 0.000177 | - 14   | 0.000371                           | 0.000007 | 76   | 0.000920             | 0.000018 | 0.00424                         | 2.48                    | 0.01 | 0.00326                         | 975  | 1.73                | 0.012 |
| Prom.                      | 4   | 0.709242                           | 0.000139 | 72   | 0.000317                           | 0.000054 | 22   | 0.000837             | 0.000146 | 0.00385                         | 2.64                    | 0.19 | 0.003471                        | 530  | 1.78                | 0.059 |

Continúa Tabla D1

| Posición z de la antorcha |     |                                    |          |   |                                    |          |   |                      |          |                              |                      |      |                              |   |                     |       |
|---------------------------|-----|------------------------------------|----------|---|------------------------------------|----------|---|----------------------|----------|------------------------------|----------------------|------|------------------------------|---|---------------------|-------|
| Pos. z (mm)               | n   | <sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr | 2SE      | $\Delta^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (ppm) | <sup>85</sup> Rb/ <sup>88</sup> Sr | 2SE      | $\Delta^{85}\text{Rb}/^{88}\text{Sr}$ (ppm) | <sup>85</sup> Rb (V) | 2SE      | Sens <sub>85Rb</sub> (V/ppm) | <sup>88</sup> Sr (V) | 2SE  | Sens <sub>88Sr</sub> (V/ppm) | $\Delta(\text{Sens})_{\text{Rb-Sr}}$ (V/ppm)*1E <sup>-6</sup> | $\beta_{\text{Sr}}$ | 2SE   |
| -3.1                      | 52  | 0.709769                           | 0.000510 | 599   | 0.000426                           | 0.00002  | 131   | 0.000968             | 0.000064 | 0.00446                      | 2.29                 | 0.14 | 0.00301                      | 1449  | 1.74                | 0.02  |
| -3.04                     | 55  | 0.709415                           | 0.000297 | 245   | 0.000414                           | 0.00001  | 119   | 0.001037             | 0.000021 | 0.00477                      | 2.50                 | 0.01 | 0.00329                      | 1482  | 1.74                | 0.019 |
| -2.99                     | 54  | 0.709242                           | 0.000299 | 72  | 0.000428                           | 0.00001  | 133   | 0.001085             | 0.000025 | 0.00499                      | 2.54                 | 0.01 | 0.00333                      | 1660  | 1.74                | 0.022 |
| -2.94                     | 105 | 0.709177                           | 0.000212 | 7   | 0.000416                           | 0.00001  | 121   | 0.001020             | 0.000019 | 0.00469                      | 2.45                 | 0.01 | 0.00322                      | 1475  | 1.74                | 0.015 |
| -2.89                     | 54  | 0.709036                           | 0.000340 | - 134                                       | 0.000451                           | 0.00001  | 156   | 0.001111             | 0.000032 | 0.00511                      | 2.46                 | 0.01 | 0.00324                      | 1879  | 1.75                | 0.021 |
| -2.84                     | 44  | 0.709434                           | 0.000412 | 264   | 0.000423                           | 0.00001  | 128   | 0.001042             | 0.000033 | 0.00480                      | 2.46                 | 0.01 | 0.00324                      | 1562  | 1.72                | 0.019 |
| -2.79                     | 135 | 0.709170                           | 0.000202 | - 0   | 0.000396                           | 0.00001  | 101   | 0.000960             | 0.000024 | 0.00442                      | 2.43                 | 0.01 | 0.00319                      | 1232  | 1.74                | 0.013 |
| -2.74                     | 37  | 0.709094                           | 0.000405 | - 76  | 0.000434                           | 0.00002  | 139   | 0.001046             | 0.000040 | 0.00482                      | 2.41                 | 0.01 | 0.00317                      | 1645  | 1.71                | 0.021 |
| -2.69                     | 41  | 0.709268                           | 0.000420 | 98  | 0.000483                           | 0.00002  | 188   | 0.001143             | 0.000055 | 0.00526                      | 2.37                 | 0.01 | 0.00311                      | 2149  | 1.71                | 0.021 |
| -2.64                     | 135 | 0.709500                           | 0.000208 | 330   | 0.000374                           | 0.00001  | 79  | 0.000895             | 0.000016 | 0.00412                      | 2.40                 | 0.01 | 0.00315                      | 970   | 1.73                | 0.013 |
| -2.59                     | 46  | 0.709085                           | 0.000342 | - 85  | 0.000353                           | 0.00002  | 58  | 0.000848             | 0.000038 | 0.00390                      | 2.40                 | 0.01 | 0.00315                      | 749   | 1.71                | 0.023 |
| -2.54                     | 69  | 0.709306                           | 0.000331 | 136   | 0.000354                           | 0.00001  | 59  | 0.000850             | 0.000015 | 0.00391                      | 2.40                 | 0.00 | 0.00315                      | 761   | 1.72                | 0.018 |
| -2.49                     | 58  | 0.709196                           | 0.000352 | 26  | 0.000359                           | 0.00001  | 64  | 0.000888             | 0.000025 | 0.00409                      | 2.47                 | 0.02 | 0.00325                      | 838   | 1.72                | 0.02  |
| -2.44                     | 54  | 0.709258                           | 0.000363 | 88  | 0.000339                           | 0.00001  | 44  | 0.000841             | 0.000019 | 0.00387                      | 2.48                 | 0.01 | 0.00326                      | 608   | 1.73                | 0.017 |
| -2.39                     | 54  | 0.709546                           | 0.000364 | 376   | 0.000284                           | 0.00002  | - 11  | 0.000613             | 0.000064 | 0.00282                      | 2.07                 | 0.18 | 0.00272                      | 99  | 1.73                | 0.020 |
| Prom. <sup>a</sup>        | 13  | 0.709245                           | 0.000081 | 75  | 0.000402                           | 0.000025 | 107   | 0.000956             | 0.000062 | 0.00452                      | 2.44                 | 0.03 | 0.00321                      | 1309  | 1.73                | .007  |

<sup>a</sup> Promedio calculado sin considerar los datos subrayados con amarillo, los cuales estaban por fuera de 2SE

Apéndice E: Análisis LA-MC-ICP-MS de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en bioapatitas, validación de la metodología

| Muestra                           | n     | $\beta_{\text{Sr}}$ | 2SE     | $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{LA}}$ | 2SE      | $\Delta(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{TIMS}}$ | $\Delta(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{sol}}$ | $(^{85}\text{Rb}/^{88}\text{Sr})_{\text{LA}}$ | 2SE      |          |
|-----------------------------------|-------|---------------------|---------|---|----------|---|--|---|----------|----------|
| Mat. Ref. <sup>a</sup><br>(C-VER) | C2_1  | 34                  | 1.782   | 0.00839                                       | 0.709134 | 0.000027  | -36  | -39   | 0.000257 | 0.000038 |
|                                   | C1_1  | 34                  | 1.769   | 0.00369                                       | 0.709143 | 0.000033  | -27  | -30   | 0.000213 | 0.000015 |
|                                   | C2_3  | 32                  | 1.787   | 0.00496                                       | 0.709211 | 0.000030  | 41   | 38  | 0.000301 | 0.000027 |
|                                   | C1_2  | 30                  | 1.787   | 0.00182                                       | 0.709199 | 0.000025  | 29   | 26  | 0.000363 | 0.000010 |
|                                   | C2_4  | 30                  | 1.795   | 0.00420                                       | 0.709257 | 0.000029  | 87   | 84  | 0.000315 | 0.000025 |
|                                   | C1_3  | 30                  | 1.799   | 0.00163                                       | 0.709230 | 0.000030  | 60   | 57  | 0.000414 | 0.000008 |
|                                   | C2_5  | 33                  | 1.799   | 0.00286                                       | 0.709237 | 0.000027  | 67   | 64  | 0.000281 | 0.000021 |
|                                   | C1_4  | 30                  | 1.802   | 0.00157                                       | 0.709221 | 0.000032  | 51   | 48  | 0.000385 | 0.000013 |
|                                   | C2_6  | 29                  | 1.804   | 0.00342                                       | 0.709264 | 0.000024  | 94   | 91  | 0.000333 | 0.000006 |
|                                   | C4_1  | 56                  | 1.797   | 0.00190                                       | 0.709270 | 0.000022  | 100  | 97  | 0.000524 | 0.000007 |
|                                   | C2_7  | 29                  | 1.816   | 0.00178                                       | 0.709266 | 0.000028  | 96   | 93  | 0.000288 | 0.000014 |
|                                   | C4_2  | 43                  | 1.809   | 0.00178                                       | 0.709247 | 0.000025  | 77   | 74  | 0.000420 | 0.000014 |
|                                   | C2_8  | 30                  | 1.823   | 0.00282                                       | 0.709243 | 0.000025  | 73   | 70  | 0.000275 | 0.000019 |
|                                   | C5_1  | 80                  | 1.833   | 0.00200                                       | 0.709204 | 0.000021  | 34   | 31  | 0.000190 | 0.000026 |
|                                   | C5_2  | 100                 | 1.837   | 0.00203                                       | 0.709210 | 0.000018  | 40   | 37  | 0.000193 | 0.000020 |
|                                   | C2_10 | 28                  | 1.831   | 0.00188                                       | 0.709242 | 0.000031  | 72   | 69  | 0.000212 | 0.000011 |
|                                   | C1_8  | 29                  | 1.829   | 0.00266                                       | 0.709247 | 0.000034  | 77   | 74  | 0.000352 | 0.000006 |
| Prom.                             | 17    | 1.806               | 0.00992 | 0.709225                                      | 0.000020 | 55  | 52   | 0.000313                                      | 0.000045 |          |

| Muestra            | n        | $\beta_{Sr}$ | 2SE   | $(^{87}Sr/^{86}Sr)_{LA}$ | 2SE      | $\Delta(^{87}Sr/^{86}Sr)_{TIMS}$ | $\Delta(^{87}Sr/^{86}Sr)_{sol}$ | $(^{85}Rb/^{88}Sr)_{LA}$ | 2SE      |          |
|--------------------|----------|--------------|-------|--------------------------|----------|----------------------------------|---------------------------------|--------------------------|----------|----------|
| C-VER <sup>b</sup> | C2_2     | 29           | 1.764 | 0.00534                  | 0.709221 | 0.000029                         | 51                              | 48                       | 0.000278 | 0.000020 |
|                    | C1_5     | 31           | 1.814 | 0.00233                  | 0.709142 | 0.000036                         | -28                             | -31                      | 0.000395 | 0.000010 |
|                    | C1_6     | 27           | 1.819 | 0.00217                  | 0.709168 | 0.000036                         | -2                              | -5                       | 0.000375 | 0.000006 |
|                    | C1_7     | 31           | 1.827 | 0.00233                  | 0.709180 | 0.000038                         | 10                              | 7                        | 0.000368 | 0.000003 |
|                    | C2_9     | 28           | 1.837 | 0.00220                  | 0.709167 | 0.000023                         | -3                              | -6                       | 0.000240 | 0.000010 |
|                    | Prom.    | 5            | 1.812 | 0.02854                  | 0.709175 | 0.000029                         | 5                               | 2                        | 0.000331 | 0.000068 |
| E-TQS              | Ei3_1    | 70           | 1.763 | 0.00195                  | 0.704792 | 0.000044                         | NA                              | -53                      | 0.000694 | 0.000013 |
|                    | Ei2_1    | 82           | 1.771 | 0.00200                  | 0.704881 | 0.000045                         | NA                              | 36                       | 0.000528 | 0.000010 |
|                    | Em2_1    | 77           | 1.773 | 0.00221                  | 0.704870 | 0.000040                         | NA                              | 25                       | 0.000645 | 0.000011 |
|                    | Prom.    | 3            | 1.769 | 0.00751                  | 0.704848 | 0.000068                         | NA                              | 3                        | 0.000622 | 0.000121 |
| B-TQS              | Bm3_1    | 74           | 1.767 | 0.00286                  | 0.704680 | 0.000046                         | NA                              | 68                       | 0.000677 | 0.000029 |
|                    | Bm3_2    | 62           | 1.773 | 0.00255                  | 0.704683 | 0.000052                         | NA                              | 71                       | 0.000550 | 0.000020 |
|                    | Bm3_3    | 32           | 1.781 | 0.00364                  | 0.704636 | 0.000073                         | NA                              | 24                       | 0.000503 | 0.000021 |
|                    | Bm1_1    | 56           | 1.774 | 0.00244                  | 0.704674 | 0.000040                         | NA                              | 62                       | 0.000618 | 0.000049 |
|                    | Bm1_2    | 41           | 1.776 | 0.00432                  | 0.704673 | 0.000078                         | NA                              | 61                       | 0.000800 | 0.000039 |
|                    | Bm2_1    | 51           | 1.789 | 0.00260                  | 0.704655 | 0.000046                         | NA                              | 43                       | 0.000498 | 0.000019 |
|                    | Bm2_2    | 45           | 1.777 | 0.00311                  | 0.704703 | 0.000060                         | NA                              | 91                       | 0.000460 | 0.000027 |
|                    | Prom.    | 7            | 1.777 | 0.00570                  | 0.704672 | 0.000017                         | NA                              | 60                       | 0.000587 | 0.000098 |
| B-COL              | Bcol_1   | 91           | 1.788 | 0.00230                  | 0.704136 | 0.000043                         | 119                             | NA                       | 0.000795 | 0.000052 |
|                    | Bcol_2   | 63           | 1.787 | 0.00255                  | 0.704122 | 0.000060                         | 105                             | NA                       | 0.000762 | 0.000007 |
|                    | Bcol_3   | 94           | 1.797 | 0.00216                  | 0.704122 | 0.000044                         | 105                             | NA                       | 0.000637 | 0.000038 |
|                    | Bcol_a_1 | 84           | 1.792 | 0.00287                  | 0.704190 | 0.000059                         | 173                             | NA                       | 0.000636 | 0.000010 |
|                    | Prom.    | 4            | 1.791 | 0.00530                  | 0.704143 | 0.000037                         | 126                             | NA                       | 0.000708 | 0.000096 |

