



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**Análisis del contenido de Tierras Raras e Itrio en conchas
subfósiles de *Dosinia discus* (Mollusca: Bivalvia) del
Holoceno Tardío (Meghalayano), provenientes de Barra
de Cazonces (Cazonces de Herrera, Veracruz, México)**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Licenciado en Ciencias de la Tierra

P R E S E N T A:

Alejandro Chávez Chassin

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

**2023
Ciudad Universitaria, CD. MX.**





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

HOJA DE DATOS DEL JURADO

1. Datos del alumno
Chávez
Chassin
Alejandro
5545067358
Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Ciencias
Ciencias de la Tierra
314007076
2. Datos del tutor
Dr.
Juan Francisco
Sánchez
Beristain
3. Datos del sinodal 1
Dra.
Ofelia
Morton
Bermea
4. Datos del sinodal 2
Dra.
Laura
Mori
5. Datos del sinodal 3
Dra.
María Martha
Reguero
Reza
6. Datos del sinodal 4
Dr.
Pedro
García
Barrera
7. Datos del trabajo escrito
Análisis del contenido de Tierras Raras e Itrio en conchas subfósiles de *Dosinia discus* (Mollusca: Bivalvia) del Holoceno Tardío (Meghalayano), provenientes de Barra de Cazonas (Cazonas de Herrera, Veracruz, México).
44 pp
2023

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo fue posible gracias al financiamiento por parte del proyecto PAPIIT IN-118420.

Quiero agradecer a mi tutor de orientación y tesis Juan Francisco Sánchez Beristain por darme la oportunidad y confianza de trabajar con él en este proyecto, pero especialmente por todas sus enseñanzas, su paciencia y apoyo a lo largo de los últimos años.

Al Dr. Juan Pablo Bernal y al Dr. Carlos Ortega Obregón que realizaron los análisis geoquímicos de las muestras de estudio de este trabajo.

A Edwin Aldrin Juárez Aguilar por su ayuda al facilitarme el acceso a su excelente mapa de la región de Barra de Cazones y por contribuir a mi formación como científico de la Tierra durante su curso de Paleobiología.

A mis compañeros y compañeras de Ciencias de la Tierra. Gracias por su compañía, las risas y buenos momentos que hicieron de mi ambiente escolar el mejor que he tenido hasta ahora.

Mención especial a Eduardo, Emanuel, Ximena, Sebastián, Renee y Alondra que me acompañaron a su manera y con su apoyo durante la pandemia y me han hecho entender que puedo contar con ellos.

A mi papá y a mi mamá por apoyarme en todo lo que intento y me propongo y por asegurarse que no me haya faltado nada durante toda mi vida. Gracias a ellos he podido concretar mis estudios.

A mi hermano Carlos por ser mi más grande compañero a lo largo de toda mi vida. Siempre agradeceré los sacrificios que ha hecho para asegurarse que sea feliz.

CONTENIDO

ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS	4
RESUMEN	5
ABSTRACT	6
I. INTRODUCCIÓN	7
1.1 Phylum Mollusca	7
1.1.1 Clase Bivalvia	7
1.1.1.1 <i>Dosinia discus</i> (Reeve, 1850)	7
1.2 Geoquímica	8
1.2.1 Clasificación de los elementos según su abundancia en la corteza terrestre.	9
1.2.2 Indicadores ambientales: Definición y algunos ejemplos	9
1.2.2.1 Biológicos	10
1.2.2.2 Geoquímicos	10
1.2.3 Tierras raras e Itrio (REE+Y)	11
1.3 Métodos para análisis geoquímicos	13
1.3.1 Espectrometría de masas	14
1.3.2 LA-ICP-MS (Laser-Ablation Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry/ Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente por Ablación Láser)	14
II. OBJETIVOS	14
2.1 General	15
2.2 Particulares	15
III. JUSTIFICACIÓN	16

IV. HIPÓTESIS	18
V. ÁREA DE ESTUDIO	19
VI. METODOLOGÍA	19
4.1 Material	19
4.2 Colecta de ejemplares	20
4.3 Limpieza	21
4.4 Encapsulado	21
4.5 Corte y preparación del material	21
4.6 Análisis geoquímico mediante LA-ICP-MS	22
4.7 Procesamiento de datos	22
4.8 Cálculo de las anomalías	22
VII. RESULTADOS	24
VIII. ANÁLISIS DE RESULTADOS	25
8.1 Anomalía de Y	25
8.2 Anomalía de La	26
8.3 Anomalía de Ce	28
8.4 Anomalía de Gd	29
8.5 Anomalía de Sm	30
8.6 Anomalía de Tm	31
8.7 $LREE_{SN}$ & $MREE_{SN}$ vs $HREE_{SN}$	31

IX. DISCUSIÓN	32
9.1 Anomalía de Y	32
9.1 Anomalía de La	33
9.2 Anomalía de Ce	33
9.3 Anomalía de Gd	34
9.4 Anomalía de Sm	35
9.5 Anomalía de Tm	35
X. CONCLUSIÓN	36
XI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	37

ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS

Figura 1: Valvas derecha e izquierda de <i>Dosinia discus</i>	8
Figura 2: Diagrama del método LA-ICP-MS	15
Figura 3: Patrón típico de REE+Y de agua marina	15
Figura 4: Mapa de localización de Barra de Cazonos en Cazonos de Herrera, Veracruz	16
Figura 5: Conchas de <i>Dosinia discus</i> recolectadas en Barra de Cazonos, Veracruz	20
Tabla 1: Concentraciones en ppm de REE+Y y valores normalizados en PAAS para cada una de las muestras	25
Figura 6: Patrones de REE+Y de las conchas recolectadas de <i>Dosinia discus</i>	25
Tabla 2: Proporciones de Y/Ho de las muestras	26
Figura 7: Gráfica de las anomalías de Pr/Pr* contra Ce/Ce* de los valores obtenidos a partir de la fórmula matemática de Bau & Dulski (1996)	27
Figura 8: Gráfica de las anomalías de Pr/Pr* contra Ce/Ce* de los valores obtenidos a partir de la fórmula matemática de Lawrence et. al., (2006)	27
Tabla 3: Valores obtenidos de las anomalías de $(Ce/Ce^*)_{SN}$ a partir de las fórmulas matemáticas de Bau & Dulski (1996) y Lawrence et. al. (2006)	27
Tabla 4: Valores obtenidos de las anomalías de $(Gd/Gd^*)_{SN}$ a partir de las fórmulas matemáticas de Bau & Dulski (1996) y Zhang (2019)	30
Tabla 5: Valores obtenidos de las anomalías de $(Tm/Tm^*)_{SN}$	31
Tabla: 6 Valores obtenidos de las proporciones de Pr_{SN}/Yb_{SN} , Nd_{SN}/Yb_{SN} y Dy_{SN}/Yb_{SN}	32

RESUMEN

Los estudios de Tierras Raras e Itrio (REE+Y) en bivalvos han tenido cada vez más relevancia en los últimos años (Akagi & Edanami, 2017; Briant et al., 2021). Las tierras raras incorporadas en las conchas de bivalvos han mostrado ser bioindicadores confiables e indicadores de contaminación antropogénica de las regiones donde habitan (Merschel & Bau, 2015; Perrat et al. 2017).

En este trabajo se determinaron la concentración de REE+Y en cinco conchas de *Dosinia discus* (Reeve, 1850) por medio del análisis geoquímico de Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente por Ablación Láser (LA-ICP-MS) y se presentan los resultados e interpretaciones de los patrones de REE+Y obtenidos a partir de normalización interna con el estándar de Lutita Australiana Post-Arqueana (PAAS por sus siglas en inglés).

Se obtuvieron proporciones Y/Ho y se concluye que los valores de estas proporciones se encuentran dentro del rango 33.21-36.92; esto es, debajo del promedio supercondrítico (44-74). Este resultado es esperado, considerando los hábitos del bivalvo *Dosinia discus*, este molusco pasa toda su vida en playas y costas arenosas, por lo que el valor debajo del promedio tiene sentido. Asimismo, se determinó una anomalía negativa de Ce/Ce* con un promedio de 0.072, indicando condiciones oxidantes en el mar. Las anomalías positivas de La/La* y Sm/Sm* sugieren contaminación por actividades antrópicas en la región y en el río Cazonés. Se halló una anomalía positiva de Gd/Gd* (promedio de 1.56), lo que también sugiere contaminación antropogénica en el río Cazonés; no obstante, es posible que esta anomalía positiva sea de origen natural y no de origen antrópico como se presume.

ABSTRACT

Rare Earth and Yttrium (REE+Y) researches in bivalves have become increasingly relevant in recent years (Akagi & Edanami, 2017; Briant et al., 2021). Rare earths elements incorporated in bivalve shells have been shown to be reliable bioindicators and indicators of anthropogenic contamination of the regions where they live (Merschel & Bau, 2015; Perrat et al. 2017).

In this work, the concentration of REE+Y in five shells of *Dosinia discus* (Reeve, 1850) was determined by means of the geochemical analysis of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry by Laser Ablation (LA-ICP-MS) and the results are shown. REE+Y pattern interpretations were obtained from internal normalization to the Post-Archaean Australian Shale (PAAS) standard. Y/Ho ratios are obtained and it is concluded that the values of these ratios are within the range 33.21-36.92; that is, below the superchondritic average (44-74). This result is expected, considering the habits of the bivalve *Dosinia discus*, this mollusk spends its entire life on beaches and sandy shores, so the below-average value makes sense. Likewise, a negative Ce/Ce* anomaly will occur with an average of 0.072, indicating oxidizing conditions in the sea. The positive anomalies of La/La* and Sm/Sm* suggest contamination by human activities in the region and in the Cazonas River. A positive anomaly of Gd/Gd* (average 1.56) was found, which also suggests anthropogenic contamination in the Cazonas River; however, it is possible that this positive anomaly is of natural origin and not of anthropogenic origin as presumed.

I. INTRODUCCIÓN

1.1 Phylum Mollusca

Los moluscos son animales invertebrados, celomados, protostomados, pertenecientes al supergrupo de los lofotrocozoos. Son uno de los grupos de animales más abundantes que han existido; en el registro fósil se registran alrededor de 70,000 especies fósiles conocidas y actualmente se conocen 90,000 especies vivas (Hickman, 2017).

Presentan un cuerpo no segmentado, una cabeza, un pie, un tegumento especializado conocido como manto que le permite secretar conchas calcáreas, una lengua con hileras de dientes llamada rádula, un sistema nervioso y un sistema excretor. Llevan a cabo su respiración a través de cavidades vascularizadas o de branquias (Álamo et al., 2007).

