



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología

**DETERMINACIÓN DE VARIABLES PALEOAMBIENTALES A PARTIR DEL
ANÁLISIS DE REE+Y EN CONCHAS DE RUDISTAS DEL ÁREA DE SANTIAGO
HUAUCLILLA, OAXACA, MÉXICO**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA:
ALINA MARCELA HERNÁNDEZ BARBOSA

TUTOR PRINCIPAL
Dr. Juan Francisco Sánchez Beristain
Unidad Multidisciplinaria de Docencia e Investigación de Juriquilla, Facultad de Ciencias,
UNAM

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR
Dr. Pedro García Barrera
Facultad de Ciencias, UNAM
Dra. Ofelia Morton Bermea
Instituto de Geofísica, UNAM
Dr. Josep Anton Moreno Bedmar
Instituto de Geología, UNAM
Dr. Miguel Ángel Torres Martínez
Instituto de Geología, UNAM

Ciudad Universitaria, CD.MX, octubre 2023



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.



**DETERMINACIÓN DE VARIABLES PALEOAMBIENTALES A PARTIR DEL
ANÁLISIS DE REE+Y EN CONCHAS DE RUDISTAS DE ÁREA DE SANTIAGO
HUAUCLILLA, OAXACA, MÉXICO**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA:
ALINA MARCELA HERNÁNDEZ BARBOSA

TUTOR PRINCIPAL
Dr. Juan Francisco Sánchez Beristain
Unidad Multidisciplinaria de Docencia e Investigación de Juriquilla, Facultad de Ciencias,
UNAM

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR
Dr. Pedro García Barrera
Facultad de Ciencias, UNAM
Dra. Ofelia Morton Bermea
Instituto de Geofísica, UNAM
Dr. Josep Anton Moreno Bedmar
Instituto de Geología, UNAM
Dr. Miguel Ángel Torres Martínez
Instituto de Geología, UNAM

Ciudad Universitaria, CD.MX, octubre 2023

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México y al Posgrado de Ciencias del Mar y Limnología por permitirme continuar con mis estudios y ayudar a mi crecimiento profesional en el ámbito de la ciencia.

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) por el apoyo económico brindado a lo largo de mis estudios de maestría a través una beca nacional con CVU.1147955 y a la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) por el proyecto PAPIIT IN118420 el cual brindó el financiamiento necesario para llevar a cabo este proyecto.

Al Dr. Juan Francisco Sánchez Beristain por su tiempo, su paciencia y su apoyo durante la realización de este proyecto.

A los miembros de mi comité tutorial: la Dra. Ofelia Morton Bermea, el Dr. Pedro García Barrera, el Dr. Josep Anton Moreno Bedmar y el Dr. Miguel Ángel Torres Martínez. Gracias por su tiempo y sus comentarios que sirvieron para mejorar de manera sustancial este trabajo.

A la M. en C. Itzia Eréndira Nieto López y al Dr. Rafael Villanueva Olea por su apoyo durante el procesado del material de estudio, en particular en la elaboración de las láminas delgadas.

Al Dr. Fernando Núñez Useche por su apoyo en la identificación de las microfacies.

Al Sr. Filiberto García Perea por su ayuda en el trabajo de campo.

Al Dr. Orlando Hernández Cristóbal y al Dr. Carlos Ortega Obregón por su apoyo en la elaboración de los análisis geoquímicos en el Laboratorio de Microscopía de la ENES Morelia y en el Laboratorio de Estudios Isotópicos (LEI) del Centro de Geociencias de Juriquilla respectivamente.

A mi familia y amigos que me han acompañado a lo largo de este camino y han estado en los buenos, pero sobre todo en los momentos complicados, gracias por todo su apoyo y cariño.