Apéndice F: Ilustración de molar de *Rhynchotherium edensis*

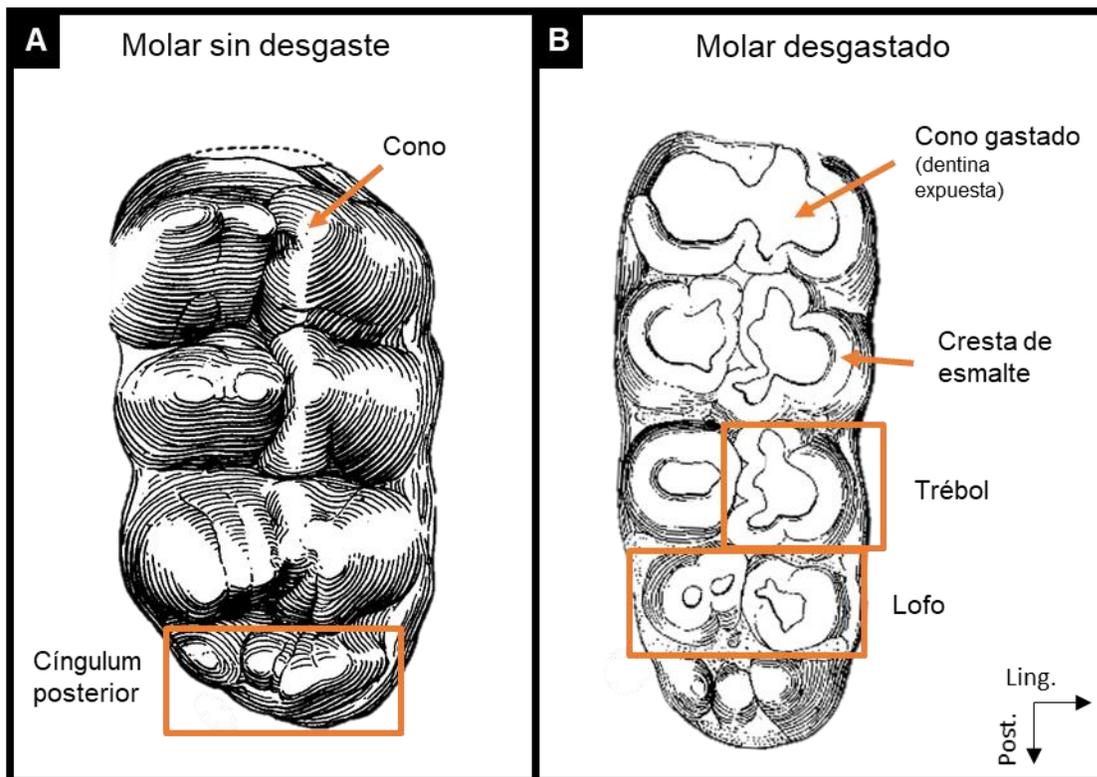
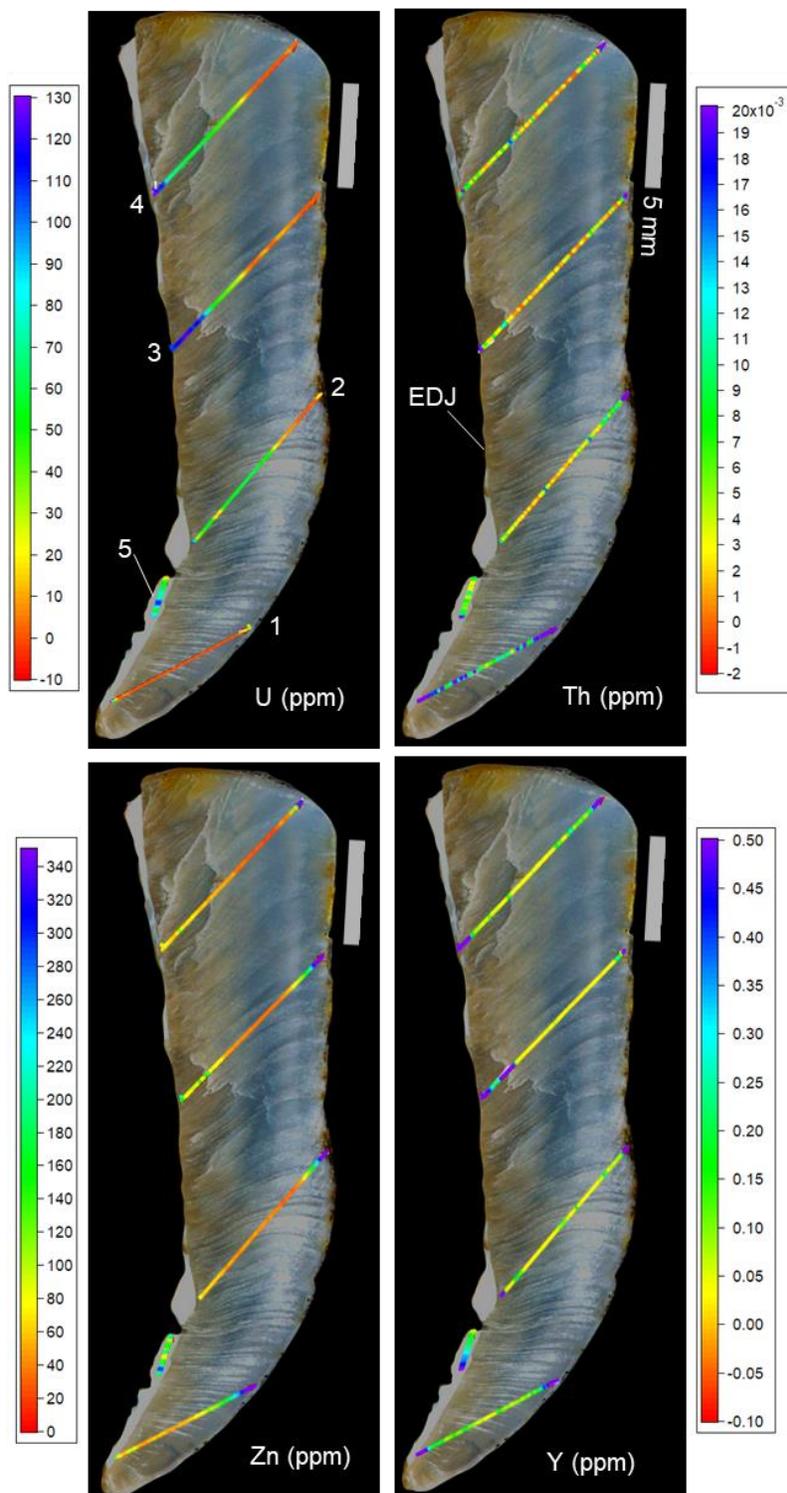


Figura G1. Vista oclusal; molar M<sup>3</sup> de *Rhynchotherium edensis*; se ilustra un molar sin desgaste (A) y uno con desgaste (B) que correspondería a un individuo más viejo. Ling. = superficie lingual; Post. = posterior (*i.e.*, de los incisivos hacia los molares). Nomenclatura de Lambert (2009); imagen modificada de Frick (1933)

Apéndice G: Análisis de marcadores de alteración diagenética (U, Th, Zn e Y) en muestras de gonfoterios



↑Figura I1. Distribución de U, Th, Zn e Y (en ppm) en transectos a lo largo del esmalte y dentina del molar  $m_2$  de un *Rhynchotherium* colectado en Baja California Sur, México (muestra BCS); con una edad de ~3.6 Ma. Los números blancos indican el número correspondiente a cada toma de muestra por el láser. Los análisis se hicieron por LA-Q-ICP-MS

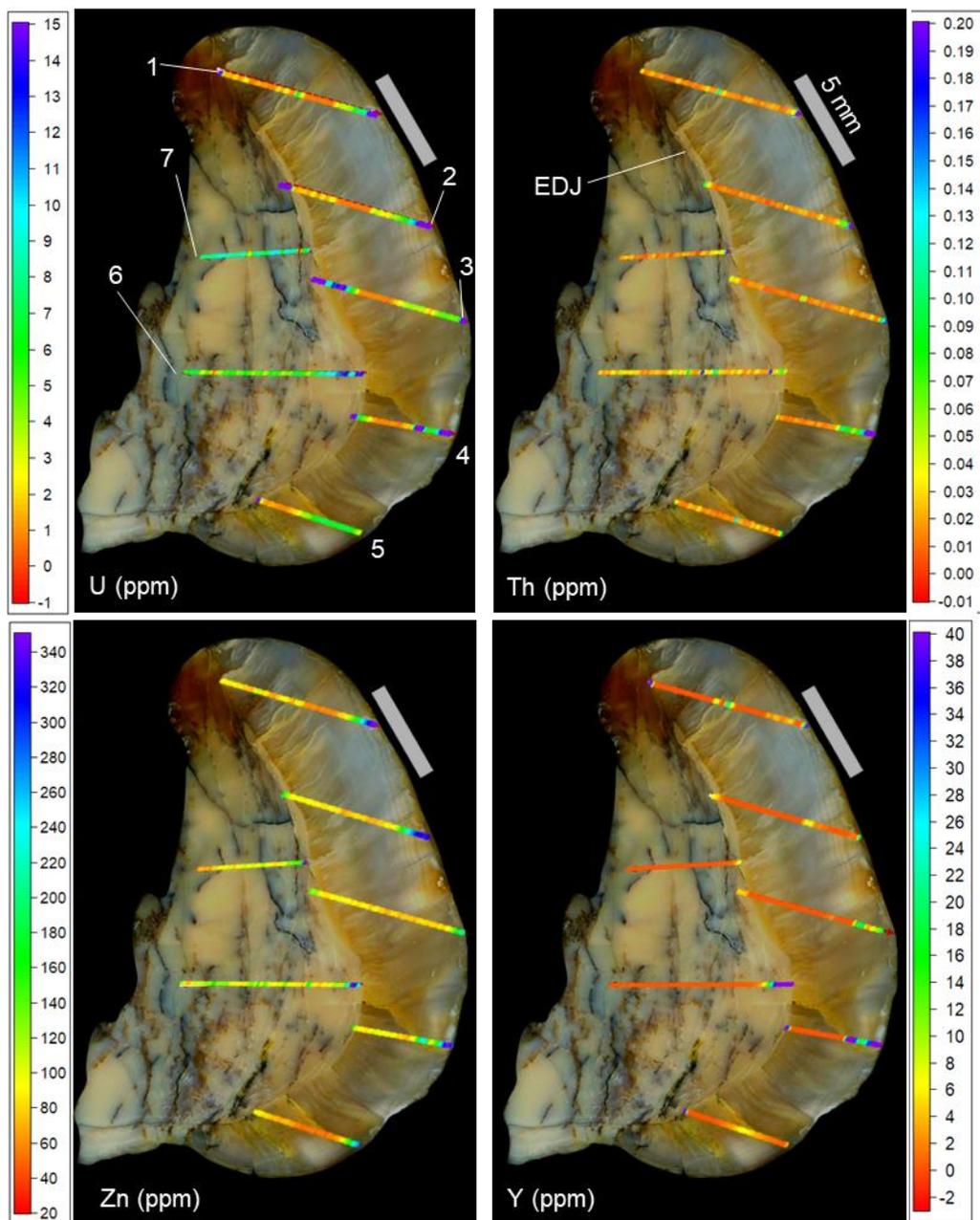


Figura I2. Distribución de U, Th, Zn e Y (en ppm) en transectos a lo largo del esmalte y dentina del molar  $m_2$  de un *Rhynchotherium* colectado en Michoacán, México (muestra MCH); con una edad de ~3.6 Ma. Los números blancos indican el número correspondiente a cada toma de muestra por el láser. Los análisis se hicieron por LA-Q-ICP-MS

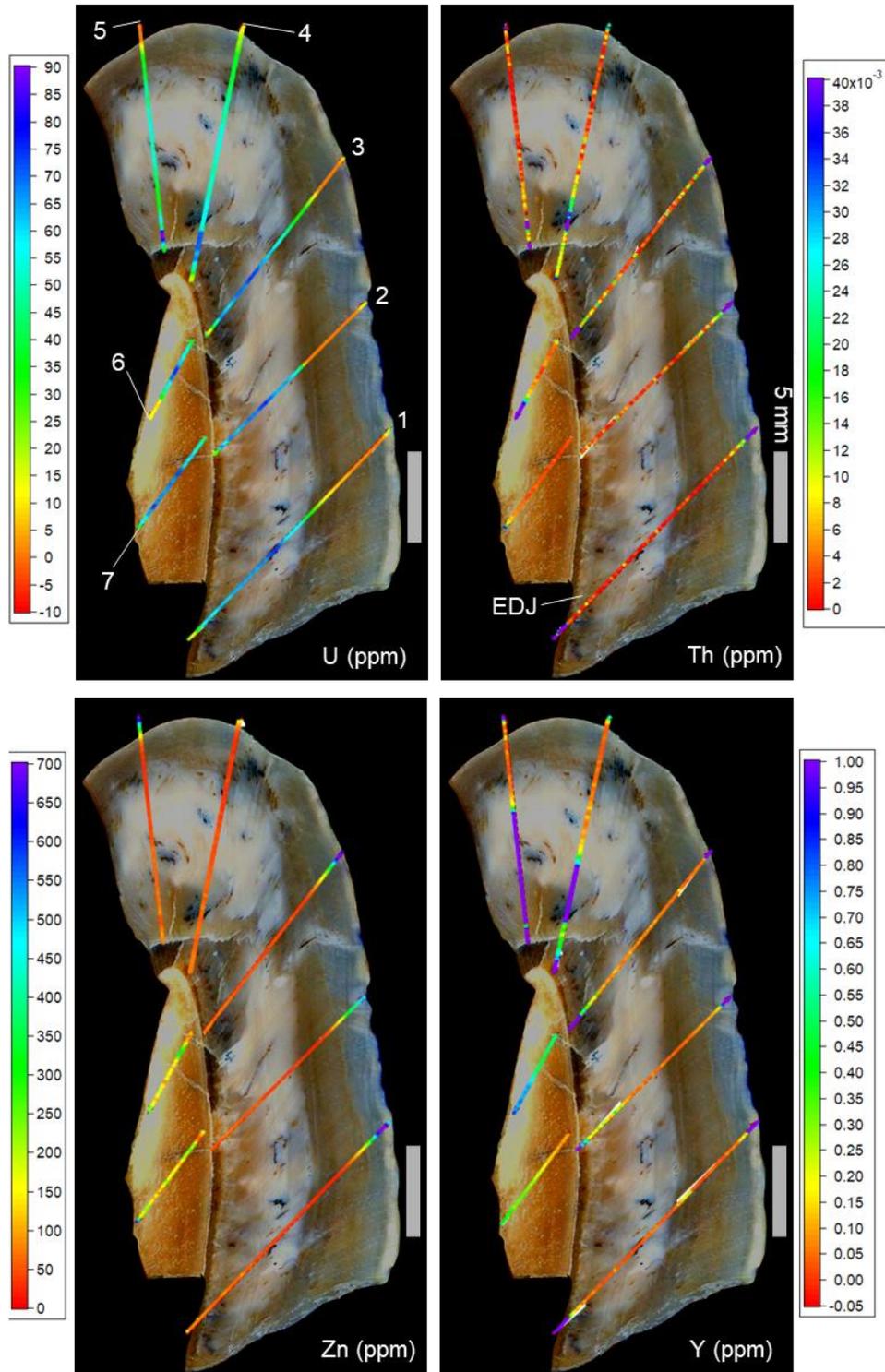


Figura I3. Distribución de U, Th, Zn e Y (en ppm) en transectos a lo largo del esmalte y dentina de un molar de un *Gomphotherium* colectado en Zacatecas, México (muestra ZAC); con una edad de ~6 Ma. Los números blancos indican el número correspondiente a cada toma de muestra por el láser. Los análisis se hicieron por LA-Q-ICP-MS

Apéndice H: Análisis LA-MC-ICP-MS en esmalte de gonfoterios

| <b>Muestra</b> | <b>n</b> | <b><math>\beta_{Sr}</math></b> | <b>2SD</b> | <b><math>(^{87}Sr/^{86}Sr)_{LA}</math></b> | <b>2SE</b> | <b><math>(^{85}Rb/^{88}Sr)_{LA}</math></b> | <b>2SD</b> |
|----------------|----------|--------------------------------|------------|--|------------|--|------------|
| <b>R-MCH</b>   | 292      | 1.816                          | 0.01883    | 0.704645                                   | 0.000024   | 0.000576                                   | 0.002033   |
| <b>R-BCS</b>   | 337      | 1.817                          | 0.02418    | 0.708732                                   | 0.000028   | 0.000801                                   | 0.001393   |
| <b>G-ZAC</b>   | 320      | 1.824                          | 0.02382    | 0.704422                                   | 0.000019   | 0.001904                                   | 0.000713   |

Apéndice I:  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  reportados para México

Tabla I1.  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en diferentes localidades dentro de México

| Localidad                                  | Tipo                      | Clase | long        | lat       | $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ | Referencia                  |
|--|---------------------------|-------|-------------|-----------|---------------------------------|-----------------------------|
| Amealco, Querétaro                         | Roca (granulite xenolith) | Roca  | -100.159667 | 20.1      | 0.70587                         | (Aguirre-Díaz et al., 2002) |
| Puerto Vallarta                            | Roca                      | Roca  | -105.225332 | 20.653407 | 0.7079                          | (Bohnel et al., 1992)       |
| Cabo San Lucas                             | Roca                      | Roca  | -109.916737 | 22.890533 | 0.70589                         | (Bohnel et al., 1992)       |
| Zihuatanejo                                | Roca                      | Roca  | -101.551696 | 17.641669 | 0.7041                          | (Bohnel et al., 1992)       |
| Acapulco de Juárez región deformed plutons | Roca                      | Roca  | -99.823653  | 16.853109 | 0.704                           | (Bohnel et al., 1992)       |
| Punta Mita                                 | Roca                      | Roca  | -105.526938 | 20.779485 | 0.70391                         | (Bohnel et al., 1992)       |
| La Huacana                                 | Roca                      | Roca  | -101.806509 | 18.960011 | 0.7039                          | (Bohnel et al., 1992)       |
| Acapulco de Juárez región intrusives       | Roca                      | Roca  | -99.823653  | 16.853109 | 0.7038                          | (Bohnel et al., 1992)       |
| Jilotlán de los Dolores                    | Roca                      | Roca  | -103.019743 | 19.370464 | 0.7036                          | (Bohnel et al., 1992)       |
| Manzanillo                                 | Roca                      | Roca  | -104.338462 | 19.113809 | 0.7034                          | (Bohnel et al., 1992)       |
| Nayarit                                    | Roca                      | Roca  | -104.391667 | 21.025    | 0.70398                         | (Petrone et al., 2003)      |
| Nayarit                                    | Roca                      | Roca  | -104.622222 | 21.153611 | 0.7039                          | (Petrone et al., 2003)      |
| Nayarit                                    | Roca                      | Roca  | -104.576667 | 21.1425   | 0.70388                         | (Petrone et al., 2003)      |
| Nayarit                                    | Roca                      | Roca  | -104.690278 | 21.095833 | 0.70387                         | (Petrone et al., 2003)      |
| Nayarit                                    | Roca                      | Roca  | -104.641667 | 21.226389 | 0.70378                         | (Petrone et al., 2003)      |
| Nayarit                                    | Roca                      | Roca  | -104.593889 | 21.211667 | 0.70369                         | (Petrone et al., 2003)      |
| Acuífero en Valle Lomita, Guanajuato       | Agua                      | Agua  | -101.51545  | 20.871916 | 0.70621                         | (Horst et al., 2007)        |
| Acuífero en Valle Lomita, Guanajuato       | Agua                      | Agua  | -101.51545  | 20.871916 | 0.70533                         | (Horst et al., 2007)        |
| Acuífero en Valle Lomita, Guanajuato       | Agua                      | Agua  | -101.51545  | 20.871916 | 0.70501                         | (Horst et al., 2007)        |
| Acuífero en Valle Lomita, Guanajuato       | Agua                      | Agua  | -101.51545  | 20.871916 | 0.70492                         | (Horst et al., 2007)        |
| Acuífero en Valle Lomita, Guanajuato       | Agua                      | Agua  | -101.51545  | 20.871916 | 0.70489                         | (Horst et al., 2007)        |