De acuerdo con Hickman (2017), gracias al registro fósil se sabe que se originaron en el mar y la mayoría de las especies de moluscos han permanecido en el agua. Ahora los moluscos han adoptado una gran variedad de hábitats. Se pueden encontrar desde en latitudes polares hasta en los trópicos. Habitan estanques, lagos, ríos, océanos y profundidades abisales. Su diversidad y distribución demuestran que son un grupo muy exitoso.

1.1.1 Clase Bivalvia

Los moluscos bivalvos (Clase Bivalvia) presentan una concha lateralmente comprimida compuesta por dos valvas unidas por un ligamento elástico y se cierran gracias a músculos aductores; una cabeza reducida y poco desarrollada sin rádula y sin ojos y un pie lateralmente comprimido.

Los bivalvos son animales marinos y de agua dulce. Usualmente son sedentarios y filtradores de comida. Se han registrado cerca de 10,000 especies vivas de bivalvos que se distribuyen en todo tipo de hábitats marinos y en diferentes profundidades (Brusca & Brusca, 2015).

1.1.1.1 *Dosinia discus* (Reeve, 1850)

La concha de este bivalvo es delgada, transversalmente aovada, comprimida y concéntricamente marcada por estrías. Presenta colores claros con bandas oscuras. Alcanzan dimensiones entre 63 y 78 mm aproximadamente. Está adaptado a la vida en la arena; por lo tanto, vive en playas, en la zona intermareal inferior. Comúnmente se entierra en la arena o en lodo a 18 cm de profundidad. Se alimenta principalmente de diatomeas, algas y detritos (Norton, 1947).



Figura 1: Valvas derecha e izquierda de *Dosinia discus*. Tomado de:

<https://www.jaxshells.org/dosinia.htm>

1.2 Geoquímica

La geoquímica es la ciencia que estudia la composición química de la Tierra y otros planetas, de las rocas y el suelo, la abundancia relativa de los elementos químicos de la Tierra y sus ciclos de distribución y migración, la transformación química de los materiales biológicos en rocas y el flujo cíclico de sus elementos y compuestos entre sistemas bióticos y abióticos (Brittanica, 2020).

De acuerdo con Olatunde (2016), Goldschmidt definió la geoquímica como el estudio de la distribución y abundancia de elementos químicos en los minerales, rocas, suelos, agua y la atmósfera, así como también el estudio de la circulación de elementos en la naturaleza con base en las propiedades de sus átomos y iones. Entonces, la geoquímica utiliza las herramientas de la química para resolver problemas geológicos; es decir, se utiliza la química para entender la Tierra y explicar sus procesos y mecanismos (White, 2013).

1.2.1 Clasificación de los elementos según su abundancia en la corteza terrestre.

Los elementos mayores son aquellos elementos que representan más del 1% de peso de la roca y son llamados así porque se encuentran en altas concentraciones y son estequiométricamente representativos; los elementos que comúnmente se asocian a esta categoría son: Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, Si, Ti, N, P, S. Mientras que los elementos menores son aquellos que representan más del 0.1% de la roca y menos del 1%. Los elementos asociados a esta categoría son: Ti, C, P, Mn, S, Ba, F, Cl, Sr, Zr, Cr, V, Rb, Zn, N, Ce, Ni, La, Nd, Cu, Co, Y, Nb, Li, Sc, Ga, Pb, B, Th, Pr, Sm, Hf, Gd, Dy, Cs, Be, Sn, Er, Yb, As, U, Ge, Eu, Ta, Mo, Br, W. (Wedepohl, 1995). Los elementos traza son aquellos que representan menos del 0.1% y no son estequiométricamente representativos por lo que no pueden alterar las propiedades físicas del sistema en cuestión (Insugeo, 2020).

1.2.2 Indicadores ambientales: Definición y algunos ejemplos

Para estudiar el clima del planeta y sus cambios a través del tiempo es necesario hacer uso de firmas ambientales antiguas registradas en distintos medios naturales conocidos como indicadores paleoclimáticos o proxys climáticos. De acuerdo con NOAA (2020), un indicador climático es una característica física que guarda un registro ambiental preservado que puede ser medido directamente. Los indicadores climáticos son ampliamente utilizados en la paleoclimatología para la reconstrucción de paleoclimas y en muestras recientes para interpretaciones ambientales. Estos indicadores pueden ser recuperados de núcleos de hielo, polen, y sedimentos, entre otros. Son de distinto tipo de acuerdo

con el medio natural de donde se han recuperado (geoquímico, químico y biológico). Ejemplos de los indicadores más utilizados son:

1.2.2.1 Biológicos

- Anillos de crecimiento de árboles. Las condiciones climáticas y ambientales afectan el crecimiento de los árboles por lo tanto alteran el ancho y densidad de sus anillos de crecimiento así como su composición isotópica.
- Esclerocronología. Es el estudio de las variaciones físicas y químicas en los tejidos duros acrecentados de organismos como los corales y los moluscos bivalvos (Oschmann, 2009).

Los patrones de crecimiento en conchas de moluscos bivalvos no solamente proporcionan información acerca de la vida del organismo, también son un registro indirecto de la historia climática de la Tierra (Baumgartner et al., 1989). Las propiedades geoquímicas de las conchas calcáreas ofrecen información precisa acerca de las condiciones ambientales que ocurrían en el tiempo en el que los bivalvos precipitaron sus conchas (Schöne, 2008). Las longevas vidas de los bivalvos los vuelven registros paleoclimáticos de largo plazo ideales (Schöne & Surge, 2012).

La esclerocronología ha sido aplicada exitosamente en diversos campos de las ciencias, como en la paleoclimatología, arqueología, biología, evolución y biomonitoreo ambiental. (Schöne & Surge, 2012).

1.2.2.2 Geoquímicos

- Isótopos estables. El fraccionamiento de los isótopos como los del ^{18}O y del ^{16}O encontrado en sedimentos o en organismos marinos ofrece información de variables paleoclimáticas como la temperatura o la abundancia de gases atmosféricos.

- Núcleos de hielo. La información de los núcleos es bastante amplia debido a que es una evidencia directa de la composición atmosférica en tiempos pasados atrapada en burbujas de aire, por lo que podemos saber a partir de estos registros la proporción de gases en la atmósfera, en contenido relativo de ^{18}O y ^{16}O o de temperaturas.
- Sedimentos marinos. Los núcleos de sedimentos proveen información paleoclimática de la temperatura oceánica en tiempos pasados gracias al contenido de isótopos estables o de elementos trazas y menores en las conchas de diversos organismos marinos, como en diatomeas, foraminíferos, corales, bivalvos, braquiópodos, entre otros.

En los últimos años, los estudios de esqueletos biogénicos como indicadores han tenido cada vez más fuerza en las investigaciones paleoclimáticas. Esto es debido a que estos organismos pueden incorporar elementos mayores, menores, trazas y Tierras Raras (REE) a sus esqueletos de acuerdo con las condiciones químicas, físicas y biológicas del agua que los rodea (Poulain et al., 2015). La importancia que tienen las conchas de bivalvos en estos organismos es debido a su larga esperanza de vida y pueden entregar registros de condiciones recientes y paleoclimáticas de más de 500 años (Schöne et al., 2010).

1.2.3 Tierras Raras e Itrio (REE+Y)

Las REE son los elementos que conforman el grupo de los lantánidos (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu), el escandio y el itrio de la tabla periódica. Los lantánidos debido a su alta carga y radio son considerados elementos incompatibles (White, 2013). Sin embargo, los elementos de este grupo presentan características y propiedades físicas similares entre ellos; esto, es debido a que la configuración electrónica de sus átomos es semejante, además, estos elementos suelen encontrarse en un estado de oxidación +3 (Voncken, 2016). El itrio y el escandio también presentan estado de oxidación trivalente y un radio iónico parecido al de los lantánidos, esto les proporciona

propiedades químicas semejantes a los lantánidos, por lo tanto, el escandio y el itrio están asociados a este grupo (Porcher et al., 2000).

De acuerdo con Voncken (2016), las REE pueden clasificarse como Tierras Raras Ligeras (LREE) y Tierras Raras Pesadas (HREE). Esta clasificación fue hecha con base en la configuración electrónica de cada elemento de las REE. Las LREE incluyen al lantano (número atómico 57) hasta el gadolinio (número atómico 64). Las HREE incluyen desde el terbio (número atómico 65) hasta el lutecio (número atómico, 71). El itrio se clasifica dentro del grupo HREE debido a que su radio iónico y sus propiedades químicas son similares a los de elementos incluidos en este grupo. El escandio queda excluido de ambos grupos, esto se debe a que sus propiedades químicas son lo suficientemente diferentes por lo que no puede ser clasificado como LREE o HREE (Voncken, 2016).

En los últimos años los elementos de tierras raras se han convertido en un recurso valioso siendo, utilizados en la fabricación de distintos objetos. En la investigación de energías limpias son utilizados en la fabricación baterías recargables, turbinas de viento, convertidores catalíticos, etc. En tecnología militar, las REE son usadas en sistemas de guiado y control y comunicaciones. También tienen aplicaciones en el campo de la medicina, donde se emplean en estudios de Resonancia Magnética (MRI). Estas actividades antropogénicas eventualmente hacen que los elementos REE liberados en el ambiente alteren la distribución natural de REE. (Ma et al., 2018).

Los elementos REE han sido ampliamente utilizados en estudios de geoquímica como indicadores debido a su comportamiento coherente en el grupo de los lantánidos. Estos elementos pueden ser encontrados en organismos marinos. Foraminíferos, esqueletos de coral, conchas de braquiópodos, ooides y minerales carbonatados han servido como registros parciales de la composición de REE e Itrio en el agua (Mouchi et al., 2020). Además, es bien sabido que los bivalvos son capaces de incorporar nutrientes y elementos en sus tejidos blandos y en sus conchas calcáreas a partir de partículas por medio de la filtración de agua a través de sus sifones (Akagi & Edanami, 2017).

Los estudios geoquímicos en REE e Itrio en bivalvos han servido como una herramienta para detectar contaminación antrópica en diversas regiones. En las ciudades alemanas de Mainz, Koblenz, Linz am Rhein, Leverkusen, Neuss y en la ciudad francesa de Strasbourg se tomaron muestras de conchas de bivalvos de *Corbicula fluminea* (Muller, 1774) a lo largo del río Rin y se encontró contaminación de REE al detectar concentraciones antrópicas de lantano, samario y gadolinio. (Mershel & Bau, 2015). En las costas metropolitanas de Francia se recolectaron conchas de tres especies de bivalvos. Desde el Canal Inglés hasta el sur de Bretaña se recolectaron conchas de *Mytilus edulis* (Linnaeus, 1758), cerca del océano Atlántico se recolectaron conchas de *Crassostrea gigas* (Thunberg, 1793) y a lo largo de la costa del Mediterráneo se obtuvieron conchas de *Mytilus galloprovincialis* (Lamarck, 1819). En estas muestras hallaron grandes concentraciones de Sm (Briant et al., 2021). De acuerdo con Mouchi et al. (2020), las señales REE+Y en bivalvos además de detectar contaminación de REE podrían servir también como un control de calidad para organismos marinos de consumo humano.