Contenido

Resumen	1
Abstract	2
1. Introducción	3
2. Objetivos	4
2.1 General	4
2.2 Particulares	4
2.3 Justificación	4
2.4 Hipótesis	5
3. Antecedentes	5
3.1 Generalidades de los rudistas	5
3.2 Morfología	5
3.2.1 Morfología externa	5
3.2.2 Morfología interna	6
3.3 Distribución	7
3.4 Paleoecología	7
4. Geoquímica	9
4.1 Tierras raras	9
4.2. Espectrometría de rayos X de energía dispersiva (EDS)	11
4.3. Espectroscopía Plasma–Masa Inductivamente Acoplada con Ablación Láser (LA-ICP-MS)	11
5. Área de estudio	12
5.1 Ubicación	12
5.2 Estratigrafía del área	12
6. Metodología	15
6.1 Trabajo de campo	15
6.2 Selección de ejemplares	17
6.3 Elaboración de láminas delgadas	18
6.4 Espectrometría de rayos X de energía dispersiva (EDS)	19
6.5 Espectroscopía Plasma–Masa Inductivamente Acoplada con Ablación Láser (LA-ICP-MS)	20
6.6 Análisis de microfacies	21
7. Resultados	22
7.1 EDS	22

7.2 LA-ICP-MS.....	27
7.2.1 Patrones REE+Y	27
7.2.2 Enriquecimiento de las REE.....	30
7.2.3 Correlación Y/Ho vs REE.....	31
7.2.4 Correlaciones Ce/Ce* vs Pr/Pr*	32
7.3 Microfacies	34
8. Discusión	37
8.1 Preservación de la concha.....	37
8.2 Contaminación de las muestras	37
8.3 Relaciones Y/Ho	38
8.4 Anomalías de Ce y La.....	40
8.5 Anomalías de Eu y Gd.....	41
8.6 Microfacies	42
9. Conclusiones	43
10. Referencias.....	44
ANEXO	50

Índice figuras y tablas

Figuras

Figura 1. A. Morfología general externa e interna de un rudista. B. Canales paliales presentes en rudistas caprinidos (Modificado de García-Barrera y Alencáster, 2021).....	6
Figura 2. Zona de distribución de los rudistas durante el Cretácico (Modificado de Skelton et al, 2003).....	7
Figura 3. Principales morfotipos de las conchas de rudistas (Modificado de Ortega-Hernández, 2011).....	8
Figura 4. En amarillo elementos considerados como tierras raras (REE).....	9
Figura 5. Ubicación de la localidad de Arroyo La Cruz (Modificado de Sánchez-Beristain et al., 2019).....	13
Figura 6. Columna estratigráfica del área de estudio (Modificado de Sánchez-Bersitain et al., 2019).....	14

Figura 7. Salida a campo. A. Equipo de trabajo. B. Boundstone (floatstone) con abundantes rudistas. C. Localidad Río Grande-Anonal. D. Levantamiento de columna estratigráfica en Río Grande-Anonal.....	15
Figura 8. Columnas estratigráficas levantadas con apoyo de Alberto Alanís Pavón y Diego Iván Serrano Monroy. A. Presa Grande. B. Río Grande-Anonal. C. Lindu-Yuelle.....	16
Figura 9. Relación de las columnas levantadas en campo con la columna general del área. El “?” indica que no se conoce la base y la parte alta de las columnas.....	17
Figura 10. Algunos ejemplares elegidos antes del proceso de elaboración de láminas delgadas.....	18
Figura 11. Material utilizado para la elaboración de secciones delgadas. A. Cortadora WorkForce Tile Saw THD 500. B. Cortadora Buehler LAPRO Slab Saw 18. C. Cortadora Buehler Petro- Thin, Thin Sectioning System D. Mafiti UV Led Lamp Nail Lamp de 48 W.....	19
Figura 12. Equipo JEOL JSM-IT300 utilizado para realizar análisis EDS.....	20
Figura 13. Equipo de trabajo del Laboratorio de Estudios Isotópicos, Centro de Geociencias.....	21
Figura 14. Microscopio petrográfico modelo Leica DMLSP.....	21
Figura 15. Microfotografías de las muestras A. 12/466. B. 12/641. C. 15/611. D. 15/614. E. 16/144. F. 16/146. Escala gráfica igual a 10µm.....	24
Figura 16. Microfotografías de las muestras A. 22/176. B. 22/177. C. 22/178. D. 22/179. E. 22/180. F. 22/181. Escala gráfica igual a 10µm.....	25
Figura 17. Microfotografías de las muestras A. 22/183. B. 22/187. C. 22/188. D. 22/189. E. 22/190. F. 22/191. Escala gráfica igual a 10µm.....	26
Figura 18. Patrones REE+Y de las muestras analizadas.....	29
Figura 19. Correlación de los valores Y/Ho vs ΣREE.....	32
Figura 20. Relación de las anomalías de Ce/Ce* vs Pr/Pr* siguiendo la ecuación propuesta por Bau y Dulski (1996).....	33
Figura 21. Relación de las anomalías de Ce/Ce* vs Pr/Pr* siguiendo la ecuación propuesta Lawrence et al. (2006).....	34
Figura 22. Sitio de recolección de los ejemplares utilizados en microfacies.....	34
Figura 23. Modelo de Facies Estándar (Tomado y Modificado de Flügel y Munnecke, 2009). Los puntos rojos representan la posible posición de las microfacies observadas.....	35
Figura 24. Granos esqueléticos representativos de las microfacies analizadas. A. Foraminíferos biseriados y miliólidos. B. Estructuras geopetales en los canales paliales. C. Gasterópodo. D. Dasicladacea. E. Alga Verde F. Alga roja. G. Briozoario. H. Coral.....	36
Figura 25. Comparativo entre un patrón REE+Y no contaminado (Modificado de Tostevin et al., 2016) y algunos de los patrones obtenidos mediante ICP.....	39