|                                      |      |      |            |           |         |                      |
|--------------------------------------|------|------|------------|-----------|---------|----------------------|
| Acuífero en Valle Lomita, Guanajuato | Agua | Agua | -101.51545 | 20.871916 | 0.70488 | (Horst et al., 2007) |
| Acuífero en Valle Lomita, Guanajuato | Agua | Agua | -101.51545 | 20.871916 | 0.70484 | (Horst et al., 2007) |
| Acuífero en Valle Lomita, Guanajuato | Agua | Agua | -101.51545 | 20.871916 | 0.70481 | (Horst et al., 2007) |
| Acuífero en Valle Lomita, Guanajuato | Agua | Agua | -101.51545 | 20.871916 | 0.70478 | (Horst et al., 2007) |
| Acuífero en Valle Lomita, Guanajuato | Agua | Agua | -101.51545 | 20.871916 | 0.70477 | (Horst et al., 2007) |
| Acuífero en Valle Lomita, Guanajuato | Agua | Agua | -101.51545 | 20.871916 | 0.70476 | (Horst et al., 2007) |
| Acuífero en Valle Lomita, Guanajuato | Agua | Agua | -101.51545 | 20.871916 | 0.70474 | (Horst et al., 2007) |
| Acuífero en Valle Lomita, Guanajuato | Agua | Agua | -101.51545 | 20.871916 | 0.70473 | (Horst et al., 2007) |
| Acuífero en Valle Lomita, Guanajuato | Agua | Agua | -101.51545 | 20.871916 | 0.70472 | (Horst et al., 2007) |
| Acuífero en Valle Lomita, Guanajuato | Agua | Agua | -101.51545 | 20.871916 | 0.7047  | (Horst et al., 2007) |
| Acuífero en Valle Lomita, Guanajuato | Agua | Agua | -101.51545 | 20.871916 | 0.70469 | (Horst et al., 2007) |
| Acuífero en Valle Lomita, Guanajuato | Agua | Agua | -101.51545 | 20.871916 | 0.70467 | (Horst et al., 2007) |
| Acuífero en Valle Lomita, Guanajuato | Agua | Agua | -101.51545 | 20.871916 | 0.70467 | (Horst et al., 2007) |
| Acuífero en Valle Lomita, Guanajuato | Agua | Agua | -101.51545 | 20.871916 | 0.70466 | (Horst et al., 2007) |
| Acuífero en Valle Lomita, Guanajuato | Agua | Agua | -101.51545 | 20.871916 | 0.70466 | (Horst et al., 2007) |
| Acuífero en Valle Lomita, Guanajuato | Agua | Agua | -101.51545 | 20.871916 | 0.70466 | (Horst et al., 2007) |
| Acuífero en Valle Lomita, Guanajuato | Agua | Agua | -101.51545 | 20.871916 | 0.70466 | (Horst et al., 2007) |
| Acuífero en Valle Lomita, Guanajuato | Agua | Agua | -101.51545 | 20.871916 | 0.70466 | (Horst et al., 2007) |
| Acuífero en Valle Lomita, Guanajuato | Agua | Agua | -101.51545 | 20.871916 | 0.70462 | (Horst et al., 2007) |

|   |      |      |             |           |         |                         |
|---|------|------|-------------|-----------|---------|-------------------------|
| Acuífero en Valle Lomita, Guanajuato                | Agua | Agua | -101.51545  | 20.871916 | 0.70458 | (Horst et al., 2007)    |
| Acuífero en Valle Lomita, Guanajuato                | Agua | Agua | -101.51545  | 20.871916 | 0.70451 | (Horst et al., 2007)    |
| Acuífero en Valle Lomita, Guanajuato                | Agua | Agua | -101.51545  | 20.871916 | 0.70445 | (Horst et al., 2007)    |
| Acuífero en Valle Lomita, Guanajuato                | Agua | Agua | -101.51545  | 20.871916 | 0.7043  | (Horst et al., 2007)    |
| Acuífero en Valle Lomita, Guanajuato                | Agua | Agua | -101.51545  | 20.871916 | 0.70425 | (Horst et al., 2007)    |
| Acuífero en Valle Lomita, Guanajuato                | Roca | Roca | -101.51545  | 20.871916 | 0.70819 | (Horst et al., 2007)    |
| Acuífero en Valle Lomita, Guanajuato                | Roca | Roca | -101.51545  | 20.871916 | 0.70819 | (Horst et al., 2007)    |
| Acuífero en Valle Lomita, Guanajuato                | Roca | Roca | -101.51545  | 20.871916 | 0.70543 | (Horst et al., 2007)    |
| Acuífero en Valle Lomita, Guanajuato                | Roca | Roca | -101.51545  | 20.871916 | 0.70492 | (Horst et al., 2007)    |
| Acuífero en Valle Lomita, Guanajuato                | Roca | Roca | -101.51545  | 20.871916 | 0.7049  | (Horst et al., 2007)    |
| Acuífero en Valle Lomita, Guanajuato                | Roca | Roca | -101.51545  | 20.871916 | 0.70483 | (Horst et al., 2007)    |
| Acuífero en Valle Lomita, Guanajuato                | Roca | Roca | -101.51545  | 20.871916 | 0.70483 | (Horst et al., 2007)    |
| Acuífero en Valle Lomita, Guanajuato                | Roca | Roca | -101.51545  | 20.871916 | 0.70471 | (Horst et al., 2007)    |
| Acuífero en Valle Lomita, Guanajuato                | Roca | Roca | -101.51545  | 20.871916 | 0.70471 | (Horst et al., 2007)    |
| Acuífero en Valle Lomita, Guanajuato                | Roca | Roca | -101.51545  | 20.871916 | 0.70455 | (Horst et al., 2007)    |
| Arco intra-oceánico Alisitos-Teloloapan, Guanajuato | Roca | Roca | -101.683334 | 21.116667 | 0.70484 | (Lapierre et al., 1992) |
| Arco intra-oceánico Alisitos-Teloloapan, Guanajuato | Roca | Roca | -101.683334 | 21.116667 | 0.70479 | (Lapierre et al., 1992) |
| Arco intra-oceánico Alisitos-Teloloapan, Guanajuato | Roca | Roca | -101.683334 | 21.116667 | 0.7045  | (Lapierre et al., 1992) |

|   |      |      |             |           |         |                         |
|---|------|------|-------------|-----------|---------|-------------------------|
| Arco intra-oceánico Alisitos-Teloloapan, Guanajuato | Roca | Roca | -101.683334 | 21.116667 | 0.70434 | (Lapierre et al., 1992) |
| Arco intra-oceánico Alisitos-Teloloapan, Guanajuato | Roca | Roca | -101.683334 | 21.116667 | 0.7041  | (Lapierre et al., 1992) |
| Arco intra-oceánico Alisitos-Teloloapan, Guanajuato | Roca | Roca | -101.683334 | 21.116667 | 0.70391 | (Lapierre et al., 1992) |
| Arco intra-oceánico Alisitos-Teloloapan, Guanajuato | Roca | Roca | -101.683334 | 21.116667 | 0.70365 | (Lapierre et al., 1992) |
| Arco intra-oceánico Alisitos-Teloloapan, Guanajuato | Roca | Roca | -101.683334 | 21.116667 | 0.70355 | (Lapierre et al., 1992) |
| Arco intra-oceánico Alisitos-Teloloapan, Guanajuato | Roca | Roca | -101.683334 | 21.116667 | 0.70347 | (Lapierre et al., 1992) |
| Arco intra-oceánico Alisitos-Teloloapan, Guanajuato | Roca | Roca | -101.683334 | 21.116667 | 0.70329 | (Lapierre et al., 1992) |
| Campo Volcánico Los Encinos, Centro de México       | Roca | Roca | -101.057    | 23.871    | 0.70446 | (Luhr et al., 1995)     |
| Campo Volcánico Los Encinos, Centro de México       | Roca | Roca | -101.053    | 23.423    | 0.70403 | (Luhr et al., 1995)     |
| Campo Volcánico Los Encinos, Centro de México       | Roca | Roca | -101.053    | 23.423    | 0.70397 | (Luhr et al., 1995)     |
| Campo Volcánico Los Encinos, Centro de México       | Roca | Roca | -101.053    | 23.423    | 0.70395 | (Luhr et al., 1995)     |
| Campo Volcánico Los Encinos, Centro de México       | Roca | Roca | -101.051    | 23.415    | 0.7036  | (Luhr et al., 1995)     |
| Campo Volcánico Los Encinos, Centro de México       | Roca | Roca | -101.057    | 23.871    | 0.70347 | (Luhr et al., 1995)     |
| Campo Volcánico Los Encinos, Centro de México       | Roca | Roca | -101.051    | 23.415    | 0.70346 | (Luhr et al., 1995)     |
| Campo Volcánico Los Encinos, Centro de México       | Roca | Roca | -101.057    | 23.871    | 0.70344 | (Luhr et al., 1995)     |
| Campo Volcánico Los Encinos, Centro de México       | Roca | Roca | -100.999    | 23.342    | 0.7033  | (Luhr et al., 1995)     |
| Campo Volcánico Los Encinos, Centro de México       | Roca | Roca | -100.973    | 23.284    | 0.70323 | (Luhr et al., 1995)     |
| Campo Volcánico Los Encinos, Centro de México       | Roca | Roca | -100.999    | 23.342    | 0.70323 | (Luhr et al., 1995)     |

|   |      |      |            |           |         |                        |
|---|------|------|------------|-----------|---------|------------------------|
| Campo Volcánico Los Encinos, Centro de México | Roca | Roca | -101.017   | 23.349    | 0.70321 | (Luhr et al., 1995)    |
| Campo Volcánico Los Encinos, Centro de México | Roca | Roca | -100.973   | 23.284    | 0.7032  | (Luhr et al., 1995)    |
| Campo Volcánico Los Encinos, Centro de México | Roca | Roca | -101.017   | 23.349    | 0.70316 | (Luhr et al., 1995)    |
| Campo Volcánico Los Encinos, Centro de México | Roca | Roca | -101.137   | 23.66     | 0.70302 | (Luhr et al., 1995)    |
| Campo Volcánico Los Encinos, Centro de México | Roca | Roca | -101.137   | 23.66     | 0.70301 | (Luhr et al., 1995)    |
| Campo Volcánico Los Encinos, Centro de México | Roca | Roca | -101.127   | 23.703    | 0.70297 | (Luhr et al., 1995)    |
| Campo Volcánico Los Encinos, Centro de México | Roca | Roca | -101.127   | 23.703    | 0.70295 | (Luhr et al., 1995)    |
| Campo Volcánico Los Encinos, Centro de México | Roca | Roca | -101.256   | 24.111    | 0.7029  | (Luhr et al., 1995)    |
| Campo Volcánico Los Encinos, Centro de México | Roca | Roca | -101.256   | 24.111    | 0.70289 | (Luhr et al., 1995)    |
| Campo Volcánico Los Encinos, Centro de México | Roca | Roca | -100.861   | 23.854    | 0.70288 | (Luhr et al., 1995)    |
| Campo Volcánico Los Encinos, Centro de México | Roca | Roca | -100.861   | 23.854    | 0.70286 | (Luhr et al., 1995)    |
| Sta. Cruz                                     | Roca | Roca | -99.495556 | 19.171667 | 0.70456 | (Meriggi et al., 2008) |
| Tenango                                       | Roca | Roca | -99.626472 | 19.089556 | 0.70428 | (Meriggi et al., 2008) |
| Texontepec                                    | Roca | Roca | -99.412139 | 19.239611 | 0.70423 | (Meriggi et al., 2008) |
| Texontepec                                    | Roca | Roca | -99.460083 | 19.250083 | 0.70414 | (Meriggi et al., 2008) |
| Pelagatos                                     | Roca | Roca | -99.833333 | 19.1      | 0.7041  | (Meriggi et al., 2008) |
| Esperanza                                     | Roca | Roca | -99.426417 | 19.112472 | 0.70404 | (Meriggi et al., 2008) |
| Meteppec                                      | Roca | Roca | -99.603972 | 19.247611 | 0.70402 | (Meriggi et al., 2008) |
| Meteppec                                      | Roca | Roca | -99.603083 | 19.249194 | 0.704   | (Meriggi et al., 2008) |
| Tezoyuca                                      | Roca | Roca | -99.21     | 18.811111 | 0.70396 | (Meriggi et al., 2008) |
| Lama  | Roca | Roca | -99.554333 | 19.11675  | 0.70391 | (Meriggi et al., 2008) |
| Tenango                                       | Roca | Roca | -99.630389 | 19.111639 | 0.70379 | (Meriggi et al., 2008) |
| Tenango                                       | Roca | Roca | -99.611194 | 19.116111 | 0.70377 | (Meriggi et al., 2008) |
| Cuate Grance                                  | Roca | Roca | -99.438333 | 19.190889 | 0.70365 | (Meriggi et al., 2008) |

|                                 |                            |      |            |           |         |                              |
|---------------------------------|----------------------------|------|------------|-----------|---------|------------------------------|
| Capulhuac                       | Roca                       | Roca | -99.457333 | 19.197222 | 0.70363 | (Meriggi et al., 2008)       |
| Taxco-Quetzalapa, Sur de México | Roca                       | Roca | -99.604167 | 18.597222 | 0.70745 | (Morán-Zenteno et al., 1998) |
| Taxco-Quetzalapa, Sur de México | Roca                       | Roca | -99.648611 | 18.575    | 0.70744 | (Morán-Zenteno et al., 1998) |
| Taxco-Quetzalapa, Sur de México | Roca                       | Roca | -99.604167 | 18.597222 | 0.70719 | (Morán-Zenteno et al., 1998) |
| Taxco-Quetzalapa, Sur de México | Roca                       | Roca | -99.545833 | 18.570833 | 0.70697 | (Morán-Zenteno et al., 1998) |
| Taxco-Quetzalapa, Sur de México | Roca                       | Roca | -99.1875   | 18.35     | 0.70696 | (Morán-Zenteno et al., 1998) |
| Taxco-Quetzalapa, Sur de México | Roca                       | Roca | -99.648611 | 18.630556 | 0.70627 | (Morán-Zenteno et al., 1998) |
| Taxco-Quetzalapa, Sur de México | Roca                       | Roca | -99.621389 | 18.563889 | 0.70626 | (Morán-Zenteno et al., 1998) |
| Taxco-Quetzalapa, Sur de México | Roca                       | Roca | -99.393056 | 18.283333 | 0.7041  | (Morán-Zenteno et al., 1998) |
| Taxco-Quetzalapa, Sur de México | Roca                       | Roca | -99.401389 | 18.283333 | 0.70404 | (Morán-Zenteno et al., 1998) |
| Iztaccíhuatl                    | Roca (andecitas y dacitas) | Roca | -98.616667 | 19.166667 | 0.70463 | (Nixon, 1988)                |
| Iztaccíhuatl                    | Roca (andecitas y dacitas) | Roca | -98.616667 | 19.166667 | 0.70462 | (Nixon, 1988)                |
| Iztaccíhuatl                    | Roca (andecitas y dacitas) | Roca | -98.616667 | 19.166667 | 0.70459 | (Nixon, 1988)                |
| Iztaccíhuatl                    | Roca (andecitas y dacitas) | Roca | -98.658333 | 19.123611 | 0.70452 | (Nixon, 1988)                |
| Iztaccíhuatl                    | Roca (andecitas y dacitas) | Roca | -98.90986  | 19.343932 | 0.70451 | (Nixon, 1988)                |
| Iztaccíhuatl                    | Roca (andecitas y dacitas) | Roca | -98.616667 | 19.166667 | 0.70451 | (Nixon, 1988)                |
| Iztaccíhuatl                    | Roca (andecitas y dacitas) | Roca | -98.616667 | 19.166667 | 0.70449 | (Nixon, 1988)                |
| Iztaccíhuatl                    | Roca (andecitas y dacitas) | Roca | -98.616667 | 19.166667 | 0.70448 | (Nixon, 1988)                |
| Iztaccíhuatl                    | Roca (andecitas y dacitas) | Roca | -98.616667 | 19.166667 | 0.70446 | (Nixon, 1988)                |