1.3 Métodos para análisis geoquímicos

En Ciencias de la Tierra, comúnmente, los estudios relacionados con investigaciones de distribución de elementos en distintos sistemas geológicos necesitan de resultados precisos y específicos y si las muestras obtenidas lo requieren se utilizan métodos analíticos. Olatunde (2016) establece que los requerimientos que debe cumplir un método de análisis de laboratorio son:

1. El análisis debe ser preciso con resultados orientados.
2. La información y registros recolectados relacionados con el análisis deben ser documentados y recuperables.
3. Los métodos analíticos deben ser altamente sensibles para permitir la detección de un amplio rango de determinantes objetivos en la muestra.

Algunos de los métodos analíticos comúnmente utilizados en las Ciencias de la Tierra para materiales inorgánicos geoquímicos son:

- Difracción de rayos X (XRD).
- Fluorescencia de rayos X (XRF).
- Espectrometría de masas (ICP-MS).
- Espectrometría de masas Ablación Láser (LA-ICP-MS).

1.3.1 Espectrometría de masas

Es un método analítico experimental destructivo que es utilizado para identificar y cuantificar compuestos químicos de una muestra. La muestra es ionizada, por lo que pierde electrones, los electrones pasan a través de un tubo analizador para finalmente llegar a otro, donde se analizan los impactos recibidos con base en la relación carga/masa de los electrones (SCAI, 2020).

1.3.2 LA-ICP-MS (Laser-Ablation Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry/ Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente por Ablación Láser)

La ablación láser ICP-MS involucra la absorción de fotones y la vaporización instantánea de una matriz simple que interactúa con el plasma inducido por un láser (Sylvester, 2006). Una vez que el láser se concentra en la superficie de la muestra, esta se vaporiza y se generan finas partículas que serán ionizadas y transportadas al detector del espectrómetro de masas (Thomas, 2001). Este método es muy sensible y preciso y permite la identificación de cualquier elemento de la tabla periódica que tenga un potencial de ionización menor que el potencial de ionización del argón a concentraciones muy bajas (Universidad de Burgos, 2020).

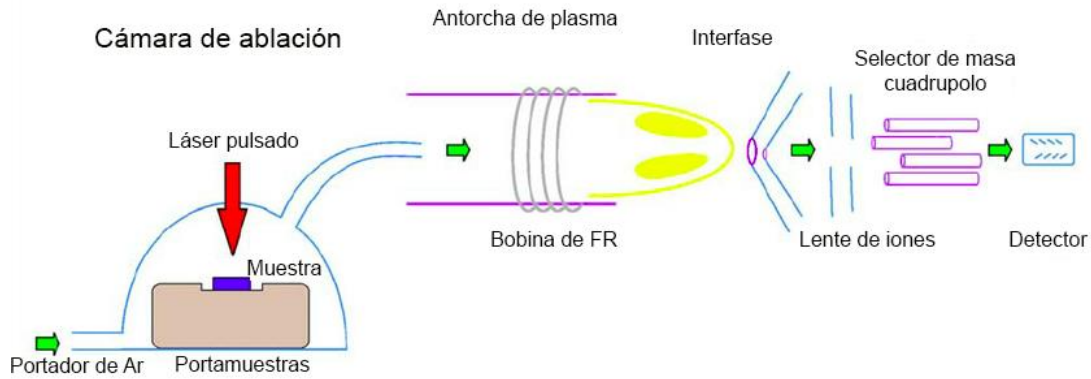


Figura 2: Diagrama del método LA-ICP-MS (tomado y modificado de Elkadi et al., 2010)

II. OBJETIVOS

2.1 General

- Determinar la concentración de los elementos conocidos como Tierras Raras e Itrio (REE+Y) en conchas de *Dosinia discus* (Mollusca: Bivalvia) provenientes de sedimentos del Holoceno Tardío (Meghalayano) en Barra de Cazones (Cazones de Herrera, Veracruz, México).

2.2 Particulares

- Obtener patrones REE+Y en el estándar Post Archean Australian Shale (PAAS), mediante normalización interna.
- Inferir variables ambientales (condiciones óxido-reducción, contaminación de terrígenos, etc.) a partir de los patrones REE+Y.
- Realizar una interpretación ambiental a partir del análisis geoquímico de REE+Y de las conchas de *Dosinia discus* provenientes de Barra de Cazones (Cazones de Herrera, Veracruz, México).

III. JUSTIFICACIÓN

Los ríos y mares se encuentran continuamente recibiendo suministros de REE (Tostevin et al., 2016). Debido al comportamiento predecible de las REE los análisis de REE+Y han resultado ser muy útiles en la determinación de condiciones ambientales de distintas regiones (Reygadas-Langarica et al., 2020; Louis et al., 2020; Kulaksiz & Bau, 2011). La normalización en PAAS permite hacer una comparación entre la concentración a analizar con respecto a la corteza superior de la Tierra. Normalmente para este tipo de análisis es muy común la utilización de lutitas como proxys. (Bau & Dulski, 1996). El patrón obtenido a partir de la estandarización PAAS de un análisis de LA ICP-MS de contenido de REE+Y muestran distribuciones coherentes y previsibles, dentro de estas distribuciones se encuentran anomalías que dan información acerca de las condiciones ambientales de la región donde la muestra analizada fue recolectada.

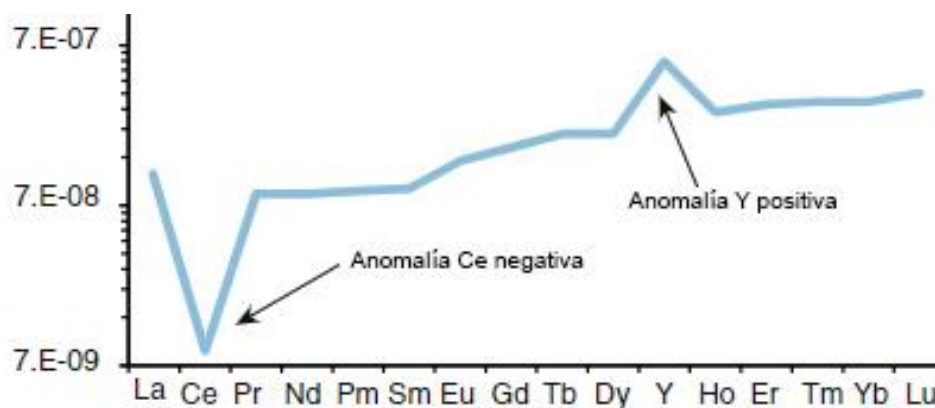


Figura 3: Patrón típico de REE+Y de agua marina (Tomado y modificado de Tostevin et al., 2016)

Los análisis de REE+Y de mares modernos despliegan patrones con anomalías características de Ce e Y, así como un enriquecimiento de HREE. En el agua de mar moderna las anomalías de Ce son negativas, esto usualmente está asociado a las condiciones oxidativas en las que se encuentran los mares actuales (De Baar, 1991).

Las anomalías positivas de Y se relacionan a la contaminación de terrígenos. Las anomalías de Y son una proporción de Y/Ho , la presencia de terrígenos disminuye el valor de estas anomalías debido a un aumento en la concentración de Ho. Por otro lado, en ambientes marinos el Ho reduce su concentración debido a que se vuelve inestable en la columna de agua y por lo tanto es removido. (Tostevin et al., 2016).

Por varios años los análisis de REE+Y se han realizado en rocas, sin embargo, también se han realizado análisis directamente en muestras de agua, que han permitido la determinación de condiciones ambientales, así como evidencias de contaminación (Bau et al., 2006; Kulaksiz & Bau, 2011; Kulaksiz & Bau, 2013; Zhang et al., 2019; Louis et al., 2020). Estas evidencias de contaminación se han encontrado a partir de concentraciones anómalas de Gd. Aunque las anomalías positivas de Gd pueden ser asociadas a una concentración natural de Gd en ocasiones se ha relacionado a contaminación antrópica vinculada a los procedimientos de resonancia magnética en el ámbito médico (Bau et al., 2006; Zhang et al., 2019; Louis et al., 2020). Anomalías de Sm en muestras de agua también han sido reportadas por Kulaksiz & Bau en el 2013 en el río Rin atribuyéndolo a la actividad antrópica cercana al río.

Recientemente, los estudios de REE+Y han utilizado organismos bivalvos para la determinación de condiciones ambientales y la detección de contaminantes (Merschel & Bau, 2015; Akagi & Edanami, 2017; Valdes-Vilchis et al., 2021; Briant et al., 2021, Wang et al., 2022). En bivalvos se han analizado a partir de tejidos blandos (Akagi & Edanami, 2017; Wang et al., 2022;) y de sus conchas (Merschel & Bau, 2015; Akagi & Edanami, 2017; Valdes-Vilchis et al., 2021; Briant et al., 2021) ambas formas han resultado ser hasta un punto archivos ambientales y detectores de contaminantes confiables. En 2015 Merschel & Bau detectaron concentraciones anómalas de La, Gd y Sm en conchas de *C. fluminea* relacionadas con la actividad antrópica. Valdes-Vilchis et al. (2021) realizaron análisis de REE+Y en conchas de *Anadara brasiliiana* (Lamarck, 1819) recolectadas en Playa Norte, Barra de

Cazones donde también se encontró concentraciones anómalas de Gd y Sm relacionadas a la contaminación antrópica de la región.

Este trabajo será auxiliar en el estudio y entendimiento de la dinámica de distribución de las REE+Y en las conchas de *Dosinia discus*, además de aportar una interpretación de las condiciones ambientales de la región de Barra de Cazones (Cazones de Herrera, Veracruz, México) y del río Cazones.

IV. HIPÓTESIS

- Los bivalvos *Dosinia discus* viven en ambientes costeros, debido a esto se espera que el patrón de REE+Y obtenido de sus conchas, corresponda a una distribución de REE+Y en el estándar PAAS de un entorno cercano a la costa, esta distribución consiste en una anomalía negativa de Ce y anomalías positivas de Y, La, Gd.
- A causa del hábitat costero de *Dosinia discus*, la proporción de Y/Ho en las conchas podría ser de un promedio menor al promedio supercondrítico (40-80) (Bau et al., 1997). Esto puede deberse a una mayor presencia de terrígenos en la playa donde las muestras fueron recolectadas. Estos terrígenos disminuyen el Y y el Ho, por lo que el promedio de las proporciones de Y/Ho son menores en ambientes costeros en comparación con los ambientes marinos (Tostevin et al., 1996; Ernst et al., 2021).
- Estudios previos han reportado concentraciones anómalas de Sm en conchas de *Anadara brasiliiana* (Valdés-Vilchis et al., 2021) recolectadas en Playa Norte en Barra de Cazones (Cazones de Herrera, Veracruz, México). Por ello, se espera que el análisis geoquímico de las conchas *Dosinia discus* arroje un resultado similar.