Figura 26. Comparativo entre los datos obtenidos siguiendo la fórmula de Bau y Dulski (derecha) y los obtenidos siguiendo la fórmula de Lawrence et al. En naranja se resalta un ambiente reductor y en morado un ambiente óxido.....	40
Figura 27. Historia evolutiva de los rudistas (Modificado de Skelton, 2003).....	51
Figura 28. Rudistas antes de ser cortados. A. 16/146. B. 19/291. C. 16/12. D. 15/614. E.19/264. F. 19/289. Diámetro de la moneda 2.5 cm.....	53
Figura 29. Láminas delgadas de los rudistas.....	54
Figura 30. Mapas de composición obtenidos mediante EDS. A. 12/641. B. 15/611. C. 15/614. D. 16/144 E. 22/176 F. 22/177. Escala A-D 10µm, escala E-F 25µm.....	55
Figura 31. Mapas de composición obtenidos mediante EDS. A. 22/180. B. 22/183. C. 22/187. D. 22/189 E. 22/190 F. 22/191. Escala 25µm.....	56
Figura 32. Conteo de átomos de las muestras elegidas para análisis de LA-ICP-MS. A. 12/466 B.12/641 C. 15/611 D. 16/144 E. 16/146 F. 22/179 G. 22/187 H.22/191.....	57

Tablas

Tabla 1. Valores del estándar PAAS expresados en ppm (Modificado de McLennan, 1989).....	10
Tabla 2. Proxies paleoambientales con base en las REE + Y.....	11
Tabla 3. Parámetros utilizados en el análisis de EDS.....	19
Tabla 4. Parámetros utilizados en el análisis de LA-ICP-MS.....	20
Tabla 5. Resultados del análisis EDS. Las concentraciones se encuentran expresadas en %Wt. Las filas resaltadas en amarillo son las muestras que se eligieron para la realización del LA-ICP-MS.....	23
Tabla 6. Valores del enriquecimiento de las REE.....	30
Tabla 7. Valores de las relaciones Y/Ho.....	31
Tabla 8. Valores de las anomalías de REE.....	32
Tabla 9. Valores del Porcentaje de recuperación del análisis ICP.....	58

Resumen

Las Tierras Raras (REE) son un grupo de 15 elementos que se encuentran en la serie de los lantánidos que pueden ser de utilidad para realizar determinaciones ambientales y que se dividen en tres grupos: Tierras raras ligeras (LREE), Tierras raras medias (MREE) y Tierras raras pesadas (HREE). A pesar de que el Y no forma parte de los lantánidos su comportamiento químico es similar al de estos, motivo por el cual se toma en cuenta cuando se llevan a cabo estudios geoquímicos y se ubica entre el Dy y el Ho. En estudios de geoquímica marina se ha observado que el agua de mar presenta un patrón definido de REE+Y el cual está caracterizado por anomalías positivas de La, Gd e Y y una anomalía negativa de Ce; además, de que se observa un enriquecimiento de las HREE respecto a las LREE y MREE.

En el presente trabajo, se estudió la geoquímica de 30 ejemplares de rudistas de la región de Santiago Huauclilla, Oaxaca, mediante los análisis de espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS) y Espectroscopía de Plasma–Masa Inductivamente Acoplada con Ablación Láser (LA-ICP–MS) con la finalidad de identificar su grado de preservación y determinar ciertas variables ambientales como la oxigenación y la salinidad, entre otras. Los rudistas fueron moluscos bivalvos que aparecieron en el Jurásico Tardío y fungieron como exitosos productores de carbonato durante el Cretácico.