|              |                            |      |            |           |         |               |
|--------------|----------------------------|------|------------|-----------|---------|---------------|
| Iztaccíhuatl | Roca (andecitas y dacitas) | Roca | -98.616667 | 19.166667 | 0.70444 | (Nixon, 1988) |
| Iztaccíhuatl | Roca (andecitas y dacitas) | Roca | -98.616667 | 19.166667 | 0.70442 | (Nixon, 1988) |
| Iztaccíhuatl | Roca (andecitas y dacitas) | Roca | -98.616667 | 19.166667 | 0.70438 | (Nixon, 1988) |
| Iztaccíhuatl | Roca (andecitas y dacitas) | Roca | -98.616667 | 19.166667 | 0.70437 | (Nixon, 1988) |
| Iztaccíhuatl | Roca (andecitas y dacitas) | Roca | -98.616667 | 19.166667 | 0.70436 | (Nixon, 1988) |
| Iztaccíhuatl | Roca (andecitas y dacitas) | Roca | -98.616667 | 19.166667 | 0.70436 | (Nixon, 1988) |
| Iztaccíhuatl | Roca (andecitas y dacitas) | Roca | -98.616667 | 19.166667 | 0.70434 | (Nixon, 1988) |
| Iztaccíhuatl | Roca (andecitas y dacitas) | Roca | -98.658333 | 19.123611 | 0.70433 | (Nixon, 1988) |
| Iztaccíhuatl | Roca (andecitas y dacitas) | Roca | -98.616667 | 19.166667 | 0.70433 | (Nixon, 1988) |
| Iztaccíhuatl | Roca (andecitas y dacitas) | Roca | -98.616667 | 19.166667 | 0.70431 | (Nixon, 1988) |
| Iztaccíhuatl | Roca (andecitas y dacitas) | Roca | -98.616667 | 19.166667 | 0.70429 | (Nixon, 1988) |
| Iztaccíhuatl | Roca (andecitas y dacitas) | Roca | -98.616667 | 19.166667 | 0.70425 | (Nixon, 1988) |
| Iztaccíhuatl | Roca (andecitas y dacitas) | Roca | -98.90986  | 19.343932 | 0.70423 | (Nixon, 1988) |
| Iztaccíhuatl | Roca (andecitas y dacitas) | Roca | -98.616667 | 19.166667 | 0.70418 | (Nixon, 1988) |
| Iztaccíhuatl | Roca (andecitas y dacitas) | Roca | -98.616667 | 19.166667 | 0.70416 | (Nixon, 1988) |
| Iztaccíhuatl | Roca (andecitas y dacitas) | Roca | -98.616667 | 19.166667 | 0.7041  | (Nixon, 1988) |
| Iztaccíhuatl | Roca (andecitas y dacitas) | Roca | -98.90986  | 19.343932 | 0.70404 | (Nixon, 1988) |
| Iztaccíhuatl | Roca (andecitas y dacitas) | Roca | -98.908333 | 19.116667 | 0.7039  | (Nixon, 1988) |

|                                     |                            |          |            |           |         |                              |
|-------------------------------------|----------------------------|----------|------------|-----------|---------|------------------------------|
| Iztaccíhuatl                        | Roca (andecitas y dacitas) | Roca     | -99.229167 | 19.241667 | 0.70367 | (Nixon, 1988)                |
| Xochicalco, Morelos                 | Agave spp.                 | Planta   | -99.296594 | 18.804065 | 0.70641 | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| Tezozómoc, Cd. de México            | Agave spp.                 | Planta   | -99.209528 | 19.500919 | 0.70618 | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| Cholula, Puebla                     | Agave spp.                 | Planta   | -98.303731 | 19.058638 | 0.70602 | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| Xochicalco, Morelos                 | Agave spp.                 | Planta   | -99.297716 | 18.80513  | 0.706   | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| Cacaxtla, Tlaxcala                  | Agave spp.                 | Planta   | -98.339077 | 19.244597 | 0.70553 | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| Cacaxtla, Tlaxcala                  | Agave spp.                 | Planta   | -98.33971  | 19.24328  | 0.70541 | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| Xochicalco, Morelos                 | Agave spp.                 | Planta   | -99.295409 | 18.804627 | 0.70539 | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| Tlatelolco, Cd. de México           | Agave spp.                 | Planta   | -99.137734 | 19.451446 | 0.70514 | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| Cuicuilco, Cd. de México            | Agave spp.                 | Planta   | -99.18285  | 19.301821 | 0.70507 | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| Cerro Moctezuma, Edo. de México     | Agave spp.                 | Planta   | -99.257761 | 19.484048 | 0.70489 | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| Xaltocan, Edo. de México            | Agave spp.                 | Planta   | -99.045321 | 19.726347 | 0.70471 | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| Naucalli, Edo. de México            | Agave spp.                 | Planta   | -99.239548 | 19.4948   | 0.70469 | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| Texcotzingo, Edo. de México         | Agave spp.                 | Planta   | -98.818742 | 19.497254 | 0.70464 | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| Santiago Tulyehualco, Cd. de México | Agave spp.                 | Planta   | -99.015996 | 19.254204 | 0.70462 | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| Santiago Tulyehualco, Cd. de México | Agave spp.                 | Planta   | -99.015996 | 19.254204 | 0.70455 | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| Tequixquiac, Edo. de México         | Agua de manantial          | Agua sub | -99.152829 | 19.888346 | 0.70476 | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| Tequixquiac, Edo. de México         | Agua de manantial          | Agua sub | -99.152829 | 19.888346 | 0.70469 | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| Tequixquiac, Edo. de México         | Agua de manantial          | Agua sub | -99.189955 | 19.898612 | 0.70462 | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| Tequixquiac, Edo. de México         | Agua de manantial          | Agua sub | -99.189955 | 19.898612 | 0.70458 | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| San Pedro Atocpan, Cd. de México    | Amaranthus hybridus        | Planta   | -99.050484 | 19.200334 | 0.70452 | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| Cerro Moctezuma, Edo. de México     | Arctostaphylos spp.        | Planta   | -99.256903 | 19.483597 | 0.70455 | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| Xaltocan, Edo. de México            | Avena sativa               | Planta   | -99.049266 | 19.70595  | 0.70478 | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| Xaltocan, Edo. de México            | Avena sativa               | Planta   | -99.041012 | 19.70588  | 0.70477 | (Pacheco-Forés et al., 2020) |

|                                  |                                 |        |            |           |         |                              |
|----------------------------------|---------------------------------|--------|------------|-----------|---------|------------------------------|
| Cholula, Puebla                  | <i>Chenopodium nuttalliae</i>   | Planta | -98.303209 | 19.056196 | 0.70575 | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| Xaltocan, Edo. de México         | <i>Chenopodium nuttalliae</i>   | Planta | -99.039294 | 19.70382  | 0.70482 | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| Xaltocan, Edo. de México         | <i>Chenopodium nuttalliae</i>   | Planta | -99.0444   | 19.706277 | 0.70481 | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| Xaltocan, Edo. de México         | <i>Chenopodium nuttalliae</i>   | Planta | -99.039285 | 19.703829 | 0.7048  | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| Xaltocan, Edo. de México         | <i>Chenopodium nuttalliae</i>   | Planta | -99.039199 | 19.703847 | 0.70479 | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| Cuicuilco, Cd. de México         | <i>Dahlia pinnata</i>           | Planta | -99.18087  | 19.301977 | 0.70536 | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| Cacaxtla, Tlaxcala               | <i>Dahlia pinnata</i>           | Planta | -98.338431 | 19.244315 | 0.705   | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| Cerro Moctezuma, Edo. de México  | <i>Dahlia pinnata</i>           | Planta | -99.256971 | 19.48432  | 0.70471 | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| Texcotzingo, Edo. de México      | <i>Dahlia pinnata</i>           | Planta | -98.815523 | 19.496085 | 0.70459 | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| Cholula, Puebla                  | <i>Dorotheanthus</i> spp.       | Planta | -98.302606 | 19.054856 | 0.70543 | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| Xochicalco, Morelos              | <i>Enterolobium cyclocarpum</i> | Planta | -99.294943 | 18.803833 | 0.70521 | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| Xaltocan, Edo. de México         | <i>Helianthus</i> spp.          | Planta | -99.039638 | 19.703684 | 0.70481 | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| Xaltocan, Edo. de México         | <i>Helianthus</i> spp.          | Planta | -99.05022  | 19.705796 | 0.70479 | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| Xaltocan, Edo. de México         | <i>Hordeum vulgare</i>          | Planta | -99.043674 | 19.705599 | 0.70484 | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| Xaltocan, Edo. de México         | <i>Hordeum vulgare</i>          | Planta | -99.044409 | 19.706267 | 0.70478 | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| Xaltocan, Edo. de México         | <i>Jaltomata procumbens</i>     | Planta | -99.039275 | 19.705202 | 0.70497 | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| Xaltocan, Edo. de México         | <i>Kochia scoparia</i>          | Planta | -99.039828 | 19.703639 | 0.70482 | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| Xaltocan, Edo. de México         | <i>Kochia scoparia</i>          | Planta | -99.039437 | 19.703874 | 0.7048  | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| Cholula, Puebla                  | <i>Opuntia ficus</i>            | Planta | -98.302194 | 19.055641 | 0.70598 | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| Cuicuilco, Cd. de México         | <i>Opuntia ficus</i>            | Planta | -99.180935 | 19.300305 | 0.70591 | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| Naucalli, Edo. de México         | <i>Opuntia ficus</i>            | Planta | -99.238169 | 19.496447 | 0.70503 | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| Tlatelolco, Cd. de México        | <i>Opuntia ficus</i>            | Planta | -99.137219 | 19.450841 | 0.70496 | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| Xaltocan, Edo. de México         | <i>Opuntia ficus</i>            | Planta | -99.04493  | 19.726429 | 0.7049  | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| San Pedro Atocpan, Cd. de México | <i>Opuntia ficus</i>            | Planta | -99.050484 | 19.200334 | 0.70486 | (Pacheco-Forés et al., 2020) |

|                                     |                      |        |            |           |         |                              |
|-------------------------------------|----------------------|--------|------------|-----------|---------|------------------------------|
| Texcotzingo, Edo. de México         | Opuntia ficus        | Planta | -98.814807 | 19.496689 | 0.70471 | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| Santiago Tulyehualco, Cd. de México | Pinus spp.           | Planta | -99.015996 | 19.254204 | 0.70466 | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| Xaltocan, Edo. de México            | Poa spp.             | Planta | -99.039428 | 19.703874 | 0.7049  | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| Xaltocan, Edo. de México            | Poa spp.             | Planta | -99.039428 | 19.703883 | 0.70488 | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| Tlatelolco, Cd. de México           | Poa spp.             | Planta | -99.138134 | 19.450877 | 0.70484 | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| Xaltocan, Edo. de México            | Poa spp.             | Planta | -99.041633 | 19.706449 | 0.70484 | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| San Pedro Atocpan, Cd. de México    | Poa spp.             | Planta | -99.050484 | 19.200334 | 0.70481 | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| Xaltocan, Edo. de México            | Poa spp.             | Planta | -99.039332 | 19.703847 | 0.7048  | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| Xaltocan, Edo. de México            | Poa spp.             | Planta | -99.039437 | 19.703901 | 0.70479 | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| Cacaxtla, Tlaxcala                  | Quercus spp.         | Planta | -98.340798 | 19.245037 | 0.70525 | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| Tezozómoc, Cd. de México            | Schinus molle        | Planta | -99.210804 | 19.499897 | 0.7052  | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| Tula, Hidalgo                       | Suelo                | Suelo  | -99.34096  | 20.063594 | 0.70501 | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| Tula, Hidalgo                       | Suelo                | Suelo  | -99.34096  | 20.063594 | 0.705   | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| Tula, Hidalgo                       | Suelo                | Suelo  | -99.34096  | 20.063594 | 0.70469 | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| Teotihuacán, Edo. de México         | Suelo                | Suelo  | -98.843799 | 19.692505 | 0.70441 | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| Teotihuacán, Edo. de México         | Suelo                | Suelo  | -98.843799 | 19.692505 | 0.70438 | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| Teotihuacán, Edo. de México         | Suelo                | Suelo  | -98.843799 | 19.692505 | 0.70435 | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| Teotihuacán, Edo. de México         | Suelo                | Suelo  | -98.843799 | 19.692505 | 0.70432 | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| Teotihuacán, Edo. de México         | Sylvilagus spp.b     | Animal | -98.843799 | 19.692505 | 0.70471 | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| Teotihuacán, Edo. de México         | Sylvilagus spp.b     | Animal | -98.843799 | 19.692505 | 0.7047  | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| Teotihuacán, Edo. de México         | Sylvilagus spp.b     | Animal | -98.843799 | 19.692505 | 0.70468 | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| Teotihuacán, Edo. de México         | Sylvilagus spp.b     | Animal | -98.843799 | 19.692505 | 0.70465 | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| Teotihuacán, Edo. de México         | Sylvilagus spp.b     | Animal | -98.843799 | 19.692505 | 0.70464 | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| Teotihuacán, Edo. de México         | Sylvilagus spp.b     | Animal | -98.843799 | 19.692505 | 0.70461 | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| Teotihuacán, Edo. de México         | Sylvilagus spp.b     | Animal | -98.843799 | 19.692505 | 0.70459 | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| Teotihuacán, Edo. de México         | Sylvilagus spp.b     | Animal | -98.843799 | 19.692505 | 0.70459 | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| Teotihuacán, Edo. de México         | Sylvilagus spp.b     | Animal | -98.843799 | 19.692505 | 0.70458 | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| Xaltocan, Edo. de México            | Taraxacum officinale | Planta | -99.04711  | 19.706095 | 0.70475 | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| Xaltocan, Edo. de México            | Taraxacum officinale | Planta | -99.020477 | 19.705956 | 0.70474 | (Pacheco-Forés et al., 2020) |

|                                       |                         |            |             |           |         |                              |
|---------------------------------------|-------------------------|------------|-------------|-----------|---------|------------------------------|
| Cuicuilco, Cd. de México              | Verbascum giganteum     | Planta     | -99.180431  | 19.300947 | 0.70502 | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| Naucalli, Edo. de México              | Yucca filifera          | Planta     | -99.23945   | 19.492758 | 0.70497 | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| Tlatelolco, Cd. de México             | Yucca filifera          | Planta     | -99.137924  | 19.450832 | 0.70483 | (Pacheco-Forés et al., 2020) |
| El Madroño, Querétaro                 | Rudistas y gasterópodos | Fósil mar  | -99.133     | 21.317    | 0.70747 | (Pantoja-Alor et al., 2005)  |
| El Madroño, Querétaro                 | Rudistas y gasterópodos | Fósil mar  | -99.133     | 21.317    | 0.70747 | (Pantoja-Alor et al., 2005)  |
| El Madroño, Querétaro                 | Rudistas y gasterópodos | Fósil mar  | -99.133     | 21.317    | 0.70747 | (Pantoja-Alor et al., 2005)  |
| El Madroño, Querétaro                 | Rudistas y gasterópodos | Fósil mar  | -99.133     | 21.317    | 0.70745 | (Pantoja-Alor et al., 2005)  |
| El Madroño, Querétaro                 | Rudistas y gasterópodos | Fósil mar  | -99.133     | 21.317    | 0.70745 | (Pantoja-Alor et al., 2005)  |
| El Madroño, Querétaro                 | Rudistas y gasterópodos | Fósil mar  | -99.133     | 21.317    | 0.70745 | (Pantoja-Alor et al., 2005)  |
| El Madroño, Querétaro                 | Rudistas y gasterópodos | Fósil mar  | -99.133     | 21.317    | 0.70745 | (Pantoja-Alor et al., 2005)  |
| El Madroño, Querétaro                 | Rudistas y gasterópodos | Fósil mar  | -99.133     | 21.317    | 0.70741 | (Pantoja-Alor et al., 2005)  |
| Laguna de las Cruces, San Luis Potosí | Esmalte de mamut        | Esmalte fo | -102.016667 | 22.716667 | 0.70596 | (Pérez-Crespo et al., 2016)  |
| Laguna de las Cruces, San Luis Potosí | Esmalte de mamut        | Esmalte fo | -102.016667 | 22.716667 | 0.70595 | (Pérez-Crespo et al., 2016)  |
| Laguna de las Cruces, San Luis Potosí | Esmalte de mamut        | Esmalte fo | -102.016667 | 22.716667 | 0.70595 | (Pérez-Crespo et al., 2016)  |
| Laguna de las Cruces, San Luis Potosí | Esmalte de mamut        | Esmalte fo | -102.016667 | 22.716667 | 0.7057  | (Pérez-Crespo et al., 2016)  |
| Laguna de las Cruces, San Luis Potosí | Esmalte de mamut        | Esmalte fo | -102.016667 | 22.716667 | 0.70567 | (Pérez-Crespo et al., 2016)  |
| Laguna de las Cruces, San Luis Potosí | Esmalte de mamut        | Esmalte fo | -102.016667 | 22.716667 | 0.70567 | (Pérez-Crespo et al., 2016)  |
| Laguna de las Cruces, San Luis Potosí | Esmalte de mamut        | Esmalte fo | -102.016667 | 22.716667 | 0.70564 | (Pérez-Crespo et al., 2016)  |
| Laguna de las Cruces, San Luis Potosí | Esmalte de mamut        | Esmalte fo | -102.016667 | 22.716667 | 0.70563 | (Pérez-Crespo et al., 2016)  |