V. ÁREA DE ESTUDIO

El área de estudio se encuentra en la región de Barra de Cazones, en el municipio de Cazones de Herrera, Veracruz, en las coordenadas 20° 43' N 97° 11' O. El municipio limita al norte con Tuxpan,

al este con el golfo de México, al sur con Papantla, al suroeste con Poza Rica de Hidalgo y al oeste con Tihuatlán. El río Cazonos atraviesa el municipio, este se origina en la sierra de Huachinango y desemboca en el Golfo de México a través de Barra de Cazonos (Pereyra & Perez, 2006). Las conchas de *Dosinia discus* fueron recolectadas de Playa Norte en sedimentos del Holoceno Tardío (Meghalayano).

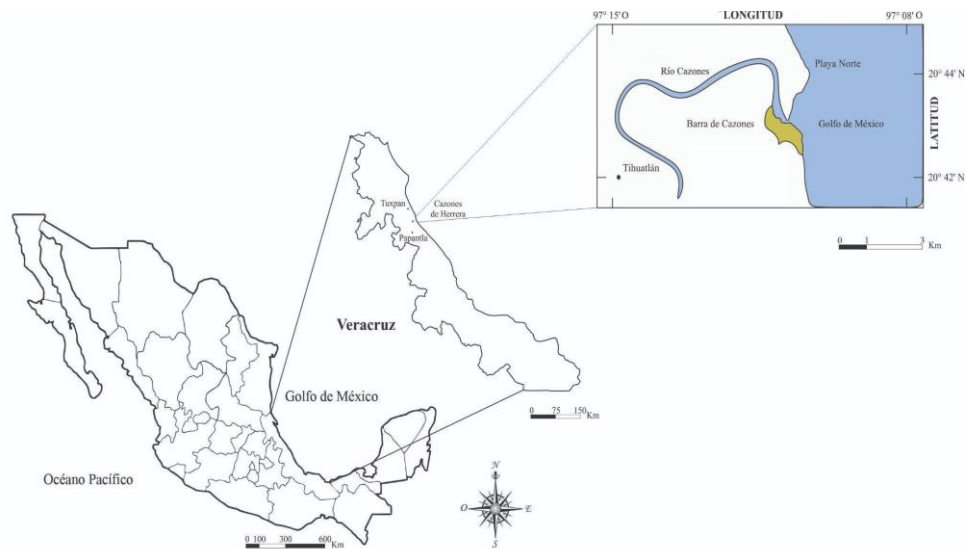


Figura 4: Mapa de localización de Barra de Cazonos en Cazonos de Herrera, Veracruz
(Tomado y modificado de Juárez-Aguilar et al., 2019)

VI. METODOLOGÍA

4.1 Material

Para este trabajo fueron utilizadas 5 conchas de *Dosinia discus*. Todas las conchas mostradas en la figura 3 muestran la valva derecha salvo A.

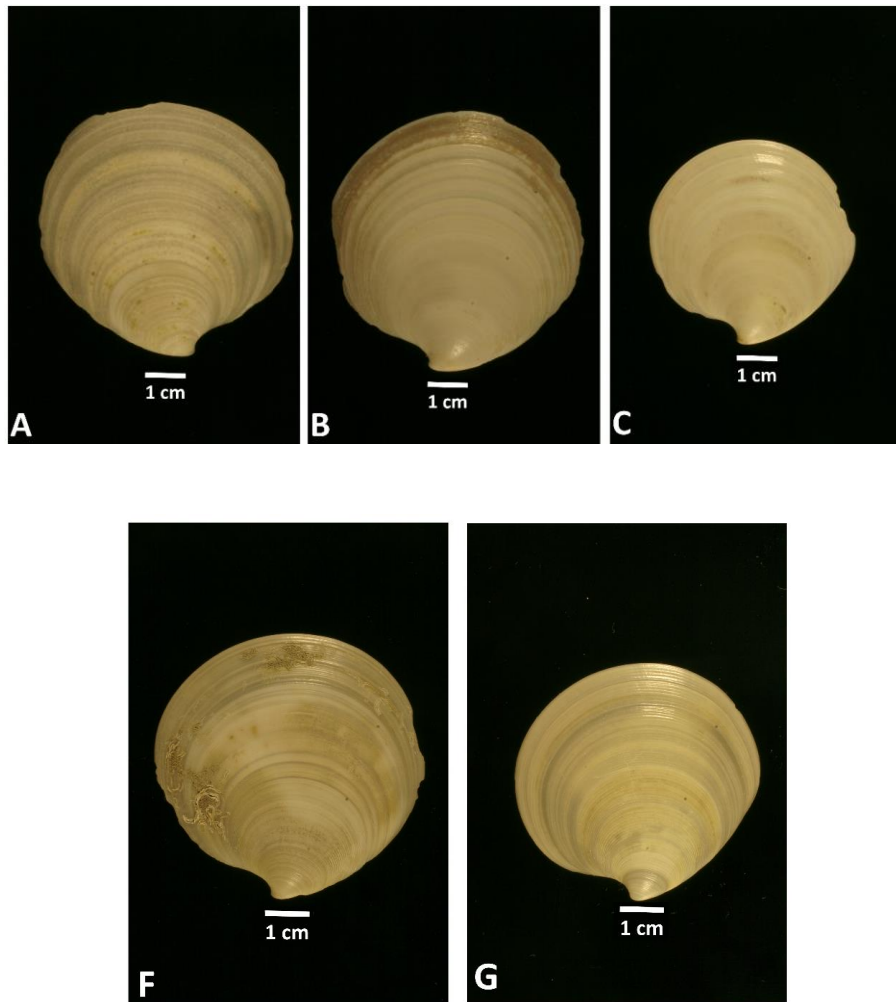


Figura 5: Conchas de *Dosinia discus* recolectadas en Barra de Cazones, Veracruz

4.2 Recolección de ejemplares

Se recolectaron a mano las conchas de *Dosinia discus* en Playa Norte, en Barra de Cazones (Cazones de Herrera, Veracruz, México), en las coordenadas 20° 44' N 97° 12' O, del 5 al 14 de diciembre de 2013. Las conchas fueron recolectadas por Francisco Sánchez Beristain, Francisco Sour Tovar, Sara Alicia Quiroz Barroso, Alina Marcela Hernández Barbosa y Roberto Maya.

4.3 Limpieza

Las conchas recolectadas fueron limpiadas por medio del método de ultrasonificación. Este método es ampliamente utilizado para la limpieza de superficies mediante ondas ultrasónicas y la cavitación de una solución (Mason, 2016). Estas ondas ultrasónicas son vibraciones mecánicas que se transmiten en medios sólidos, líquidos o gaseosos. La cavitación es provocada por la compresión y expansión del fluido ocasionados por movimientos de alta frecuencia, se forman microvacíos en el medio. Con el paso de las ondas el efecto del cizallamiento forma una burbuja que termina implosionando. Esta implosión crea un vacío que ocasiona que la solución tenga acceso a zonas que no son accesibles para métodos de limpieza no convencionales (Weller et al., 1980). En este caso se utilizó un sonicador Cole Palmer 8893, en el Laboratorio de Química del edificio del Tlahuizcalpan, de la Facultad de Ciencias, UNAM. La sonicación fue realizada por la M. en C. Beatriz Zúñiga.

4.4 Encapsulado

Tras la limpieza se utilizó una resina epóxica de secado rápido Struers EpoFix Resin y se colocó en un molde cilíndrico con diámetro de una pulgada, para su posterior fijación en el espectrómetro de masas, para el análisis geoquímico LA-ICP-MS.

4.5 Corte y preparación del material

Después del encapsulado se realizó un corte transversal 1 mm, (con una sierra PetroThin de Bühler), a la mitad de la concha, de forma que el corte fuera lo más cerca posible del umbo, esto se debe a que en esta zona hay una mayor concentración de REE, de manera que se facilita el análisis geoquímico. Posteriormente el material debió ser pulido con abrasivos, a un espesor de 2 mm. Cada muestra fue nombrada como: D1, D2, D3, D4 y D5.

4.6 Análisis geoquímico mediante LA-ICP-MS

Se realizó el análisis geoquímico en el Laboratorio de Estudios Isotópicos del Centro de Geociencias del Campus Juriquilla, UNAM, bajo la dirección del Dr. Juan Pablo Bernal y la asistencia del Dr. Carlos Ortega Obregón. LA-ICP-MS. Para llevar a cabo el método espectrométrico se utilizó un espectrómetro de masas Thermo Icap -Q ICPMS acoplado a un sistema de ablación láser Resonetics L-50 equipado con un excimer ARF. El análisis se llevó a cabo en cada una de las charnelas de las conchas, donde existe una mayor concentración de REE+Y.

Finalizado el análisis se obtuvieron concentraciones de REE+Y (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu).

4.7 Procesamiento de datos

Una vez que se consiguieron las concentraciones de REE de las muestras, se graficaron los datos normalizados para obtener los patrones REE+Y. Por convención, los datos son normalizados mediante PAAS (McLennan, 1989). De esta forma, se vuelve más sencillo identificar anomalías positivas o negativas en el patrón (Kulaksiz & Bau, 2011). La generación de los patrones REE+Y, la normalización de los datos y el cálculo de anomalías se llevó a cabo mediante la utilización del software Microsoft Excel.

4.8 Cálculo de las anomalías

Tras la normalización de los datos mediante PAAS y la graficación de los patrones REE+Y se identificaron y se calcularon las anomalías de Ce, Gd y Tm. La anomalía Ce se calcula con las ecuaciones 1 y 2 (Bau & Dulski, 1996). Por otro lado, para el cálculo de $(Ce/Ce^*)_{SN}$ también se utilizó la ecuación 3 (Lawrence et al., 2006).

Ec. 1

$$\left(\frac{Pr}{Pr^*}\right)_{SN} = Pr_{SN}/(0.5Ce_{SN} + 0.5Nd_{SN})$$

Ec. 2

$$\left(\frac{Ce}{Ce^*}\right)_{SN} = Ce_{SN}/(0.5La_{SN} + 0.5Pr_{SN})$$

Ec. 3

$$\left(\frac{Ce}{Ce^*}\right)_{SN} = Pr_{SN} * (Pr_{SN}/Nd_{SN})$$

Para calcular la anomalía de Gd se resolvió la ecuación 4 (Bau & Dulski, 1996) y la ecuación 5 (Zhang, 2019).