El grado de preservación de las muestras fue bueno en ocho de los ejemplares estudiados, exhibiendo concentraciones de CaCO_3 de entre 35-40%wt, en tanto que en el resto se encontraron concentraciones de CaCO_3 por debajo del 35%wt; sin embargo, las REE resisten cierto grado de diagénesis. Por ello, fue posible identificar el patrón de agua marina mencionado anteriormente lo cual indica que los rudistas de Santiago Huauclilla habitaron un ambiente marino somero oxigenado y debido a una variación en la pendiente del patrón normalizado REE+Y, es posible que haya existido un aporte de agua dulce al medio

Abstract

Rare Earth Elements (REE) are a group of 15 elements in the lanthanides series that may be useful for environmental determinations and are divided into three groups: Light Rare Earth Elements (LREE), Medium Rare Earth Elements (MREE) and Heavy Rare Earth Elements (HREE). Although Y is not part of the lanthanides, its chemical behavior is similar to that of lanthanides, which is why it is taken into account when geochemical studies are carried out and is located between Dy and Ho. In marine geochemistry studies it has been observed that seawater presents a defined pattern of REE+Y which is characterized by positive anomalies of La, Gd and Y and a negative anomaly of Ce; in addition, an enrichment of HREE with respect to LREE and MREE is observed.

In this study, 30 specimens of rudists from the region of Santiago Huaucilla, Oaxaca were studied by geochemical analysis such as X-ray Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) and Inductively Coupled Plasma-Mass Spectroscopy with Laser Ablation (LA-ICP-MS) in order to determine the degree of preservation of rudists and to determine certain environmental variables such as oxygenation and salinity, among others. Rudists were bivalves that appeared in the Late Jurassic and served as successful carbonate producers during the Cretaceous.

The degree of preservation of the samples was good in eight of the specimens studied, exhibiting concentrations of CaCO₃ between 35-40%wt, while in the rest CaCO₃ concentrations were found below 35%wt. However, the REE resist a certain degree of diagenesis, Because of this, it was possible to identify the seawater pattern mentioned above, which indicates that the rudists of Santiago Huaucilla inhabited a shallow, oxygenated marine environment and due to a variation in the slope of the standardized pattern REE+Y, it is possible that there was a freshwater supply to the environment.

1. Introducción

México es un país con una vasta riqueza paleontológica. Los invertebrados, en particular, constituyen uno de los grupos más documentados (Buitrón-Sánchez et al., 2019), y han fungido como elementos imprescindibles para efectuar reconstrucciones de los paleoambientes de depósito que habitaron (Sánchez-Beristain et al., 2019). Un grupo de invertebrados que ha sido ampliamente estudiado son los bivalvos debido a su abundancia y, en muchas ocasiones, debido también a su estado de conservación. No obstante, de los estudios conducidos hasta el momento con fines de reconstrucción paleoambiental en el país utilizando este grupo, solamente dos de ellos incluyen en su metodología análisis geoquímicos. Kennett y Voorhies (1996) analizaron los isótopos estables de las conchas subfósiles de *Polymesoda radiata* en la zona arqueológica de Chantuto, en la región del Soconusco, Chiapas, y obtuvieron los valores de las temperaturas de precipitación de las mismas. Por su parte, Sánchez-Beristain et al. (2015) diseñaron un protocolo de determinación de elementos traza en conchas de dos especies de rudistas de Rancho La Peregrina (Fm. Ocozocoautla, Cretácico Superior: Maastrichtiano, Chiapas), por medio de la técnica de Espectrometría de Plasma-Masas Inductivamente Acoplada con Ablación Láser (LA-ICP-MS, por sus siglas en inglés), y concluyeron un buen estado de preservación de las muestras estudiadas.