|                                       |                    |            |             |           |         |                             |
|---------------------------------------|--------------------|------------|-------------|-----------|---------|-----------------------------|
| Laguna de las Cruces, San Luis Potosí | Esmalte de mamut   | Esmalte fo | -102.016667 | 22.716667 | 0.70551 | (Pérez-Crespo et al., 2016) |
| Mina de San Antonio                   | Planta             | Planta     | -98.897708  | 21.620367 | 0.70737 | (Pérez-Crespo et al., 2016) |
| Mina de San Antonio                   | Planta             | Planta     | -98.897708  | 21.620367 | 0.70737 | (Pérez-Crespo et al., 2016) |
| Mina de San Antonio                   | Planta             | Planta     | -98.897708  | 21.620367 | 0.70736 | (Pérez-Crespo et al., 2016) |
| Cedral                                | Planta             | Planta     | -100.730276 | 23.816767 | 0.70712 | (Pérez-Crespo et al., 2016) |
| Cedral                                | Planta             | Planta     | -100.730276 | 23.816767 | 0.7071  | (Pérez-Crespo et al., 2016) |
| Paso del Águila                       | Planta             | Planta     | -100.583333 | 22.283333 | 0.70698 | (Pérez-Crespo et al., 2016) |
| Paso del Águila                       | Planta             | Planta     | -100.583333 | 22.283333 | 0.70698 | (Pérez-Crespo et al., 2016) |
| Paso del Águila                       | Planta             | Planta     | -100.583333 | 22.283333 | 0.70697 | (Pérez-Crespo et al., 2016) |
| Paso del Águila                       | Planta             | Planta     | -100.583333 | 22.283333 | 0.70696 | (Pérez-Crespo et al., 2016) |
| Laguna de las Cruces, San Luis Potosí | Planta             | Planta     | -102.016667 | 22.716667 | 0.70611 | (Pérez-Crespo et al., 2016) |
| Laguna de las Cruces, San Luis Potosí | Planta             | Planta     | -102.016667 | 22.716667 | 0.70592 | (Pérez-Crespo et al., 2016) |
| El Tepetate                           | Planta             | Planta     | -98.755422  | 21.293908 | 0.70538 | (Pérez-Crespo et al., 2016) |
| Mina de San Antonio                   | Suelo              | Suelo      | -98.897708  | 21.620367 | 0.70771 | (Pérez-Crespo et al., 2016) |
| Mina de San Antonio                   | Suelo              | Suelo      | -98.897708  | 21.620367 | 0.70771 | (Pérez-Crespo et al., 2016) |
| Mina de San Antonio                   | Suelo              | Suelo      | -98.897708  | 21.620367 | 0.70741 | (Pérez-Crespo et al., 2016) |
| Cedral                                | Suelo              | Suelo      | -100.730276 | 23.816767 | 0.70718 | (Pérez-Crespo et al., 2016) |
| Cedral                                | Suelo              | Suelo      | -100.730276 | 23.816767 | 0.70709 | (Pérez-Crespo et al., 2016) |
| Paso del Águila                       | Suelo              | Suelo      | -100.583333 | 22.283333 | 0.70709 | (Pérez-Crespo et al., 2016) |
| El Tepetate                           | Suelo              | Suelo      | -98.755422  | 21.293908 | 0.70624 | (Pérez-Crespo et al., 2016) |
| Laguna de las Cruces, San Luis Potosí | Suelo              | Suelo      | -102.016667 | 22.716667 | 0.70593 | (Pérez-Crespo et al., 2016) |
| Laguna de las Cruces, San Luis Potosí | Suelo              | Suelo      | -102.016667 | 22.716667 | 0.70587 | (Pérez-Crespo et al., 2016) |
| Laguna de las Cruces, San Luis Potosí | Esmalte de caballo | Esmalte fo | -102.016667 | 22.716667 | 0.7061  | (Pérez-crespo et al., 2020) |
| Laguna de las Cruces, San Luis Potosí | Esmalte de caballo | Esmalte fo | -102.016667 | 22.716667 | 0.706   | (Pérez-crespo et al., 2020) |
| Laguna de las Cruces, San Luis Potosí | Esmalte de caballo | Esmalte fo | -102.016667 | 22.716667 | 0.706   | (Pérez-crespo et al., 2020) |
| Laguna de las Cruces, San Luis Potosí | Esmalte de caballo | Esmalte fo | -102.016667 | 22.716667 | 0.7058  | (Pérez-crespo et al., 2020) |

|                                       |                    |            |             |           |         |                             |
|---------------------------------------|--------------------|------------|-------------|-----------|---------|-----------------------------|
| Laguna de las Cruces, San Luis Potosí | Esmalte de caballo | Esmalte fo | -102.016667 | 22.716667 | 0.7058  | (Pérez-crespo et al., 2020) |
| Laguna de las Cruces, San Luis Potosí | Esmalte de camello | Esmalte fo | -102.016667 | 22.716667 | 0.706   | (Pérez-crespo et al., 2020) |
| Laguna de las Cruces, San Luis Potosí | Esmalte de camello | Esmalte fo | -102.016667 | 22.716667 | 0.7059  | (Pérez-crespo et al., 2020) |
| Laguna de las Cruces, San Luis Potosí | Esmalte de camello | Esmalte fo | -102.016667 | 22.716667 | 0.7059  | (Pérez-crespo et al., 2020) |
| Laguna de las Cruces, San Luis Potosí | Esmalte de camello | Esmalte fo | -102.016667 | 22.716667 | 0.7059  | (Pérez-crespo et al., 2020) |
| Laguna de las Cruces, San Luis Potosí | Esmalte de camello | Esmalte fo | -102.016667 | 22.716667 | 0.7056  | (Pérez-crespo et al., 2020) |
| Laguna de las Cruces, San Luis Potosí | Esmalte de mamut   | Esmalte fo | -102.016667 | 22.716667 | 0.7064  | (Pérez-crespo et al., 2020) |
| Laguna de las Cruces, San Luis Potosí | Esmalte de mamut   | Esmalte fo | -102.016667 | 22.716667 | 0.7059  | (Pérez-crespo et al., 2020) |
| Laguna de las Cruces, San Luis Potosí | Esmalte de mamut   | Esmalte fo | -102.016667 | 22.716667 | 0.7056  | (Pérez-crespo et al., 2020) |
| Laguna de las Cruces, San Luis Potosí | Esmalte de mamut   | Esmalte fo | -102.016667 | 22.716667 | 0.7055  | (Pérez-crespo et al., 2020) |
| Charcas                               | PaleoSuelo         | Suelo pal  | -101.124713 | 23.128644 | 0.70911 | (Pérez-crespo et al., 2020) |
| Charcas                               | PaleoSuelo         | Suelo pal  | -101.124713 | 23.128644 | 0.70891 | (Pérez-crespo et al., 2020) |
| Cerritos                              | PaleoSuelo         | Suelo pal  | -100.301242 | 22.430459 | 0.70828 | (Pérez-crespo et al., 2020) |
| Armadillo de los Infantes             | PaleoSuelo         | Suelo pal  | -100.661066 | 22.245439 | 0.7077  | (Pérez-crespo et al., 2020) |
| Rio Verde                             | PaleoSuelo         | Suelo pal  | -100.017423 | 21.913273 | 0.70722 | (Pérez-crespo et al., 2020) |
| Cedral                                | PaleoSuelo         | Suelo pal  | -100.730276 | 23.816767 | 0.70718 | (Pérez-crespo et al., 2020) |
| Presita                               | PaleoSuelo         | Suelo pal  | -100.177664 | 22.986553 | 0.70677 | (Pérez-crespo et al., 2020) |
| Mina de San Antonio                   | Planta             | Planta     | -98.897708  | 21.620367 | 0.70737 | (Pérez-crespo et al., 2020) |
| Mina de San Antonio                   | Planta             | Planta     | -98.897708  | 21.620367 | 0.70737 | (Pérez-crespo et al., 2020) |
| Mina de San Antonio                   | Planta             | Planta     | -98.897708  | 21.620367 | 0.70736 | (Pérez-crespo et al., 2020) |
| Rio Verde                             | Planta             | Planta     | -100.017423 | 21.913273 | 0.70731 | (Pérez-crespo et al., 2020) |
| Charcas                               | Planta             | Planta     | -101.124713 | 23.128644 | 0.70727 | (Pérez-crespo et al., 2020) |
| Rio Verde                             | Planta             | Planta     | -100.017423 | 21.913273 | 0.70727 | (Pérez-crespo et al., 2020) |
| Pinos-Altamira                        | Planta             | Planta     | -100.974457 | 22.171513 | 0.70715 | (Pérez-crespo et al., 2020) |
| Pinos-Altamira                        | Planta             | Planta     | -100.974457 | 22.171513 | 0.70715 | (Pérez-crespo et al., 2020) |

|                                  |               |          |             |           |         |                             |
|----------------------------------|---------------|----------|-------------|-----------|---------|-----------------------------|
| Cedral                           | Planta        | Planta   | -100.730276 | 23.816767 | 0.70712 | (Pérez-crespo et al., 2020) |
| Cedral                           | Planta        | Planta   | -100.730276 | 23.816767 | 0.7071  | (Pérez-crespo et al., 2020) |
| Pinos-Altamira                   | Planta        | Planta   | -100.974457 | 22.171513 | 0.70704 | (Pérez-crespo et al., 2020) |
| Armadillo de los Infantes        | Planta        | Planta   | -100.661066 | 22.245439 | 0.70703 | (Pérez-crespo et al., 2020) |
| Armadillo de los Infantes        | Planta        | Planta   | -100.661066 | 22.245439 | 0.70701 | (Pérez-crespo et al., 2020) |
| Paso del Águila                  | Planta        | Planta   | -100.583333 | 22.283333 | 0.70698 | (Pérez-crespo et al., 2020) |
| Paso del Águila                  | Planta        | Planta   | -100.583333 | 22.283333 | 0.70698 | (Pérez-crespo et al., 2020) |
| Paso del Águila                  | Planta        | Planta   | -100.583333 | 22.283333 | 0.70697 | (Pérez-crespo et al., 2020) |
| Paso del Águila                  | Planta        | Planta   | -100.583333 | 22.283333 | 0.70696 | (Pérez-crespo et al., 2020) |
| Cerritos                         | Planta        | Planta   | -100.301242 | 22.430459 | 0.70683 | (Pérez-crespo et al., 2020) |
| Presita                          | Planta        | Planta   | -100.177664 | 22.986553 | 0.70636 | (Pérez-crespo et al., 2020) |
| Laguna de las Cruces             | Planta        | Planta   | -102.016667 | 22.716667 | 0.70611 | (Pérez-crespo et al., 2020) |
| Laguna de las Cruces             | Planta        | Planta   | -102.016667 | 22.716667 | 0.70592 | (Pérez-crespo et al., 2020) |
| El Tepetate                      | Planta        | Planta   | -98.755422  | 21.293908 | 0.70538 | (Pérez-crespo et al., 2020) |
| Pinos-Altamira                   | Suelo         | Suelo    | -100.974457 | 22.171513 | 0.70773 | (Pérez-crespo et al., 2020) |
| Mina de San Antonio              | Suelo         | Suelo    | -98.897708  | 21.620367 | 0.70771 | (Pérez-crespo et al., 2020) |
| Mina de San Antonio              | Suelo         | Suelo    | -98.897708  | 21.620367 | 0.70771 | (Pérez-crespo et al., 2020) |
| Mina de San Antonio              | Suelo         | Suelo    | -98.897708  | 21.620367 | 0.70741 | (Pérez-crespo et al., 2020) |
| Cedral                           | Suelo         | Suelo    | -100.730276 | 23.816767 | 0.70709 | (Pérez-crespo et al., 2020) |
| Paso del Águila                  | Suelo         | Suelo    | -100.583333 | 22.283333 | 0.70709 | (Pérez-crespo et al., 2020) |
| El Tepetate                      | Suelo         | Suelo    | -98.755422  | 21.293908 | 0.70624 | (Pérez-crespo et al., 2020) |
| Laguna de las Cruces             | Suelo         | Suelo    | -102.016667 | 22.716667 | 0.70593 | (Pérez-crespo et al., 2020) |
| Laguna de las Cruces             | Suelo         | Suelo    | -102.016667 | 22.716667 | 0.70587 | (Pérez-crespo et al., 2020) |
| Araro north                      | Fuente termal | Agua sub | -100.827616 | 19.912848 | 0.70402 | (Pinti et al., 2013)        |
| Los Azufres, Michoacán           | Pozo          | Agua sub | -100.656414 | 19.784623 | 0.70565 | (Pinti et al., 2013)        |
| Los Azufres, Michoacán           | Pozo          | Agua sub | -100.656414 | 19.784623 | 0.70475 | (Pinti et al., 2013)        |
| Los Azufres, Michoacán           | Pozo          | Agua sub | -100.656414 | 19.784623 | 0.70458 | (Pinti et al., 2013)        |
| Los Azufres, Michoacán           | Pozo          | Agua sub | -100.656414 | 19.784623 | 0.7044  | (Pinti et al., 2013)        |
| Los Azufres, Michoacán           | Pozo          | Agua sub | -100.656414 | 19.784623 | 0.70424 | (Pinti et al., 2013)        |
| Los Azufres, Michoacán           | Pozo          | Agua sub | -100.656414 | 19.784623 | 0.70411 | (Pinti et al., 2013)        |
| Terreno Guerrero, México Central | Roca          | Roca     | -102.2857   | 18.31465  | 0.7265  | (Potra et al., 2010)        |

|                                  |      |      |             |           |         |                      |
|----------------------------------|------|------|-------------|-----------|---------|----------------------|
| Terreno Guerrero, México Central | Roca | Roca | -100.245367 | 18.386233 | 0.72295 | (Potra et al., 2010) |
| Terreno Guerrero, México Central | Roca | Roca | -103.652067 | 19.0595   | 0.70936 | (Potra et al., 2010) |
| Terreno Guerrero, México Central | Roca | Roca | -103.652067 | 19.0595   | 0.70885 | (Potra et al., 2010) |
| Terreno Guerrero, México Central | Roca | Roca | -101.972033 | 19.157667 | 0.70879 | (Potra et al., 2010) |
| Terreno Guerrero, México Central | Roca | Roca | -102.285183 | 18.322683 | 0.70838 | (Potra et al., 2010) |
| Terreno Guerrero, México Central | Roca | Roca | -100.0409   | 19.034367 | 0.70776 | (Potra et al., 2010) |
| Terreno Guerrero, México Central | Roca | Roca | -100.85785  | 18.675183 | 0.70758 | (Potra et al., 2010) |
| Terreno Guerrero, México Central | Roca | Roca | -101.616883 | 18.8917   | 0.70576 | (Potra et al., 2010) |
| Terreno Guerrero, México Central | Roca | Roca | -100.83475  | 18.568883 | 0.7053  | (Potra et al., 2010) |
| Terreno Guerrero, México Central | Roca | Roca | -101.571367 | 18.90005  | 0.70491 | (Potra et al., 2010) |
| Terreno Guerrero, México Central | Roca | Roca | -101.643333 | 18.892767 | 0.70486 | (Potra et al., 2010) |
| South of Arteaga Coarse          | Roca | Roca | -102.2857   | 18.31465  | 0.72649 | (Potra et al., 2014) |
| East of Arcelia                  | Roca | Roca | -100.245367 | 18.386233 | 0.72295 | (Potra et al., 2014) |
| South of Colima                  | Roca | Roca | -103.652067 | 19.0595   | 0.70936 | (Potra et al., 2014) |
| South of Colima                  | Roca | Roca | -103.652067 | 19.0595   | 0.70885 | (Potra et al., 2014) |
| La Verde                         | Roca | Roca | -101.972033 | 19.157667 | 0.70878 | (Potra et al., 2014) |
| South of Arteaga                 | Roca | Roca | -102.285183 | 18.322683 | 0.70838 | (Potra et al., 2014) |
| Near Huetamo Mudstone            | Roca | Roca | -100.85785  | 18.675183 | 0.70758 | (Potra et al., 2014) |
| La Esmeralda                     | Roca | Roca | -101.616883 | 18.8917   | 0.70576 | (Potra et al., 2014) |
| Between Altamirano and Huetamo   | Roca | Roca | -100.83475  | 18.568883 | 0.7053  | (Potra et al., 2014) |
| El Malacate                      | Roca | Roca | -101.571367 | 18.90005  | 0.70491 | (Potra et al., 2014) |
| El Malacate                      | Roca | Roca | -101.571367 | 18.90005  | 0.70491 | (Potra et al., 2014) |
| Inguarán Massive                 | Roca | Roca | -101.643333 | 18.892767 | 0.70486 | (Potra et al., 2014) |