Ec. 4

$$\left(\frac{Gd}{Gd^*}\right)_{SN} = Gd_{SN}/(0.33Sm_{SN} + .67Tb_{SN})$$

Ec. 5

$$\left(\frac{Gd}{Gd^*}\right)_{SN} = Gd_{SN}/(0.4Nd_{SN} + .6Dy_{SN})$$

La anomalía del Tm se calculó con la ecuación 6, propuesta con base en la fórmula matemática de la pendiente y en los respectivos cálculos de anomalías efectuados por Bau & Dulski (1996).

$$\left(\frac{Tm}{Tm^*}\right)_{SN} = Tm_{SN}/(0.5Er_{SN} + 0.5Yb_{SN})$$

VII. RESULTADOS

La tabla 1 muestra las concentraciones de REE+Y en ppm de las cinco conchas analizadas de *Dosinia discus* en Playa Norte, Barra de Cazonés. También se encuentran representados los promedios normalizados con el estándar PAAS de las REE+Y de las lutitas del Post-Arqueano analizadas y reportadas por McLennan (1989). Estos promedios fueron utilizados para normalizar en el estándar PAAS las concentraciones de REE+Y en cada una de las muestras desplegadas en la tabla 1. El estándar PAAS es utilizado debido a que el patrón promedio sedimentario de REE es similar al patrón promedio de REE de la corteza superior (Taylor & McLennan, 1985). La normalización también permite identificar anomalías en los patrones REE+Y. La figura 4 contiene las gráficas de los patrones en el estándar PAAS de cada una de las muestras. Todas las muestras presentan patrones similares y se asemejan a un patrón típico de agua marina. Estos patrones típicos se caracterizan por sus pendientes positivas, así como por anomalías negativas de Ce_{SN} y anomalías positivas de La_{SN} e Y_{SN} . Lo anterior se puede corroborar con los valores desplegados en la tabla 2, donde se muestran los valores calculados de las distintas anomalías, así como también el contenido promedio de REE (0.5678 ppm) y el contenido promedio de Y (0.2578 ppm).

Tabla 1: Concentraciones en ppm de REE+Y y valores normalizados en PAAS para cada una de las muestras

	¹³⁹ La	¹⁴⁰ Ce	¹⁴¹ Pr	¹⁴³ Nd	¹⁴⁷ Sm	¹⁵¹ Eu	¹⁵⁷ Gd	¹⁵⁹ Tb	¹⁶³ Dy	⁸⁹ Y	¹⁶⁵ Ho	¹⁶⁶ Er	¹⁶⁹ Tm	¹⁷² Yb	¹⁷⁵ Lu
PAAS (McLennan 1989; ppm)	38.200	79.600	8.830	33.900	5.550	1.080	4.660	0.774	4.680	27.000	0.991	2.850	0.405	2.820	0.433
D1	0.2177	0.0245	0.0107	0.0499	0.0925	0.0035	0.0261	0.0032	0.0190	0.2159	0.0065	0.0171	0.0037	0.0252	0.0055
PAAS normalizado	0.0057	0.0003	0.0012	0.0015	0.0167	0.0032	0.0056	0.0041	0.0041	0.0080	0.0066	0.0060	0.0091	0.0089	0.0127
D2	0.2861	0.0241	0.0125	0.0614	0.1042	0.0031	0.0264	0.0028	0.0249	0.2714	0.0075	0.0224	0.0038	0.0299	0.0051
PAAS normalizado	0.0075	0.0003	0.0014	0.0018	0.0188	0.0029	0.0057	0.0036	0.0053	0.0101	0.0076	0.0079	0.0093	0.0106	0.0117
D3	0.2711	0.0231	0.0117	0.0584	0.0988	0.0034	0.0255	0.0038	0.0239	0.2574	0.0075	0.0215	0.0039	0.0288	0.0046
PAAS normalizado	0.0071	0.0003	0.0013	0.0017	0.0178	0.0031	0.0055	0.0049	0.0051	0.0095	0.0076	0.0075	0.0096	0.0102	0.0106
D4	0.2761	0.0229	0.0116	0.0582	0.1001	0.0034	0.0261	0.0037	0.0231	0.2819	0.0083	0.0221	0.0045	0.0291	0.0045
PAAS normalizado	0.0072	0.0003	0.0013	0.0017	0.0180	0.0031	0.0056	0.0048	0.0049	0.0104	0.0084	0.0078	0.0111	0.0103	0.0104
D5	0.2526	0.0211	0.0107	0.0532	0.0914	0.0024	0.0245	0.0026	0.0217	0.2622	0.0071	0.0186	0.0030	0.0253	0.0057
PAAS normalizado	0.0066	0.0003	0.0012	0.0016	0.0165	0.0022	0.0053	0.0034	0.0046	0.0097	0.0072	0.0065	0.0074	0.0090	0.0132

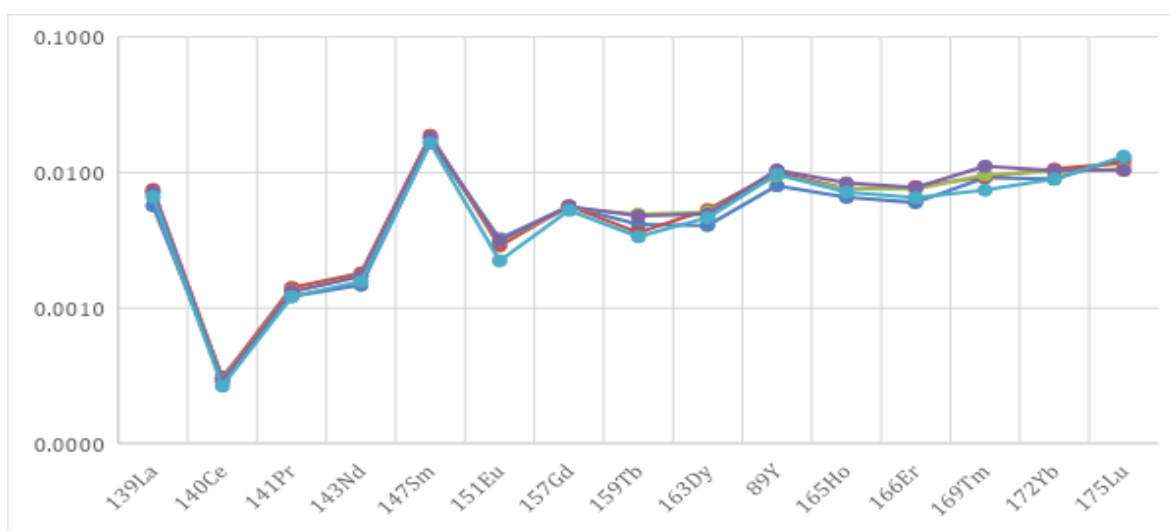


Figura 6: Patrones de REE+Y de las conchas recolectadas de Dosinia discus

VIII. ANÁLISIS DE RESULTADOS

8.1 Anomalía de Y

Las anomalías de Y pueden determinarse por medio de la proporción Y/Ho asumiendo que el Ho no manifieste un comportamiento anómalo, como se observa en la figura 6. El itrio y el holmio son geoquímicamente similares debido a su estado de oxidación trivalente y su radio iónico casi idéntico

(Bolhar et al., 2004). De esta forma, es posible calcular la relativa abundancia del Y y su anomalía. Los valores obtenidos y presentados en la tabla 2, se encuentran en un rango de 33.21 - 36.92, resaltando una anomalía positiva de Y. Este rango de valores se encuentra debajo del promedio supercondrítico (entre 44 y 74), típico de un ambiente marino (Bau & Dulski, 1996). No obstante, todos los valores reportados se encontraron en el rango de (33-40), indicativo de una zona cercana a la costa, como lo son los ambientes costeros en donde habita *Dosinia discus* (comp. Nozaki & Zhang, 1995; Bau & Dulski, 1997; Tostevin et al., 2006).

Tabla 2: Proporciones de Y/Ho de las muestras

	Y/Ho
D1	33,215385
D2	36,177419
D3	34,32
D4	33,963855
D5	36,929577

8.2 Anomalía de La

La anomalía de La fue calculada utilizando el método de Bau & Dulski (1996). Este método utiliza los valores calculados de la ecuación 1 de Bau & Dulski (1996) para $(Ce/Ce^*)_{SN}$ y los valores de $(Pr/Pr^*)_{SN}$ y son graficados tal y como se muestra en la figura 6. La gráfica de $(Ce/Ce^*)_{SN}$ VS $(Pr/Pr^*)_{SN}$ permite identificar valores < 1 en $(Ce/Ce^*)_{SN}$ y valores > 1 $(Pr/Pr^*)_{SN}$ en todas las conchas de *Dosinia discus*, esto indica anomalías positivas de La en todas las muestras. Estas anomalías positivas, como se mencionó anteriormente, son típicas de un patrón de REE+Y de agua marina, lo cual concuerda con el ambiente donde viven los bivalvos de la especie *Dosinia discus* y su prolongado contacto con el agua marina. Estas anomalías ocurren debido a la recolección de La disuelto en la columna de agua por superficies de oxihidróxidos (Kulaksiz & Bau, 2011) o bien por actividad biológica (Valdés-Vilchis et al., 2021). No obstante, de acuerdo con Kulaksiz & Bau (2011), las

anomalías positivas de La pueden ser provocadas por actividades antrópicas. El lantano es utilizado en diversos productos tecnológicos como baterías para automóviles híbridos y también está asociado a la contaminación por refinерías de petróleo (Kulaksiz & Bau, 2011; Valdés-Vilchis et al., 2021).

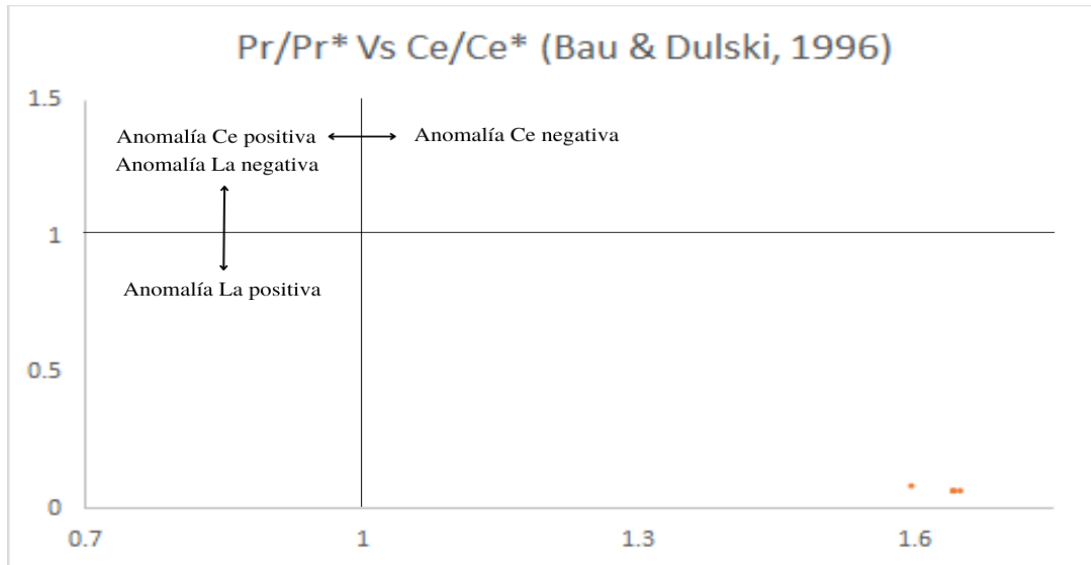


Figura 7: Gráfica de las anomalías de Pr/Pr^* contra Ce/Ce^* de los valores obtenidos a partir de la fórmula matemática de Bau & Dulski (1996)

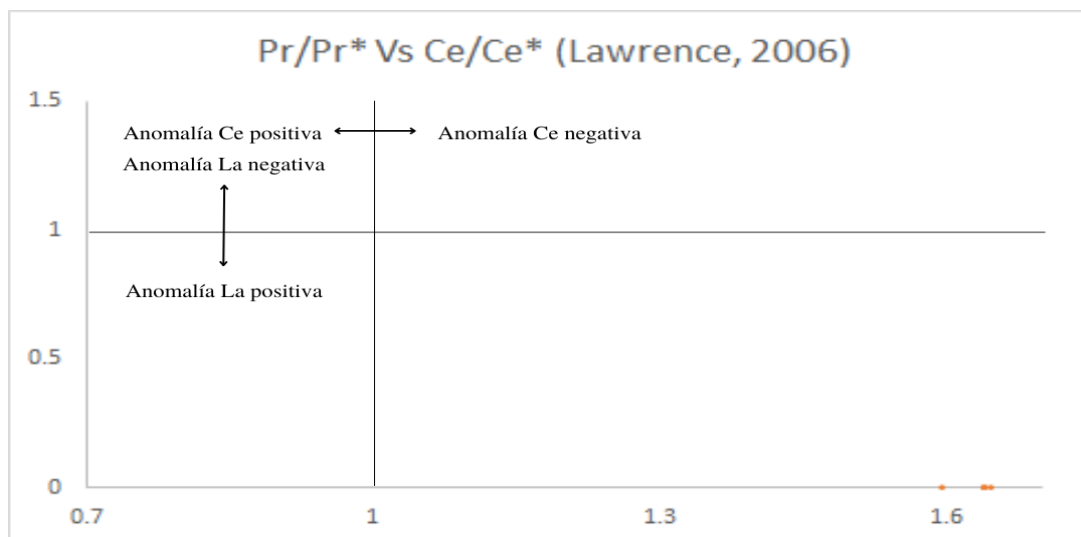


Figura 8: Gráfica de las anomalías de Pr/Pr^* contra Ce/Ce^* de los valores obtenidos a partir de la fórmula matemática de Lawrence et al. (2006)

8.3 Anomalía de Ce

Las anomalías de Ce fueron calculadas por medio de las ecuaciones de Bau & Dulski (1996) y Lawrence et al. (2006). Los valores calculados por medio de la ecuación 2 (Bau & Dulski, 1996) se encontraron en el rango de 0.0673-0.0890; mientras que los valores calculados por medio de la ecuación 3 (Lawrence et al., 2006) se encontraron dentro del rango de 0.00093-0.00102. Ambos rangos, aunque distintos, entran en el umbral para ser considerados como anomalías negativas de Ce, con valores >1 para (Pr/Pr)*. Una anomalía negativa de Ce es característica de un patrón de REE+Y de agua marina moderna, además de ser un indicador de un ambiente oxidante. Esta anomalía también puede ser identificada con facilidad en la figura 5. Las anomalías negativas de Ce ocurren debido a la reacción oxidativa de Ce (III) que termina por convertirse en Ce (IV), este último es más soluble en el agua y es “secuestrado” por superficies de Fe y Mn (Bau & Dulski; 1996). Esto es un reflejo del ambiente costero donde fueron encontradas las muestras *Dosinia discus*.

Tabla 3: Valores obtenidos de las anomalías de (Ce/Ce*)_{SN} a partir de las fórmulas matemáticas de Bau & Dulski (1996) y Lawrence et. al. (2006)

	(Ce/Ce*)_{SN} Bau & Dulski (1996)	(Ce/Ce*)_{SN} Lawrence (2006)
D1	0.089076	0.000998
D2	0.06793816	0.001106
D3	0.068916	0.001019
D4	0.067363	0.001005
D5	0.067751	0.000936

8.4 Anomalía de Gd

Las anomalías de Gd fueron calculadas con la ecuación 4 (Bau & Dulski, 1996) y la ecuación 5 (Zhang, 2019). Se obtuvieron anomalías dentro de los rangos 0.5971-0.6841 mediante la ecuación 4 y entre 1.5663-1.8517 con la ecuación 5. Existe una diferencia notable entre ambos rangos y esto es debido a que la ecuación de Bau & Dulski (1996) considera al Sm como variable. Comúnmente el terbio y el samario normalizados con el estándar PAAS son utilizados para el cálculo de anomalía de gadolinio; no obstante, en las muestras de este trabajo se identificaron anomalías positivas significativas. Estas anomalías alteran considerablemente los resultados del cálculo. Por esta razón se optó por usar la ecuación de Zhang (2019), esta ecuación no considera el samario, sino el neodimio y el disprosio, ambos normalizados en el estándar PAAS.

Anomalías positivas de gadolinio ($Gd/Gd^* > 1$) son comunes en los patrones de REE+Y de agua marina moderna; sin embargo, las anomalías mostradas en este trabajo son particularmente altas. Se definió como una concentración asociada a la actividad antrópica si el valor de una anomalía de Gd calculada a partir del samario y el terbio es mayor o igual a 1.5 (Bau et al., 2006) y de 1.6 a partir del neodimio y el disprosio (Louis et al., 2020). Considerando lo anterior parte de los valores obtenidos pueden ser atribuidos a una contaminación antropogénica de gadolinio en el río Cazonas. Valores altos de gadolinio han sido asociados a contaminación antropogénica desde hace 30 años. Este elemento es conocido por ser utilizado en procedimientos de resonancia magnética en el ámbito médico. (Bau et al., 2006; Louis et al., 2020).

El río Cazonas nace a partir de los ríos Tulancingo y Chaltecontla en la Sierra de Hidalgo, Huauchinango, y desemboca en el golfo de México (Pereyra & Perez, 2006). El río atraviesa diversas zonas industriales y recibe la descarga de aguas residuales de diversos orígenes (Basáñez-Cobos et al., 2007) como es el caso en la ciudad de Poza Rica (Galindo et al., 2005). Los anteriores factores podrían explicar los valores anómalos de Gd/Gd^* .

Tabla 4: Valores obtenidos de las anomalías de (Gd/Gd*)SN a partir de las fórmulas matemáticas de Bau & Dulski (1996) y Zhang (2019)

	Gd/Gd* (Bau & Dulski, 1996)	Gd/Gd* (Zhang, 2019)
D1	0.677248	1.851714
D2	0.657837	1.445192
D3	0.597130	1.457988
D4	0.611799	1.535219
D5	0.684105	1.541891

8.5 Anomalía de Sm

De acuerdo con los patrones de REE+Y exhibidos en la figura 5 se logra destacar anomalías de Sm, fácilmente identificables en todas las muestras. Este tipo de anomalías no son habituales en un patrón de REE+Y de agua marina moderna y se atribuyen a contaminación antropogénica, específicamente a la contaminación por actividades petroleras (Merschel & Bau, 2015).

El río Cazonos cruza por los municipios de Poza Rica, Tihuatlán, Coatzintla, Papantla y Cazonos, donde recibe descargas residuales de diferentes fuentes (Basáñez-Cobos et al., 2007). De acuerdo con Chávez (2015), la producción de aceite se incrementó un 40 % en la región desde el 2008, contribuyendo a la contaminación antropogénica en el río Cazonos.

Por varios años la ciudad de Poza Rica ha sido una fuente importante de descargas de aguas residuales provenientes de la actividad industrial, principalmente de la petroquímica. En 1971, en el centro de la ciudad, el complejo petroquímico “Escolín” iniciaba actividades (Escamilla & Haschmed, 2017). Desde entonces se convirtió en una de las principales fuentes de contaminación en el río Cazonos, hasta su fin de operaciones en el 2007 (Galindo et al., 2005).

Es muy probable que todo este aporte de contaminantes en el agua del río Cazonos esté provocando esta concentración anómala de Sm, considerando que las conchas de *Dosinia discus* fueron recogidas en Playa Norte en Barra de Cazonos, donde desemboca el río Cazonos.

8.6 Anomalía de Tm

En las muestras analizadas se encontraron ligeras anomalías de Tm, que fueron calculadas mediante la ecuación 6, con base en las fórmulas de Bau & Dulski (1996). Con los datos obtenidos y desplegados en la tabla 4 no se ha podido concluir qué es lo que ha ocasionado las anomalías de Tm en las conchas de *Dosinia discus*, por lo que se sugiere que se realicen más estudios que ayuden a esclarecer la causa de las mismas.

Tabla 5: Valores obtenidos de las anomalías de $(Tm/Tm^*)_{SN}$

	Tm/Tm*
D1	1.223312
D2	1.003302
D3	1.084624
D4	1.229545
D5	0.955921

8.7 LREESN & MREESN vs HREESN

Determinar el empobrecimiento de LREE y MREE en comparación con HREE ayuda a esclarecer si se trata de una señal de REE+Y típica de agua moderna y para saber si las muestras analizadas presentan contaminación por terrígenos. Calcular el vaciamiento se llevó a cabo mediante la determinación de la proporción de Pr_{SN}/Yb_{SN} , Nd_{SN}/Yb_{SN} y Dy_{SN}/Yb_{SN} . De acuerdo con la tabla 5, en la proporción Pr_{SN}/Yb_{SN} se obtuvo un empobrecimiento considerable en el rango de 0.1262-0.1348.

La proporción de Nd_{SN}/Yb_{SN} igualmente tuvo un empobrecimiento considerable, en el rango de 0.1650-0.1797. Para la proporción Dy_{SN}/Yb_{SN} se obtuvo un rango de 0.4606-0.5168, que es un vaciamiento moderado. Los datos anteriores son <1 lo que indica un enriquecimiento progresivo del HREE, típico de un patrón de agua de mar moderna, esto también indica que no hay una contaminación considerable de clastos de grano fino del tipo cuarzo-feldespático o arcilla (Tostevin et al., 2016).