|                                     |                |         |            |           |        |                      |
|-------------------------------------|----------------|---------|------------|-----------|--------|----------------------|
| San Juan Teotihuacan de Arista      | Animales       | Esmalte | -98.871636 | 19.68608  | 0.7082 | (Price et al., 2008) |
| Maltrata                            | Animales       | Esmalte | -97.270681 | 18.814508 | 0.7079 | (Price et al., 2008) |
| Chapantongo                         | Animales       | Esmalte | -99.417273 | 20.285304 | 0.7046 | (Price et al., 2008) |
| El Tajín                            | Esmalte dental | Esmalte | -97.38222  | 20.43028  | 0.7077 | (Price et al., 2015) |
| Maltrata                            | Esmalte dental | Esmalte | -97.270681 | 18.814508 | 0.7062 | (Price et al., 2015) |
| Chapantongo                         | Esmalte dental | Esmalte | -99.417273 | 20.285304 | 0.7052 | (Price et al., 2015) |
| San Juan Teotihuacan de Arista      | Esmalte dental | Esmalte | -98.871636 | 19.68608  | 0.7046 | (Price et al., 2015) |
| Xico                                | Esmalte dental | Esmalte | -97.004153 | 19.424783 | 0.7045 | (Price et al., 2015) |
| Tzintzuntzan                        | Esmalte dental | Esmalte | -101.57769 | 19.628786 | 0.7042 | (Price et al., 2015) |
| Templo de Quetzalcóatl, Teotihuacan | Diente         | Esmalte | -98.84614  | 19.681879 | 0.7075 | (Price et al., 2021) |
| Templo de Quetzalcóatl, Teotihuacan | Diente         | Esmalte | -98.84614  | 19.681879 | 0.7075 | (Price et al., 2021) |
| Templo de Quetzalcóatl, Teotihuacan | Diente         | Esmalte | -98.84614  | 19.681879 | 0.7074 | (Price et al., 2021) |
| Templo de Quetzalcóatl, Teotihuacan | Diente         | Esmalte | -98.84614  | 19.681879 | 0.7074 | (Price et al., 2021) |
| Templo de Quetzalcóatl, Teotihuacan | Diente         | Esmalte | -98.84614  | 19.681879 | 0.7065 | (Price et al., 2021) |
| Templo de Quetzalcóatl, Teotihuacan | Diente         | Esmalte | -98.84614  | 19.681879 | 0.7065 | (Price et al., 2021) |
| Templo de Quetzalcóatl, Teotihuacan | Diente         | Esmalte | -98.84614  | 19.681879 | 0.706  | (Price et al., 2021) |
| Templo de Quetzalcóatl, Teotihuacan | Diente         | Esmalte | -98.84614  | 19.681879 | 0.7059 | (Price et al., 2021) |
| Templo de Quetzalcóatl, Teotihuacan | Diente         | Esmalte | -98.84614  | 19.681879 | 0.7059 | (Price et al., 2021) |
| Templo de Quetzalcóatl, Teotihuacan | Diente         | Esmalte | -98.84614  | 19.681879 | 0.7059 | (Price et al., 2021) |
| Templo de Quetzalcóatl, Teotihuacan | Diente         | Esmalte | -98.84614  | 19.681879 | 0.7058 | (Price et al., 2021) |
| Templo de Quetzalcóatl, Teotihuacan | Diente         | Esmalte | -98.84614  | 19.681879 | 0.7058 | (Price et al., 2021) |

|                                     |        |         |           |           |        |                      |
|-------------------------------------|--------|---------|-----------|-----------|--------|----------------------|
| Templo de Quetzalcóatl, Teotihuacan | Diente | Esmalte | -98.84614 | 19.681879 | 0.7057 | (Price et al., 2021) |
| Templo de Quetzalcóatl, Teotihuacan | Diente | Esmalte | -98.84614 | 19.681879 | 0.7057 | (Price et al., 2021) |
| Templo de Quetzalcóatl, Teotihuacan | Diente | Esmalte | -98.84614 | 19.681879 | 0.7057 | (Price et al., 2021) |
| Templo de Quetzalcóatl, Teotihuacan | Diente | Esmalte | -98.84614 | 19.681879 | 0.7056 | (Price et al., 2021) |
| Templo de Quetzalcóatl, Teotihuacan | Diente | Esmalte | -98.84614 | 19.681879 | 0.7056 | (Price et al., 2021) |
| Templo de Quetzalcóatl, Teotihuacan | Diente | Esmalte | -98.84614 | 19.681879 | 0.7055 | (Price et al., 2021) |
| Templo de Quetzalcóatl, Teotihuacan | Diente | Esmalte | -98.84614 | 19.681879 | 0.7054 | (Price et al., 2021) |
| Templo de Quetzalcóatl, Teotihuacan | Diente | Esmalte | -98.84614 | 19.681879 | 0.7054 | (Price et al., 2021) |
| Templo de Quetzalcóatl, Teotihuacan | Diente | Esmalte | -98.84614 | 19.681879 | 0.7054 | (Price et al., 2021) |
| Templo de Quetzalcóatl, Teotihuacan | Diente | Esmalte | -98.84614 | 19.681879 | 0.7053 | (Price et al., 2021) |
| Templo de Quetzalcóatl, Teotihuacan | Diente | Esmalte | -98.84614 | 19.681879 | 0.7053 | (Price et al., 2021) |
| Templo de Quetzalcóatl, Teotihuacan | Diente | Esmalte | -98.84614 | 19.681879 | 0.7052 | (Price et al., 2021) |
| Templo de Quetzalcóatl, Teotihuacan | Diente | Esmalte | -98.84614 | 19.681879 | 0.7051 | (Price et al., 2021) |
| Templo de Quetzalcóatl, Teotihuacan | Diente | Esmalte | -98.84614 | 19.681879 | 0.705  | (Price et al., 2021) |
| Templo de Quetzalcóatl, Teotihuacan | Diente | Esmalte | -98.84614 | 19.681879 | 0.7049 | (Price et al., 2021) |
| Templo de Quetzalcóatl, Teotihuacan | Diente | Esmalte | -98.84614 | 19.681879 | 0.7049 | (Price et al., 2021) |
| Templo de Quetzalcóatl, Teotihuacan | Diente | Esmalte | -98.84614 | 19.681879 | 0.7047 | (Price et al., 2021) |
| Templo de Quetzalcóatl, Teotihuacan | Diente | Esmalte | -98.84614 | 19.681879 | 0.7047 | (Price et al., 2021) |

|                                     |        |         |           |           |        |                      |
|-------------------------------------|--------|---------|-----------|-----------|--------|----------------------|
| Templo de Quetzalcóatl, Teotihuacan | Diente | Esmalte | -98.84614 | 19.681879 | 0.7047 | (Price et al., 2021) |
| Templo de Quetzalcóatl, Teotihuacan | Diente | Esmalte | -98.84614 | 19.681879 | 0.7046 | (Price et al., 2021) |
| Templo de Quetzalcóatl, Teotihuacan | Diente | Esmalte | -98.84614 | 19.681879 | 0.7046 | (Price et al., 2021) |
| Templo de Quetzalcóatl, Teotihuacan | Diente | Esmalte | -98.84614 | 19.681879 | 0.7046 | (Price et al., 2021) |
| Templo de Quetzalcóatl, Teotihuacan | Diente | Esmalte | -98.84614 | 19.681879 | 0.7046 | (Price et al., 2021) |
| Templo de Quetzalcóatl, Teotihuacan | Diente | Esmalte | -98.84614 | 19.681879 | 0.7046 | (Price et al., 2021) |
| Templo de Quetzalcóatl, Teotihuacan | Diente | Esmalte | -98.84614 | 19.681879 | 0.7046 | (Price et al., 2021) |
| Templo de Quetzalcóatl, Teotihuacan | Diente | Esmalte | -98.84614 | 19.681879 | 0.7046 | (Price et al., 2021) |
| Templo de Quetzalcóatl, Teotihuacan | Diente | Esmalte | -98.84614 | 19.681879 | 0.7046 | (Price et al., 2021) |
| Templo de Quetzalcóatl, Teotihuacan | Diente | Esmalte | -98.84614 | 19.681879 | 0.7046 | (Price et al., 2021) |
| Templo de Quetzalcóatl, Teotihuacan | Diente | Esmalte | -98.84614 | 19.681879 | 0.7046 | (Price et al., 2021) |
| Templo de Quetzalcóatl, Teotihuacan | Diente | Esmalte | -98.84614 | 19.681879 | 0.7045 | (Price et al., 2021) |
| Templo de Quetzalcóatl, Teotihuacan | Diente | Esmalte | -98.84614 | 19.681879 | 0.7045 | (Price et al., 2021) |
| Templo de Quetzalcóatl, Teotihuacan | Diente | Esmalte | -98.84614 | 19.681879 | 0.7045 | (Price et al., 2021) |
| Templo de Quetzalcóatl, Teotihuacan | Diente | Esmalte | -98.84614 | 19.681879 | 0.7045 | (Price et al., 2021) |
| Templo de Quetzalcóatl, Teotihuacan | Diente | Esmalte | -98.84614 | 19.681879 | 0.7045 | (Price et al., 2021) |
| Templo de Quetzalcóatl, Teotihuacan | Diente | Esmalte | -98.84614 | 19.681879 | 0.7045 | (Price et al., 2021) |
| Templo de Quetzalcóatl, Teotihuacan | Diente | Esmalte | -98.84614 | 19.681879 | 0.7044 | (Price et al., 2021) |

|  |              |         |           |           |         |                      |
|--|--------------|---------|-----------|-----------|---------|----------------------|
| Templo de Quetzalcóatl,<br>Teotihuacan | Diente       | Esmalte | -98.84614 | 19.681879 | 0.7043  | (Price et al., 2021) |
| Teotihuacan                            | Hueso humano | Hueso   | -98.8608  | 19.6897   | 0.70509 | (Price et al., 2000) |
| Teotihuacan                            | Hueso humano | Hueso   | -98.8608  | 19.6897   | 0.70507 | (Price et al., 2000) |
| Teotihuacan                            | Hueso humano | Hueso   | -98.8608  | 19.6897   | 0.70506 | (Price et al., 2000) |
| Teotihuacan                            | Hueso humano | Hueso   | -98.8608  | 19.6897   | 0.70495 | (Price et al., 2000) |
| Teotihuacan                            | Hueso humano | Hueso   | -98.8608  | 19.6897   | 0.70491 | (Price et al., 2000) |
| Teotihuacan                            | Hueso humano | Hueso   | -98.8608  | 19.6897   | 0.70486 | (Price et al., 2000) |
| Teotihuacan                            | Hueso humano | Hueso   | -98.8608  | 19.6897   | 0.70486 | (Price et al., 2000) |
| Teotihuacan                            | Hueso humano | Hueso   | -98.8608  | 19.6897   | 0.70483 | (Price et al., 2000) |
| Teotihuacan                            | Hueso humano | Hueso   | -98.8608  | 19.6897   | 0.70481 | (Price et al., 2000) |
| Teotihuacan                            | Hueso humano | Hueso   | -98.8608  | 19.6897   | 0.7048  | (Price et al., 2000) |
| Teotihuacan                            | Hueso humano | Hueso   | -98.8608  | 19.6897   | 0.7048  | (Price et al., 2000) |
| Teotihuacan                            | Hueso humano | Hueso   | -98.8608  | 19.6897   | 0.70476 | (Price et al., 2000) |
| Teotihuacan                            | Hueso humano | Hueso   | -98.8608  | 19.6897   | 0.70476 | (Price et al., 2000) |
| Teotihuacan                            | Hueso humano | Hueso   | -98.8608  | 19.6897   | 0.70474 | (Price et al., 2000) |
| Teotihuacan                            | Hueso humano | Hueso   | -98.8608  | 19.6897   | 0.7047  | (Price et al., 2000) |
| Teotihuacan                            | Hueso humano | Hueso   | -98.8608  | 19.6897   | 0.70469 | (Price et al., 2000) |
| Teotihuacan                            | Hueso humano | Hueso   | -98.8608  | 19.6897   | 0.70468 | (Price et al., 2000) |
| Teotihuacan                            | Hueso humano | Hueso   | -98.8608  | 19.6897   | 0.70467 | (Price et al., 2000) |
| Teotihuacan                            | Hueso humano | Hueso   | -98.8608  | 19.6897   | 0.70467 | (Price et al., 2000) |
| Teotihuacan                            | Hueso humano | Hueso   | -98.8608  | 19.6897   | 0.70466 | (Price et al., 2000) |
| Teotihuacan                            | Hueso humano | Hueso   | -98.8608  | 19.6897   | 0.70466 | (Price et al., 2000) |
| Teotihuacan                            | Hueso humano | Hueso   | -98.8608  | 19.6897   | 0.70466 | (Price et al., 2000) |
| Teotihuacan                            | Hueso humano | Hueso   | -98.8608  | 19.6897   | 0.70466 | (Price et al., 2000) |
| Teotihuacan                            | Hueso humano | Hueso   | -98.8608  | 19.6897   | 0.70466 | (Price et al., 2000) |
| Teotihuacan                            | Hueso humano | Hueso   | -98.8608  | 19.6897   | 0.70465 | (Price et al., 2000) |
| Teotihuacan                            | Hueso humano | Hueso   | -98.8608  | 19.6897   | 0.70465 | (Price et al., 2000) |
| Teotihuacan                            | Hueso humano | Hueso   | -98.8608  | 19.6897   | 0.70464 | (Price et al., 2000) |
| Teotihuacan                            | Hueso humano | Hueso   | -98.8608  | 19.6897   | 0.70464 | (Price et al., 2000) |
| Teotihuacan                            | Hueso humano | Hueso   | -98.8608  | 19.6897   | 0.70463 | (Price et al., 2000) |
| Teotihuacan                            | Hueso humano | Hueso   | -98.8608  | 19.6897   | 0.70463 | (Price et al., 2000) |