Tabla: 6 Valores obtenidos de las proporciones de Pr_{SN}/Yb_{SN} , Nd_{SN}/Yb_{SN} y Dy_{SN}/Yb_{SN}

	Pr_{SN}/Yb_{SN}	Nd_{SN}/Yb_{SN}	Dy_{SN}/Yb_{SN}
D1	0.134831	0.168539	0.460674
D2	0.132075	0.170869	0.5
D3	0.127451	0.166667	0.5
D4	0.126214	0.165048	0.475728
D5	0.134831	0.179775	0.516854

IX. DISCUSIÓN

9.1 Anomalía de Y

Los resultados obtenidos a partir de la proporción Y/Ho en las conchas de *Dosinia discus* muestran un promedio debajo del promedio supercondrítico. La proporción de Y/Ho depende de la distancia a la costa y presencia de terrígenos (Bau et al. 1997; Tostevin et al., 2016). Esto se debe a que el holmio es preferentemente removido de la columna de agua; en tanto que el itrio, por la estabilidad, se recolecta en diferentes superficies (Reygadas-Langarica et al., 2020), especialmente superficies de Fe y Mn (Ernst & Bau, 2021).

Los promedios supercondríticos son típicos de un patrón de agua marina moderna, por lo tanto, el promedio obtenido a partir de las muestras indica un ambiente costero. Los bivalvos de la especie *Dosinia discus* habitan la mayor parte de su vida en ambientes costeros, estos bivalvos además tienen

el hábito de enterrarse varios centímetros en la arena (Norton, 1947). Considerando lo anterior es razonable asumir que en estas condiciones hubo un aumento de terrígenos que provocaron una disminución en el promedio de la concentración de Y/Ho. La proporción también puede variar debido a la salinidad, al fraccionamiento durante el intemperismo, a ciclos redox o a procesos biológicos (Tostevin et al., 2016).

9.2 Anomalía de La

Los datos desplegados en las figuras 6 y 7 muestran claramente anomalías positivas de lantano que si bien indicarían una característica típica de una señal de REE+Y de agua de mar moderna, también podrían estar relacionadas con la contaminación antrópica en el río. De acuerdo con Kulaksiz y Bau (2011), la contaminación por lantano puede atribuirse a actividades relacionadas con la industria petrolera y como es sabido, el río Cazonos se ha visto afectado por este tipo de actividades (Galindo et al., 2005; Basáñez-Cobos et al., 2007; Chávez, 2015). En el 2015, Merschel y Bau reportaron que los bivalvos de la especie *C. fluminea* integraban el La antropogénico a su concha aragonítica provocando anomalías de La positivas muy notorias. No obstante, es importante mencionar que *C. fluminea* es un bivalvo que habita en aguas dulces, por lo que es probable que esta diferencia también tenga relevancia en la incorporación de La.

9.3 Anomalía de Ce

Las anomalías negativas de cerio obtenidas indican un océano oxigenado, y son distintivas del agua de mar moderno. Al comparar los resultados obtenidos con los de Valdés-Vilchis et al. (2021), las conchas de bivalvos de *Anadara brasiliiana* (Lamarck, 1819) recolectadas en Playa Norte en Barra de Cazonos en su análisis de REE+Y también muestran anomalías negativas de Ce, probando que estos organismos estuvieron en contacto prolongado con el agua de mar, así como las muestras de este estudio de *Dosinia discus*.

9.4 Anomalía de Gd

Encontrar anomalías positivas de gadolinio en los patrones de REE+Y es bastante común, dado que pueden generarse naturalmente debido a las interferencias en su radio iónico (Tostevin, 2016; Absar, 2018); no obstante, también podría indicar contaminación por actividad antrópica relacionada con la resonancia magnética y este ha sido el caso en aguas superficiales en diferentes partes del mundo (Bau & Dulski, 1996).

Los resultados de este trabajo muestran valores de anomalías de Gd particularmente altos. Considerando que las muestras de las conchas de *Dosinia discus* fueron recolectadas en Playa Norte, Barra de Cazones, cerca de la desembocadura del río Cazones, es bastante probable que estos altos valores sean provocados por la gran contaminación de este río.

En 2021, Valdes-Vilchis y colaboradores reportaron valores similares de anomalías de Gd en muestras de conchas de bivalvos de *A. brasiliiana* recolectados en la misma zona. Eso podría indicar que estos valores también fueron afectados por la contaminación en el río Cazones provocada por las diversas zonas industriales por las que el río atraviesa en diferentes municipios de Veracruz.

Merschel y Bau (2015) estudiaron concentraciones de REE en conchas de *C. fluminea* de los ríos Rin y Weser en Alemania. Si bien el agua de estos ríos ha mostrado altos niveles de concentraciones de Gd antropogénico, las muestras de *C. fluminea* han discriminado al Gd de origen antrópico en la incorporación a sus conchas aragoníticas. Aunque en este trabajo no hay evidencia de este tipo de discriminación hacia el Gd antropogénico por parte de las muestras de *Dosinia discus*, es importante tener en cuenta que aparentemente no todos los moluscos bivalvos pueden incorporar el Gd antrópico a sus conchas.

9.5 Anomalía de Sm

Las anomalías de samario previamente han sido asociadas a contaminación antropogénica por actividades petroleras (Merschel y Bau, 2015; Valdés-Vilchis et al., 2021). El caso del río Czones no es la excepción debido a que ha estado bajo la influencia de este tipo de actividades por varias décadas, principalmente por la actividad del complejo industrial “El Escolín” lo que ha provocado la contaminación del río (Chávez, 2015).

Kulaksiz & Bau (2013) habían reportado contaminación de Sm en el río Rin en muestras de agua. En el 2015, Merschel y Bau encontraron concentraciones anómalas de Sm en conchas de *Corbicula fluminea* recolectados en distintos puntos industriales en las orillas de los ríos de Rin y Weser. En su análisis hallaron que todas las muestras recolectadas presentaban anomalías positivas de Sm. Estas anomalías fueron asociadas a la actividad petroquímica cerca de la región.

Valdés-Vilchis et al. (2021) hallaron anomalías de Sm positivas en el análisis de REE+Y en conchas de *A. brasiliiana* recolectadas en Playa Norte, en Barra de Czones, causadas por una alta concentración de Sm en el río Czones. Estos resultados son muy similares a los presentados en este trabajo. Teniendo en cuenta la cercanía donde las conchas de ambas especies fueron recolectadas es posible suponer que las especies de *Dosinia discus* y *A. brasiliiana* incorporaron el Sm antrópico del contaminado río Czones, provocando notables anomalías positivas de Sm en ambos trabajos.

9.6 Anomalía de Tm

No está claro que fue lo que provocó la anomalía de tulio hallada en las conchas de *Dosinia discus*. Las anomalías de Tm han sido previamente mencionadas en estudios de meteoritas y condritas. Las anomalías de Tm son características de meteoritos y condritas carbonáceas y están relacionadas con su origen. Las anomalías de este tipo también han sido halladas en rocas terrestres originadas a partir de condritas carbonáceas (Dauphas & Pourmand, 2015; Barrat et al., 2016).

Es necesario realizar más estudios que permitan entender el comportamiento de anomalías de Tm en el agua de mar y en su incorporación en conchas de moluscos bivalvos.

X. CONCLUSIÓN

El análisis de los patrones de REE+Y de las conchas de *Dosinia discus* obtenidas en Barra de Cazones, Veracruz mostraron anomalías positivas de La, esto pudo haber sido provocado por actividad natural o antrópica. Las anomalías negativas Ce son indicios de un mar oxigenado. Los valores de la anomalía de Y indican un ambiente costero propio del hábitat de *Dosinia discus*. Estas características en su mayoría son representativas de un patrón típico de agua de mar; no obstante, en el análisis también se hallaron anomalías de Gd y Sm. La anomalía de Gd está indicando probable evidencia de contaminación antrópica en la región. La anomalía de Sm ha sido relacionada con la actividad petrolera. El río Cazones atraviesa por diversas zonas industriales, como la ciudad de Poza Rica, que se han dedicado por años a la actividad petroquímica, provocando la notoria anomalía de Sm en el patrón REE+Y. También se han encontrado anomalías de Tm presente en algunas condritas; sin embargo, se requieren más estudios sobre anomalías de Tm para determinar la situación causante de esta anomalía en las conchas de *Dosinia discus*.

La continuación de análisis de REE+Y cerca de Barra de Cazones ayudarán en el entendimiento de las condiciones ambientales, así como asistirán en la localización de posibles contaminantes en la región.

XI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Akagi, T., & Edanami, K. (2017). Sources of rare earth elements in shells and soft-tissues of bivalves from Tokyo Bay. *Marine Chemistry*, 194, 55-62
- American Association of Petroleum Geologists. (2020). *Geochemistry*. EU. Recuperado el 14 de febrero del 2020, del sitio web: <https://www.aapg.org/about/petroleum-geology/geology-and-petroleum/geochemistry>
- Bau, M., & Dulski, P. (1996). Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa. *Precambrian Research*, 79(1-2), 37-55.
- Bau, M., Möller, P., & Dulski, P. (1997). Yttrium and lanthanides in eastern Mediterranean seawater and their fractionation during redox-cycling. *Marine Chemistry*, 56(1-2), 123-131.
- Bau, M., Knappe, A., & Dulski, P. (2006). Anthropogenic gadolinium as a micropollutant in river waters in Pennsylvania and in Lake Erie, northeastern United States. *Geochemistry*, 66(2), 143-152
- Baumgartner, T. R., Michaelsen, J., Thompson, L. G., Shen, G. T., Souta, A., & Casey, R. E. (1989). The recording of interannual climatic change by high-resolution natural systems: tree-rings, coral bands, glacial ice layers, and marine varves. *Aspects of climate variability in the Pacific and the Western Americas*, 55, 1-14

- Bolhar, R., Kamber, B. S., Moorbath, S., Fedo, C. M., & Whitehouse, M. J. (2004). Characterisation of early Archaean chemical sediments by trace element signatures. *Earth and Planetary Science Letters*, 222(1), 43-60
- Brand, U., Azmy, K., Bitner, M. A., Logan, A., Zuschin, M., Came, R., & Ruggiero, E. (2013). Oxygen isotopes and MgCO₃ in brachiopod calcite and a new paleotemperature equation. *Chemical Geology*, 359, 23-31
- Briant, N., Le Monier, P., Bruzac, S., Sireau, T., Araújo, D. F., & Grouhel, A. (2021). Rare Earth Element in bivalves' soft tissues of French metropolitan coasts: spatial and temporal distribution. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 1-12
- Brusca, R.C. & G.J. Brusca. 2003. *Invertebrates*. 2^a ed. Sinauer Associates, Massachusetts, 936
- Busch, T. E., Flannery, J. A., Richey, J. N., & Stathakopoulos, A. (2015). The relationship between the ratio of strontium to calcium and sea-surface temperature in a modern *Porites astreoides* coral: Implications for using *P. astreoides* as a paleoclimate archive. US Department of the Interior, US Geological Survey, 10
- Butler, S., Bailey, T. R., Lear, C. H., Curry, G. B., Cherns, L., & McDonald, I. (2015). The Mg/Ca-temperature relationship in brachiopod shells: Calibrating a potential palaeoseasonality proxy. *Chemical Geology*, 397, 106-117
- De Baar, H.J.W., 1991. On cerium anomalies in the Sargasso Sea. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 2981-2983
- Elkadi, M., Pillay, A., Fok, S. C., Feghali, F., Bassioni, G., & Stephen, S. (2010). Depth profiling (ICP-MS) study of toxic metal buildup in concrete matrices: Potential environmental impact. *Sustainability*, 2(10), 3258-3269

- Espectrometría de Masas. SCAI (2020). Recuperado el 14 de febrero del 2020, del sitio web:
<http://www.scai.uma.es/areas/aqcm/ems/ems.html>
- Ernst, D. M., & Bau, M. (2021). Banded iron formation from Antarctica: The 2.5 Ga old Mt. Ruker BIF and the antiquity of lanthanide tetrad effect and super-chondritic Y/Ho ratio in seawater. *Gondwana Research*, 91, 97-111
- Espectrometría de Masas de Plasma (ICP-MS) | Universidad de Burgos. (2020). Recuperado el 16 de febrero del 2020 del sitio web: <https://www.ubu.es/parque-cientifico-tecnologico/servicios-cientifico-tecnicos/espectrometria/espectrometria-de-masas-de-plasma-icp-m>
- Escamilla, E., y Haschmed, C. (2002). Escolín, de complejo petroquímico a sitio chatarra que remata Pemex. *EnContextoMX*. Recuperado el 22 de diciembre del 2021, del sitio web: <https://www.encontexto.com.mx/escolin-de-complejo-petroquimico-a-chatarra-en-remate/>
- Füllenbach, C. S., Schöne, B. R., & Mertz-Kraus, R. (2015). Strontium/lithium ratio in aragonitic shells of *Cerastoderma edule* (Bivalvia)—A new potential temperature proxy for brackish environments. *Chemical Geology*, 417, 341-355
- Hickman Jr, C. P., Roberts, L. S., & Larson, A. (2017). *Integrated principles of zoology*. Ed Boston. McGraw-Hill, Edition 11th ed ISBN , 72909617 , 928
- INSUGEO. (2020). Capítulo 8 - Petrología química: elementos mayores y menores - Elementos Básicos de Petrología Ignea - Miscelanea 18. Recuperado el 14 de febrero del 2020, from http://www.insugeo.org.ar/libros/misc_18/08.htm

- Juárez-Aguilar, E. A., Sánchez-Beristain, F., & Bernal, J. P. (2019). Determination of the temperature of precipitation of aragonite in shells of *Anadara brasiliana* (Lamarck, 1819) from Playa Norte, Cazonos de Herrera (Holocene, Veracruz, Mexico) by means of trace element analysis. *Journal of South American Earth Sciences*, 91, 71-79
- Kulaksız, S., & Bau, M. (2011). Rare earth elements in the Rhine River, Germany: first case of anthropogenic lanthanum as a dissolved microcontaminant in the hydrosphere. *Environment International*, 37(5), 973-979
- Lawrence, M. G., Greig, A., Collerson, K. D., & Kamber, B. S. (2006). Rare earth element and yttrium variability in South East Queensland waterways. *Aquatic Geochemistry*, 12, 39-72.
- Lynn, J. G., Zwemer, R. L., Chick, A. J., & Miller, A. E. (1942). A new method for the generation and use of focused ultrasound in experimental biology. *The Journal of general physiology*, 26(2), 179-193
- Ma, L., Dang, D. H., Wang, W., Evans, R. D., & Wang, W. X. (2019). Rare earth elements in the Pearl River Delta of China: Potential impacts of the REE industry on water, suspended particles and oysters. *Environmental Pollution*, 244, 190-201
- Marali, S., Schöne, B. R., Mertz-Kraus, R., Griffin, S. M., Wanamaker Jr, A. D., Butler, P. G., Holland, H. A., & Jochum, K. P. (2017). Reproducibility of trace element time-series (Na/Ca, Mg/Ca, Mn/Ca, Sr/Ca, and Ba/Ca) within and between specimens of the bivalve *Arctica islandica*—A LA-ICP-MS line scan study. *Palaeogeography, palaeoclimatology, palaeoecology*, 484, 109-128
- Mason, T. J. (2016). Ultrasonic cleaning: An historical perspective. *Ultrasonics sonochemistry*, 29, 519-523

- Merschel, G., & Bau, M. (2015). Rare earth elements in the aragonitic shell of freshwater mussel *Corbicula fluminea* and the bioavailability of anthropogenic lanthanum, samarium and gadolinium in river water. *Science of the Total Environment*, 533, 91-101
- Mouchi, V., Godbillot, C., Forest, V., Ulianov, A., Lartaud, F., Rafélis, M. D., Emmanuel L., & Verrecchia, E. P. (2020). Rare earth elements in oyster shells: provenance discrimination and potential vital effects. *Biogeosciences*, 17(8), 2205-2217
- Müller, O. F. 1774. *Vermium terrestrium et fluviatilium, sen animalium in fusorium, helminthicorum, et testaceorum, nonmarinorum, succincta historia*, Vol. 2, Testacea. Havniae Lipsiae. 214
- NASA. (2020). Paleoclimatology: The Oxygen Balance. Recuperado el 6 de marzo del 2020, del sitio web: https://earthobservatory.nasa.gov/features/Paleoclimatology_OxygenBalance
- NOAA. (2020). What Are “Proxy” Data? | National Centers for Environmental Information (NCEI) formerly known as National Climatic Data Center (NCDC). Recuperado el 5 de marzo del 2020, del sitio web: <https://www.ncdc.noaa.gov/news/what-are-proxy-data>
- Norton, O. A. (1947). Some ecological observations on *Dosinia discus* Reeve at Beaufort, North Carolina. *Ecology*, 28(2), 199-204
- Nozaki, Y., & Zhang, J. (1995). The rare earth elements and yttrium in the coastal/offshore mixing zone of Tokyo Bay waters and the Kuroshio. *Biogeochemical processes and ocean flux in the Western Pacific*, 171-184
- Olatunde, P. S. (2016). Geochemical techniques for the analysis of geochemical data and its application in the Nigerian oil and gas industries. *Chemical Sciences Journal.*, 7(3), 1-8
- Oschmann, W. (2009). Sclerochronology. *International Journal of Earth Sciences*, 98(1), 1-2

- Pereyra D. D.; & Pérez, J. A. P. (2006). Hidrología de superficie y precipitaciones intensas 2005 en el estado de Veracruz. In: Inundaciones 2005 en el estado de Veracruz, Universidad Veracruzana, Consejo Veracruzano de Ciencia y Tecnología, 81-99
- Perrat, E., Parant, M., Py, J. S., Rosin, C., & Cossu-Leguille, C. (2017). Bioaccumulation of gadolinium in freshwater bivalves. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(13), 12405-12415
- Porcher, P., Puche, R. S., Maestro, P., & Cascales, C. (2000). Tierras raras: materiales avanzados. *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, (4), 11-26
- Poulain, C., Gillikin, D. P., Thébault, J., Munaron, J. M., Bohn, M., Robert, R., Paulet Y.-M., & Lorrain, A. (2015). An evaluation of Mg/Ca, Sr/Ca, and Ba/Ca ratios as environmental proxies in aragonite bivalve shells. *Chemical geology*, 396, 42-50
- Reeve, L. A. (1850). Monograph of the genus *Artemis*. In: *Conchologia Iconica, or, illustrations of the shells of molluscous animals*, vol. 6, pl. 1-10. Recuperado el 24 de junio del 2021, del sitio web: <https://www.biodiversitylibrary.org/page/9142142>
- Schöne, B. R., (2008). The curse of physiology – Challenges and opportunities in the interpretation of geochemical data from mollusk shells. *Geo-Marine Letters* 28: 269–285
- Schöne, B. R., & Surge, D. M. (2012). Part N, Revised, Volume 1, Chapter 14: bivalve sclerochronology and geochemistry. *Treatise online*, 46, 1-24
- Schöne, B. R., Zhang, Z., Radermacher, P., Thébault, J., Jacob, D. E., Nunn, E. V., & Maurer, A. F. (2011). Sr/Ca and Mg/Ca ratios of ontogenetically old, long-lived bivalve shells (*Arctica islandica*) and their function as paleotemperature proxies. *Palaeogeography, palaeoclimatology, palaeoecology*, 302(1-2), 52-64

- Sylvester, P. J. (2008). Laser ablation–ICP–MS in the Earth Sciences: Current practices and outstanding issues. Vancouver: Mineralogical Association of Canada. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 29(1), 41-52
- Taylor, S. R. & McLennan, S. M. (1985) *The continental crust: Its composition and evolution*. Blackwell, Oxford, 312
- The Editors of Encyclopaedia Britannica (2020). *Geochemistry*.:Brittanica. Recuperado el 14 de febrero del 2020, del sitio web: <https://www.britannica.com/science/geochemistry>.
- Thomas, R. (2001). A beginner's guide to ICP-MS. *Spectroscopy*, 16(4), 38-42
- Tostevin, R., Shields, G. A., Tarbuck, G. M., He, T., Clarkson, M. O., & Wood, R. A. (2016). Effective use of cerium anomalies as a redox proxy in carbonate-dominated marine settings. *Chemical Geology*, 438, 146-162
- USGS. (2020). *Paleoclimate: Proxies*. [Www2.usgs.gov](http://www2.usgs.gov). Recuperado el 6 de marzo del 2020, del sitio web: <https://www2.usgs.gov/landresources/lcs/paleoclimate/proxies.asp>
- Veizer, J., Fritz, P., & Jones, B. (1986). Geochemistry of brachiopods: oxygen and carbon isotopic records of Paleozoic oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(8), 1679-1696
- Voncken, J. H. L. (2016). *The rare earth elements: an introduction*. Springer International Publishing. Cham, Alemania, 127
- Wedepohl, K. H. (1995). The composition of the continental crust. *Geochimica et cosmochimica Acta*, 59(7), 1217-1232

Weller, R. N., Brady, J. M., & Bernier, W. E. (1980). Efficacy of ultrasonic cleaning. *Journal of Endodontics*, 6(9), 740-743

White, W. M. (2013). *Geochemistry*. John Wiley and Sons. New Jersey, 672

Zhang, J., Wang, Z., Wu, Q., An, Y., Jua, H., Shen, Y., 2019. Anthropogenic rare earth elements: gadolinium in a small catchment in Guizhou province, southwest China. *Int. J. Environ. Res. Publ. Health* 16, 4052