|             |               |         |          |         |         |                      |
|-------------|---------------|---------|----------|---------|---------|----------------------|
| Teotihuacan | Hueso humano  | Hueso   | -98.8608 | 19.6897 | 0.70463 | (Price et al., 2000) |
| Teotihuacan | Hueso humano  | Hueso   | -98.8608 | 19.6897 | 0.70462 | (Price et al., 2000) |
| Teotihuacan | Hueso humano  | Hueso   | -98.8608 | 19.6897 | 0.70462 | (Price et al., 2000) |
| Teotihuacan | Hueso humano  | Hueso   | -98.8608 | 19.6897 | 0.70462 | (Price et al., 2000) |
| Teotihuacan | Hueso humano  | Hueso   | -98.8608 | 19.6897 | 0.70461 | (Price et al., 2000) |
| Teotihuacan | Hueso humano  | Hueso   | -98.8608 | 19.6897 | 0.70461 | (Price et al., 2000) |
| Teotihuacan | Hueso humano  | Hueso   | -98.8608 | 19.6897 | 0.70461 | (Price et al., 2000) |
| Teotihuacan | Hueso humano  | Hueso   | -98.8608 | 19.6897 | 0.70461 | (Price et al., 2000) |
| Teotihuacan | Hueso humano  | Hueso   | -98.8608 | 19.6897 | 0.7046  | (Price et al., 2000) |
| Teotihuacan | Hueso humano  | Hueso   | -98.8608 | 19.6897 | 0.70456 | (Price et al., 2000) |
| Teotihuacan | Diente humano | Esmalte | -98.8608 | 19.6897 | 0.70702 | (Price et al., 2000) |
| Teotihuacan | Diente humano | Esmalte | -98.8608 | 19.6897 | 0.70693 | (Price et al., 2000) |
| Teotihuacan | Diente humano | Esmalte | -98.8608 | 19.6897 | 0.70689 | (Price et al., 2000) |
| Teotihuacan | Diente humano | Esmalte | -98.8608 | 19.6897 | 0.7065  | (Price et al., 2000) |
| Teotihuacan | Diente humano | Esmalte | -98.8608 | 19.6897 | 0.70646 | (Price et al., 2000) |
| Teotihuacan | Diente humano | Esmalte | -98.8608 | 19.6897 | 0.7058  | (Price et al., 2000) |
| Teotihuacan | Diente humano | Esmalte | -98.8608 | 19.6897 | 0.70556 | (Price et al., 2000) |
| Teotihuacan | Diente humano | Esmalte | -98.8608 | 19.6897 | 0.70552 | (Price et al., 2000) |
| Teotihuacan | Diente humano | Esmalte | -98.8608 | 19.6897 | 0.70543 | (Price et al., 2000) |
| Teotihuacan | Diente humano | Esmalte | -98.8608 | 19.6897 | 0.70539 | (Price et al., 2000) |
| Teotihuacan | Diente humano | Esmalte | -98.8608 | 19.6897 | 0.70535 | (Price et al., 2000) |
| Teotihuacan | Diente humano | Esmalte | -98.8608 | 19.6897 | 0.70533 | (Price et al., 2000) |
| Teotihuacan | Diente humano | Esmalte | -98.8608 | 19.6897 | 0.70519 | (Price et al., 2000) |
| Teotihuacan | Diente humano | Hueso   | -98.8608 | 19.6897 | 0.70509 | (Price et al., 2000) |
| Teotihuacan | Diente humano | Hueso   | -98.8608 | 19.6897 | 0.70505 | (Price et al., 2000) |
| Teotihuacan | Diente humano | Esmalte | -98.8608 | 19.6897 | 0.70496 | (Price et al., 2000) |
| Teotihuacan | Diente humano | Esmalte | -98.8608 | 19.6897 | 0.70465 | (Price et al., 2000) |
| Teotihuacan | Diente humano | Hueso   | -98.8608 | 19.6897 | 0.70463 | (Price et al., 2000) |
| Teotihuacan | Diente humano | Hueso   | -98.8608 | 19.6897 | 0.7046  | (Price et al., 2000) |
| Teotihuacan | Diente humano | Esmalte | -98.8608 | 19.6897 | 0.7043  | (Price et al., 2000) |
| Teotihuacan | Diente humano | Esmalte | -98.8608 | 19.6897 | 0.70422 | (Price et al., 2000) |
| Teotihuacan | Hueso conejo  | Hueso   | -98.8608 | 19.6897 | 0.70472 | (Price et al., 2000) |
| Teotihuacan | Hueso conejo  | Hueso   | -98.8608 | 19.6897 | 0.70471 | (Price et al., 2000) |

|  |              |       |              |             |          |                       |
|--|--------------|-------|--------------|-------------|----------|-----------------------|
| Teotihuacan                                    | Hueso conejo | Hueso | -98.8608     | 19.6897     | 0.70469  | (Price et al., 2000)  |
| Teotihuacan                                    | Hueso conejo | Hueso | -98.8608     | 19.6897     | 0.70465  | (Price et al., 2000)  |
| Teotihuacan                                    | Hueso conejo | Hueso | -98.8608     | 19.6897     | 0.70464  | (Price et al., 2000)  |
| Teotihuacan                                    | Hueso conejo | Hueso | -98.8608     | 19.6897     | 0.70461  | (Price et al., 2000)  |
| Teotihuacan                                    | Hueso conejo | Hueso | -98.8608     | 19.6897     | 0.7046   | (Price et al., 2000)  |
| Teotihuacan                                    | Hueso conejo | Hueso | -98.8608     | 19.6897     | 0.70459  | (Price et al., 2000)  |
| Teotihuacan                                    | Hueso conejo | Hueso | -98.8608     | 19.6897     | 0.70459  | (Price et al., 2000)  |
| Sierra Madre Occidental                        | Roca         | Roca  | -98.876921   | 21.363485   | 0.7077   | (Ruiz et al., 1985)   |
| Sierra Madre Occidental                        | Roca         | Roca  | -98.876921   | 21.363485   | 0.7076   | (Ruiz et al., 1985)   |
| Sierra Madre Occidental                        | Roca         | Roca  | -98.876921   | 21.363485   | 0.7076   | (Ruiz et al., 1985)   |
| Sierra Madre Occidental                        | Roca         | Roca  | -98.876921   | 21.363485   | 0.7076   | (Ruiz et al., 1985)   |
| Sierra Madre Occidental                        | Roca         | Roca  | -98.876921   | 21.363485   | 0.7076   | (Ruiz et al., 1985)   |
| Sierra Madre Occidental                        | Roca         | Roca  | -98.876921   | 21.363485   | 0.7063   | (Ruiz et al., 1985)   |
| Rancho Quemado                                 | Roca         | Roca  | -110.1958333 | 24.06888889 | 0.703949 | (Schaaf et al., 2000) |
| N Las Calabazas                                | Roca         | Roca  | -110.1583333 | 23.96055556 | 0.703777 | (Schaaf et al., 2000) |
| Misión La Trinchera                            | Roca         | Roca  | -110.1525    | 23.88361111 | 0.703603 | (Schaaf et al., 2000) |
| Rancho Novillo                                 | Roca         | Roca  | -110.2416667 | 23.92777778 | 0.703943 | (Schaaf et al., 2000) |
| Presa Cerro                                    | Roca         | Roca  | -110.1722222 | 23.86166667 | 0.703555 | (Schaaf et al., 2000) |
| Presa Cerro                                    | Roca         | Roca  | -110.1711111 | 23.86305556 | 0.70362  | (Schaaf et al., 2000) |
| Camino Pablo Escopeta                          | Roca         | Roca  | -109.6858333 | 23.14722222 | 0.706372 | (Schaaf et al., 2000) |
| Presa San Lázaro                               | Roca         | Roca  | -109.8172222 | 23.13166667 | 0.70555  | (Schaaf et al., 2000) |
| Presa San Lázaro                               | Roca         | Roca  | -109.8166667 | 23.13166667 | 0.708465 | (Schaaf et al., 2000) |
| Presa San Lázaro                               | Roca         | Roca  | -109.8166667 | 23.13166667 | 0.706228 | (Schaaf et al., 2000) |
| E San Bartolo                                  | Roca         | Roca  | -109.8247222 | 23.74166667 | 0.707055 | (Schaaf et al., 2000) |
| E San Bartolo                                  | Roca         | Roca  | -110.8258333 | 23.74194444 | 0.707442 | (Schaaf et al., 2000) |
| El Aguaje                                      | Roca         | Roca  | -110.05      | 23.74166667 | 0.705688 | (Schaaf et al., 2000) |
| Cabo San Lucas                                 | Roca         | Roca  | -109.9291667 | 22.90694444 | 0.705893 | (Schaaf et al., 2000) |
| Cajoncito                                      | Roca         | Roca  | -110.2152778 | 24.14944444 | 0.705029 | (Schaaf et al., 2000) |
| S. La Grieta                                   | Roca         | Roca  | -109.8675    | 23.95972222 | 0.711682 | (Schaaf et al., 2000) |
| Presa San Lázaro                               | Roca         | Roca  | -109.8158333 | 23.13555556 | 0.706931 | (Schaaf et al., 2000) |
| Gd. Presa San Lázaro                           | Roca         | Roca  | -109.8166667 | 23.13166667 | 0.722272 | (Schaaf et al., 2000) |
| Popocatépetl, Campo Volcánico de Chichinautzin | Dome         | Roca  | -98.569444   | 19.061944   | 0.70425  | (Schaaf et al., 2005) |

|  |              |          |            |           |         |                       |
|--|--------------|----------|------------|-----------|---------|-----------------------|
| Popocatepetl, Campo Volcánico de Chichinautzin | Dome         | Roca     | -98.620833 | 19.05     | 0.70416 | (Schaaf et al., 2005) |
| Popocatepetl, Campo Volcánico de Chichinautzin | Dome         | Roca     | -98.633611 | 19.046667 | 0.70414 | (Schaaf et al., 2005) |
| Popocatepetl, Campo Volcánico de Chichinautzin | Dome         | Roca     | -98.633611 | 19.046667 | 0.70397 | (Schaaf et al., 2005) |
| Popocatepetl, Campo Volcánico de Chichinautzin | Granodiorite | Roca     | -98.623889 | 19.092778 | 0.70427 | (Schaaf et al., 2005) |
| Popocatepetl, Campo Volcánico de Chichinautzin | Granodiorite | Roca     | -98.812778 | 19.175833 | 0.70422 | (Schaaf et al., 2005) |
| Popocatepetl, Campo Volcánico de Chichinautzin | Lava         | Roca     | -99.556944 | 19.048611 | 0.70463 | (Schaaf et al., 2005) |
| Popocatepetl, Campo Volcánico de Chichinautzin | Lava         | Roca     | -99.556944 | 19.048611 | 0.70451 | (Schaaf et al., 2005) |
| Popocatepetl, Campo Volcánico de Chichinautzin | Lava         | Roca     | -98.909167 | 19.098333 | 0.70365 | (Schaaf et al., 2005) |
| Popocatepetl, Campo Volcánico de Chichinautzin | Marmol       | Roca cal | -98.610556 | 19.086944 | 0.70709 | (Schaaf et al., 2005) |
| Popocatepetl, Campo Volcánico de Chichinautzin | Pumice       | Roca     | -98.704722 | 18.859444 | 0.7046  | (Schaaf et al., 2005) |
| Popocatepetl, Campo Volcánico de Chichinautzin | Pumice       | Roca     | -98.644722 | 19.1025   | 0.7045  | (Schaaf et al., 2005) |
| Popocatepetl, Campo Volcánico de Chichinautzin | Pumice       | Roca     | -98.643611 | 19.086944 | 0.70443 | (Schaaf et al., 2005) |
| Popocatepetl, Campo Volcánico de Chichinautzin | Pumice       | Roca     | -98.620833 | 19.05     | 0.70439 | (Schaaf et al., 2005) |
| Popocatepetl, Campo Volcánico de Chichinautzin | Pumice       | Roca     | -98.596667 | 19.0825   | 0.70427 | (Schaaf et al., 2005) |
| Popocatepetl, Campo Volcánico de Chichinautzin | Pumice       | Roca     | -98.643611 | 19.086944 | 0.70422 | (Schaaf et al., 2005) |
| Popocatepetl, Campo Volcánico de Chichinautzin | Pumice       | Roca     | -98.705833 | 19.075278 | 0.70418 | (Schaaf et al., 2005) |
| Popocatepetl, Campo Volcánico de Chichinautzin | Pumice       | Roca     | -98.625556 | 19.086667 | 0.70416 | (Schaaf et al., 2005) |
| Popocatepetl, Campo Volcánico de Chichinautzin | Sandstone    | Roca     | -98.643611 | 19.086944 | 0.70745 | (Schaaf et al., 2005) |

|  |        |        |            |           |          |                       |
|--|--------|--------|------------|-----------|----------|-----------------------|
| Popocatepetl, Campo Volcánico de Chichinautzin | Scoria | Roca   | -98.900556 | 19.133611 | 0.70415  | (Schaaf et al., 2005) |
| Popocatepetl, Campo Volcánico de Chichinautzin | Scoria | Roca   | -98.620833 | 19.05     | 0.70406  | (Schaaf et al., 2005) |
| Popocatepetl, Campo Volcánico de Chichinautzin | Scoria | Roca   | -98.620833 | 19.05     | 0.704    | (Schaaf et al., 2005) |
| Popocatepetl, Campo Volcánico de Chichinautzin | Skarn  | Roca   | -98.705833 | 19.075278 | 0.70688  | (Schaaf et al., 2005) |
| México   | Cerdo  | Animal | -98.900556 | 19.133611 | 0.70917  | (Shin et al., 2018)   |
| México   | Cerdo  | Animal | -98.900556 | 19.133611 | 0.70912  | (Shin et al., 2018)   |
| México   | Cerdo  | Animal | -98.900556 | 19.133611 | 0.70899  | (Shin et al., 2018)   |
| México   | Cerdo  | Animal | -98.900556 | 19.133611 | 0.70878  | (Shin et al., 2018)   |
| Cántaro-Colima                                 | Roca   | Roca   | -101.81408 | 18.99952  | 0.7063   | (Verma & Luhr, 2010)  |
| Cántaro-Colima                                 | Roca   | Roca   | -101.81408 | 18.99952  | 0.706278 | (Verma & Luhr, 2010)  |
| Cántaro-Colima                                 | Roca   | Roca   | -103.59923 | 19.52602  | 0.70395  | (Verma & Luhr, 2010)  |
| Cántaro-Colima                                 | Roca   | Roca   | -103.49272 | 19.62948  | 0.703888 | (Verma & Luhr, 2010)  |
| Cántaro-Colima                                 | Roca   | Roca   | -103.49272 | 19.62948  | 0.703868 | (Verma & Luhr, 2010)  |
| Cántaro-Colima                                 | Roca   | Roca   | -103.75782 | 19.6639   | 0.7038   | (Verma & Luhr, 2010)  |
| Cántaro-Colima                                 | Roca   | Roca   | -103.75782 | 19.6639   | 0.703793 | (Verma & Luhr, 2010)  |
| Cántaro-Colima                                 | Roca   | Roca   | -103.60057 | 19.27687  | 0.703751 | (Verma & Luhr, 2010)  |
| Cántaro-Colima                                 | Roca   | Roca   | -103.7547  | 19.62863  | 0.703747 | (Verma & Luhr, 2010)  |
| Cántaro-Colima                                 | Roca   | Roca   | -103.7547  | 19.62863  | 0.70373  | (Verma & Luhr, 2010)  |
| Cántaro-Colima                                 | Roca   | Roca   | -103.59923 | 19.52602  | 0.703725 | (Verma & Luhr, 2010)  |
| Cántaro-Colima                                 | Roca   | Roca   | -103.59923 | 19.52602  | 0.70371  | (Verma & Luhr, 2010)  |
| Cántaro-Colima                                 | Roca   | Roca   | -103.60985 | 19.70698  | 0.703664 | (Verma & Luhr, 2010)  |
| Cántaro-Colima                                 | Roca   | Roca   | -103.60985 | 19.70698  | 0.703661 | (Verma & Luhr, 2010)  |
| Cántaro-Colima                                 | Roca   | Roca   | -103.61033 | 19.824    | 0.703648 | (Verma & Luhr, 2010)  |
| Cántaro-Colima                                 | Roca   | Roca   | -103.59923 | 19.52602  | 0.703643 | (Verma & Luhr, 2010)  |
| Cántaro-Colima                                 | Roca   | Roca   | -103.59923 | 19.52602  | 0.703631 | (Verma & Luhr, 2010)  |
| Cántaro-Colima                                 | Roca   | Roca   | -103.61033 | 19.824    | 0.703629 | (Verma & Luhr, 2010)  |
| Cántaro-Colima                                 | Roca   | Roca   | -103.6134  | 19.71318  | 0.703626 | (Verma & Luhr, 2010)  |
| Cántaro-Colima                                 | Roca   | Roca   | -103.6134  | 19.71318  | 0.703621 | (Verma & Luhr, 2010)  |
| Cántaro-Colima                                 | Roca   | Roca   | -103.59923 | 19.52602  | 0.703606 | (Verma & Luhr, 2010)  |
| Cántaro-Colima                                 | Roca   | Roca   | -103.61057 | 19.82463  | 0.703604 | (Verma & Luhr, 2010)  |

|                    |      |      |             |           |          |                                |
|--------------------|------|------|-------------|-----------|----------|--------------------------------|
| Cántaro-Colima     | Roca | Roca | -103.6143   | 19.558    | 0.703596 | (Verma & Luhr, 2010)           |
| Cántaro-Colima     | Roca | Roca | -103.5869   | 19.6483   | 0.703596 | (Verma & Luhr, 2010)           |
| Cántaro-Colima     | Roca | Roca | -103.3885   | 19.6075   | 0.70358  | (Verma & Luhr, 2010)           |
| Cántaro-Colima     | Roca | Roca | -103.56485  | 19.53443  | 0.703577 | (Verma & Luhr, 2010)           |
| Cántaro-Colima     | Roca | Roca | -103.6159   | 19.5539   | 0.703556 | (Verma & Luhr, 2010)           |
| Cántaro-Colima     | Roca | Roca | -103.62723  | 19.52565  | 0.703554 | (Verma & Luhr, 2010)           |
| Cántaro-Colima     | Roca | Roca | -103.6079   | 19.5646   | 0.703529 | (Verma & Luhr, 2010)           |
| Cántaro-Colima     | Roca | Roca | -103.6174   | 19.5608   | 0.703383 | (Verma & Luhr, 2010)           |
| Cántaro-Colima     | Roca | Roca | -103.62588  | 19.78695  | 0.702849 | (Verma & Luhr, 2010)           |
| Cántaro-Colima     | Roca | Roca | -103.62588  | 19.78695  | 0.702816 | (Verma & Luhr, 2010)           |
| Cántaro-Colima     | Roca | Roca | -103.62588  | 19.78695  | 0.70281  | (Verma & Luhr, 2010)           |
| Cántaro-Colima     | Roca | Roca | -103.62588  | 19.78695  | 0.702798 | (Verma & Luhr, 2010)           |
| Tepoztlán. Morelos | Roca | Roca | -99.334521  | 18.959069 | 0.70436  | (Torres-Alvarado et al., 2016) |
| Tepoztlán. Morelos | Roca | Roca | -99.484974  | 18.931001 | 0.70415  | (Torres-Alvarado et al., 2016) |
| Tepoztlán. Morelos | Roca | Roca | -99.487038  | 18.928673 | 0.7041   | (Torres-Alvarado et al., 2016) |
| Tepoztlán. Morelos | Roca | Roca | -99.35683   | 18.921956 | 0.70395  | (Torres-Alvarado et al., 2016) |
| Tepoztlán. Morelos | Roca | Roca | -99.100891  | 18.996055 | 0.70389  | (Torres-Alvarado et al., 2016) |
| Tepoztlán. Morelos | Roca | Roca | -99.101626  | 19.001559 | 0.7038   | (Torres-Alvarado et al., 2016) |
| Tepoztlán. Morelos | Roca | Roca | -99.114934  | 18.970145 | 0.70374  | (Torres-Alvarado et al., 2016) |
| Tepoztlán. Morelos | Roca | Roca | -98.985819  | 18.949194 | 0.70372  | (Torres-Alvarado et al., 2016) |
| Tepoztlán. Morelos | Roca | Roca | -98.958501  | 18.992535 | 0.70369  | (Torres-Alvarado et al., 2016) |
| Tepetate           | Roca | Roca | -100.8042   | 17.2333   | 0.71175  | (Verma, 1984)                  |
| Zacatecas          | Roca | Roca | -102.550355 | 22.766617 | 0.71137  | (Verma, 1984)                  |
| Zacatecas          | Roca | Roca | -102.550355 | 22.766617 | 0.71094  | (Verma, 1984)                  |
| Zacatecas          | Roca | Roca | -102.550355 | 22.766617 | 0.71028  | (Verma, 1984)                  |
| Zacatecas          | Roca | Roca | -102.550355 | 22.766617 | 0.70949  | (Verma, 1984)                  |
| Zacatecas          | Roca | Roca | -102.550355 | 22.766617 | 0.70901  | (Verma, 1984)                  |
| Zacatecas          | Roca | Roca | -102.550355 | 22.766617 | 0.70858  | (Verma, 1984)                  |
| Zacatecas          | Roca | Roca | -102.550355 | 22.766617 | 0.70841  | (Verma, 1984)                  |
| Zacatecas          | Roca | Roca | -102.550355 | 22.766617 | 0.70635  | (Verma, 1984)                  |
| Zacatecas          | Roca | Roca | -102.550355 | 22.766617 | 0.70628  | (Verma, 1984)                  |
| Zacatecas          | Roca | Roca | -102.550355 | 22.766617 | 0.70607  | (Verma, 1984)                  |
| Zacatecas          | Roca | Roca | -102.550355 | 22.766617 | 0.70499  | (Verma, 1984)                  |

|                               |      |      |             |           |         |                                |
|-------------------------------|------|------|-------------|-----------|---------|--------------------------------|
| Sierra Chichinautzin, Morelos | Roca | Roca | -99.271147  | 19.205192 | 0.70455 | (Verma & Armienta-H, 1985)     |
| Sierra Chichinautzin, Morelos | Roca | Roca | -99.271147  | 19.205192 | 0.70418 | (Verma & Armienta-H, 1985)     |
| Sierra Chichinautzin, Morelos | Roca | Roca | -99.271147  | 19.205192 | 0.70413 | (Verma & Armienta-H, 1985)     |
| Sierra Chichinautzin, Morelos | Roca | Roca | -99.271147  | 19.205192 | 0.70385 | (Verma & Armienta-H, 1985)     |
| Sierra Chichinautzin, Morelos | Roca | Roca | -99.271147  | 19.205192 | 0.70385 | (Verma & Armienta-H, 1985)     |
| Sierra Chichinautzin, Morelos | Roca | Roca | -99.271147  | 19.205192 | 0.70366 | (Verma & Armienta-H, 1985)     |
| Sierra Chichinautzin, Morelos | Roca | Roca | -99.271147  | 19.205192 | 0.70355 | (Verma & Armienta-H, 1985)     |
| Sierra Chichinautzin, Morelos | Roca | Roca | -99.271147  | 19.205192 | 0.70338 | (Verma & Armienta-H, 1985)     |
| Volcán Zamorano               | Roca | Roca | -100.199167 | 20.9025   | 0.72176 | (Verma & Carrasco-Núñez, 2003) |
| Volcán Zamorano               | Roca | Roca | -100.199167 | 20.9025   | 0.72173 | (Verma & Carrasco-Núñez, 2003) |
| Volcán Zamorano               | Roca | Roca | -100.179167 | 20.82     | 0.71986 | (Verma & Carrasco-Núñez, 2003) |
| Volcán Zamorano               | Roca | Roca | -100.179167 | 20.82     | 0.71982 | (Verma & Carrasco-Núñez, 2003) |
| Volcán Zamorano               | Roca | Roca | -100.2205   | 20.890833 | 0.71803 | (Verma & Carrasco-Núñez, 2003) |
| Volcán Zamorano               | Roca | Roca | -100.2205   | 20.890833 | 0.71801 | (Verma & Carrasco-Núñez, 2003) |
| Volcán Zamorano               | Roca | Roca | -99.75      | 20.386167 | 0.70671 | (Verma & Carrasco-Núñez, 2003) |
| Volcán Zamorano               | Roca | Roca | -99.75      | 20.386167 | 0.70669 | (Verma & Carrasco-Núñez, 2003) |
| Volcán Zamorano               | Roca | Roca | -100.191167 | 20.921667 | 0.70476 | (Verma & Carrasco-Núñez, 2003) |
| Volcán Zamorano               | Roca | Roca | -100.199167 | 20.913333 | 0.70476 | (Verma & Carrasco-Núñez, 2003) |
| Volcán Zamorano               | Roca | Roca | -100.195833 | 20.875833 | 0.70468 | (Verma & Carrasco-Núñez, 2003) |
| Volcán Zamorano               | Roca | Roca | -100.195833 | 20.875833 | 0.70466 | (Verma & Carrasco-Núñez, 2003) |
| Volcán Zamorano               | Roca | Roca | -100.174167 | 20.809167 | 0.70389 | (Verma & Carrasco-Núñez, 2003) |
| Volcán Zamorano               | Roca | Roca | -100.174167 | 20.809167 | 0.70387 | (Verma & Carrasco-Núñez, 2003) |
| Volcán Zamorano               | Roca | Roca | -100.1975   | 20.898667 | 0.70382 | (Verma & Carrasco-Núñez, 2003) |
| Volcán Zamorano               | Roca | Roca | -100.191167 | 20.921667 | 0.70382 | (Verma & Carrasco-Núñez, 2003) |
| Volcán Zamorano               | Roca | Roca | -100.1975   | 20.898667 | 0.70379 | (Verma & Carrasco-Núñez, 2003) |
| Volcán Zamorano               | Roca | Roca | -100.199167 | 20.913333 | 0.70379 | (Verma & Carrasco-Núñez, 2003) |
| Volcán Zamorano               | Roca | Roca | -100.180833 | 20.930833 | 0.70371 | (Verma & Carrasco-Núñez, 2003) |
| Volcán Zamorano               | Roca | Roca | -100.180833 | 20.930833 | 0.70369 | (Verma & Carrasco-Núñez, 2003) |
| Volcán Zamorano               | Roca | Roca | -99.572167  | 20.502833 | 0.70366 | (Verma & Carrasco-Núñez, 2003) |
| Volcán Zamorano               | Roca | Roca | -99.572167  | 20.502833 | 0.70365 | (Verma & Carrasco-Núñez, 2003) |
| Volcán Zamorano               | Roca | Roca | -99.75      | 20.386167 | 0.70363 | (Verma & Carrasco-Núñez, 2003) |
| Volcán Zamorano               | Roca | Roca | -99.75      | 20.386167 | 0.70362 | (Verma & Carrasco-Núñez, 2003) |
| Caldera de Amealco            | Roca | Roca | -100.197167 | 20.1735   | 0.70451 | (Verma et al., 1991)           |

|                             |                |          |             |           |          |                      |
|-----------------------------|----------------|----------|-------------|-----------|----------|----------------------|
| Caldera de Amealco          | Roca           | Roca     | -100.25     | 20.169333 | 0.70448  | (Verma et al., 1991) |
| Caldera de Amealco          | Roca           | Roca     | -100.25     | 20.169333 | 0.70447  | (Verma et al., 1991) |
| Caldera de Amealco          | Roca           | Roca     | -100.159667 | 20.1      | 0.70434  | (Verma et al., 1991) |
| Caldera de Amealco          | Roca           | Roca     | -100.159667 | 20.1      | 0.70433  | (Verma et al., 1991) |
| Caldera de Amealco          | Roca           | Roca     | -100.158333 | 20.275    | 0.7043   | (Verma et al., 1991) |
| Caldera de Amealco          | Roca           | Roca     | -100.163833 | 20.169333 | 0.7043   | (Verma et al., 1991) |
| Caldera de Amealco          | Roca           | Roca     | -100.166667 | 20.169333 | 0.70428  | (Verma et al., 1991) |
| Caldera de Amealco          | Roca           | Roca     | -100.162667 | 20.170833 | 0.70428  | (Verma et al., 1991) |
| Caldera de Amealco          | Roca           | Roca     | -100.154167 | 20.156833 | 0.70425  | (Verma et al., 1991) |
| Caldera de Amealco          | Roca           | Roca     | -100.170833 | 20.1485   | 0.70421  | (Verma et al., 1991) |
| Caldera de Amealco          | Roca           | Roca     | -100.170833 | 20.1485   | 0.7042   | (Verma et al., 1991) |
| Caldera de Amealco          | Roca           | Roca     | -100.172167 | 20.147167 | 0.704193 | (Verma et al., 1991) |
| Caldera de Amealco          | Roca           | Roca     | -100.295833 | 20.134667 | 0.70419  | (Verma et al., 1991) |
| Caldera de Amealco          | Roca           | Roca     | -100.156833 | 20.172167 | 0.70416  | (Verma et al., 1991) |
| Caldera de Amealco          | Roca           | Roca     | -100.118    | 20.358333 | 0.704158 | (Verma et al., 1991) |
| Caldera de Amealco          | Roca           | Roca     | -100.294333 | 20.133333 | 0.70412  | (Verma et al., 1991) |
| Caldera de Amealco          | Roca           | Roca     | -100.1805   | 20.275    | 0.70406  | (Verma et al., 1991) |
| Caldera de Amealco          | Roca           | Roca     | -100.294333 | 20.133333 | 0.70406  | (Verma et al., 1991) |
| Caldera de Amealco          | Roca           | Roca     | -100.294333 | 20.133333 | 0.70406  | (Verma et al., 1991) |
| Caldera de Amealco          | Roca           | Roca     | -100.113833 | 20.136    | 0.70397  | (Verma et al., 1991) |
| Caldera de Amealco          | Roca           | Roca     | -100.066667 | 20.115167 | 0.70381  | (Verma et al., 1991) |
| Caldera de Amealco          | Roca           | Roca     | -100.066667 | 20.115167 | 0.7038   | (Verma et al., 1991) |
| Volcán Colima               | Roca           | Roca     | -103.5875   | 19.53     | 0.70358  | (Verma & Luhr, 1993) |
| Volcán Colima               | Roca           | Roca     | -103.616667 | 19.506667 | 0.70357  | (Verma & Luhr, 1993) |
| Volcán Colima               | Roca           | Roca     | -103.623333 | 19.516667 | 0.70355  | (Verma & Luhr, 1993) |
| Chicolopan, Valle de México | Esmalte humano | Esmalte  | -98.92436   | 19.402102 | 0.70458  | (Weeden, 2020)       |
| Chicolopan, Valle de México | Esmalte humano | Esmalte  | -98.92436   | 19.402102 | 0.70455  | (Weeden, 2020)       |
| Chicolopan, Valle de México | Esmalte humano | Esmalte  | -98.92436   | 19.402102 | 0.70454  | (Weeden, 2020)       |
| Chicolopan, Valle de México | Esmalte humano | Esmalte  | -98.92436   | 19.402102 | 0.70452  | (Weeden, 2020)       |
| Chicolopan, Valle de México | Esmalte humano | Esmalte  | -98.92436   | 19.402102 | 0.70452  | (Weeden, 2020)       |
| Los Azufres, Michoacán      | Spring         | Agua sub | -98.92436   | 19.402102 | 0.70389  | (Wen et al., 2018)   |
| Los Azufres, Michoacán      | Pozo           | Agua sub | -98.92436   | 19.402102 | 0.7041   | (Wen et al., 2018)   |
| Los Azufres, Michoacán      | Pozo           | Agua sub | -98.92436   | 19.402102 | 0.70396  | (Wen et al., 2018)   |

|                        |      |          |           |           |         |                    |
|------------------------|------|----------|-----------|-----------|---------|--------------------|
| Los Azufres, Michoacán | Pozo | Agua sub | -98.92436 | 19.402102 | 0.70394 | (Wen et al., 2018) |
| Los Azufres, Michoacán | Pozo | Agua sub | -98.92436 | 19.402102 | 0.70389 | (Wen et al., 2018) |
| Los Azufres, Michoacán | Pozo | Agua sub | -98.92436 | 19.402102 | 0.70388 | (Wen et al., 2018) |
| Los Azufres, Michoacán | Pozo | Agua sub | -98.92436 | 19.402102 | 0.70387 | (Wen et al., 2018) |
| Los Azufres, Michoacán | Pozo | Agua sub | -98.92436 | 19.402102 | 0.70385 | (Wen et al., 2018) |
| Los Azufres, Michoacán | Pozo | Agua sub | -98.92436 | 19.402102 | 0.70383 | (Wen et al., 2018) |
| Los Azufres, Michoacán | Pozo | Agua sub | -98.92436 | 19.402102 | 0.70382 | (Wen et al., 2018) |
| Los Azufres, Michoacán | Pozo | Agua sub | -98.92436 | 19.402102 | 0.70382 | (Wen et al., 2018) |
| Los Azufres, Michoacán | Pozo | Agua sub | -98.92436 | 19.402102 | 0.70382 | (Wen et al., 2018) |
| Los Azufres, Michoacán | Pozo | Agua sub | -98.92436 | 19.402102 | 0.70379 | (Wen et al., 2018) |
| Los Azufres, Michoacán | Pozo | Agua sub | -98.92436 | 19.402102 | 0.70376 | (Wen et al., 2018) |
| Los Azufres, Michoacán | Pozo | Agua sub | -98.92436 | 19.402102 | 0.70374 | (Wen et al., 2018) |
| Los Azufres, Michoacán | Pozo | Agua sub | -98.92436 | 19.402102 | 0.70374 | (Wen et al., 2018) |
| Los Azufres, Michoacán | Pozo | Agua sub | -98.92436 | 19.402102 | 0.70374 | (Wen et al., 2018) |
| Los Azufres, Michoacán | Pozo | Agua sub | -98.92436 | 19.402102 | 0.70371 | (Wen et al., 2018) |
| Los Azufres, Michoacán | Pozo | Agua sub | -98.92436 | 19.402102 | 0.70368 | (Wen et al., 2018) |
| Los Azufres, Michoacán | Pozo | Agua sub | -98.92436 | 19.402102 | 0.70367 | (Wen et al., 2018) |
| Los Azufres, Michoacán | Pozo | Agua sub | -98.92436 | 19.402102 | 0.70366 | (Wen et al., 2018) |
| Los Azufres, Michoacán | Pozo | Agua sub | -98.92436 | 19.402102 | 0.70366 | (Wen et al., 2018) |
| Los Azufres, Michoacán | Pozo | Agua sub | -98.92436 | 19.402102 | 0.70366 | (Wen et al., 2018) |
| Los Azufres, Michoacán | Pozo | Agua sub | -98.92436 | 19.402102 | 0.70362 | (Wen et al., 2018) |
| Los Azufres, Michoacán | Pozo | Agua sub | -98.92436 | 19.402102 | 0.70362 | (Wen et al., 2018) |