Algunas condiciones paleoambientales pueden ser inferidas con ayuda de los elementos traza (Bau et al., 2018), que son todos aquellos elementos cuyo porcentaje en peso de la corteza terrestre es menor al 0.1%. Un apartado especial dentro de éstos lo merecen las llamadas “tierras raras”, o REE, por sus siglas en inglés; y en particular, los lantánidos. De acuerdo con Elderfield (1988), se clasifican en LREE (La-Nd), MREE (Sm-Gd) y HREE (Tb-Lu), o Tierras Raras Ligeras, Medias y Pesadas. Estos elementos son útiles en los estudios de geoquímica marina debido a que tienen un radio iónico similar y la mayoría de ellos un estado de oxidación trivalente. Sólo el Ce y el Eu poseen diferentes estados redox (Ce - IV y Eu - II, respectivamente), lo que permite efectuar determinaciones ambientales particulares con su ayuda. La abundancia natural de las REE muestra una variación rítmica con el número atómico. Sin embargo, esta variación puede ser corregida por medio de la normalización a un estándar. Estas normalizaciones producen los llamados "patrones REE". El Y, aunque no es una REE, se comporta de un modo químicamente similar a la mayoría de REE y de acuerdo con su radio iónico se puede insertar entre el Dy y el Ho (Bau et al., 2010), por lo tanto, es posible obtener un patrón de REE+Y.

Los patrones REE o REE+Y han sido obtenidos a partir de sedimentos marinos y fluviales (e.g. Bau et al., 2018) siendo siempre interpretables en condiciones de buena preservación. Particularmente para inferir que un patrón REE+Y es de origen marino se utilizan las proporciones de Pr_{SN}/Y_{SN} , Nd_{SN}/Yb_{SN} y Dy_{SN}/Yb_{SN} y se debe de observar un aumento sistemático de las HREE en comparación de las LREE y MREE (Tostevin et al., 2016; Reygadas-Langarica et al., 2019). Con ello, se han estudiado con éxito los patrones REE+Y en invertebrados recientes que habitan estos medios, como es el caso de los corales (Káspér-Zubillaga et al., 2010). Sin embargo, no fue sino hasta inicios de la década pasada (Bau et al., 2010) que el estudio de las REE comenzó a ser aplicado a los taxones implicados en el presente proyecto. Para que un estudio de REE+Y sea considerado viable, es necesario analizar el contenido de elementos mayores, menores y algunas trazas en la muestra, debido a que a ciertas concentraciones de elementos como Si, Al, Ti y P, pueden alterar las concentraciones de REE+Y y por lo tanto pueden no reflejar la señal original del ambiente de depósito (e.g. Nothdurft

et al., 2004; Tostevin et al., 2016) y aunque las REE son solubles, son relativamente resistentes al metamorfismo de bajo grado y a la diagénesis, ya que, a pesar de ser afectadas directamente por dichos procesos, sus concentraciones suelen ser aún interpretables para inferir condiciones paleoambientales (Li y Jones, 2014).

Algunos trabajos que se han efectuado a nivel mundial dentro de esta área de conocimiento incluyen el de Bau et al. (2010) quienes determinaron los patrones REE+Y en conchas de ejemplares de mejillones (Familia Mytilidae) provenientes de localidades recientes en Irlanda y Alemania. Por su parte, Merschel y Bau (2015) así como Ponnurangam et al. (2016), hicieron lo propio con muestras de bivalvos provenientes de ambientes fluviales en Alemania. Finalmente, Akagi y Edanami (2017) obtuvieron los patrones REE+Y de cinco especies de bivalvos en la Bahía de Tokio.

2. Objetivos

2.1 General

Determinar las condiciones paleoambientales del ambiente de depósito del área de Santiago Huacilla, Oaxaca a partir del análisis de REE+Y en conchas de rudistas.

2.2 Particulares

1. Corroborar la preservación de las conchas de rudistas mediante análisis EDS.
2. Normalizar las concentraciones de REE+Y mediante el estándar PAAS para poder obtener patrones REE+Y interpretables.
3. Analizar los patrones REE+Y para identificar la presencia de anomalías relativas a determinados elementos del grupo de las tierras raras y las pendientes LREE vs HREE y MREE vs HREE.
4. Con el fin de reforzar las interpretaciones obtenidas a partir de los análisis geoquímicos, se analizaron láminas delgadas para identificar el tipo de facies utilizando el modelo de Zona de Facies Estándar, el concepto de Tipos de Microfacies Estándar y algunas condiciones paleoambientales.

2.3 Justificación

En vista de que existen pocos trabajos que abordan el estudio de las REE+Y en bivalvos- recientes o fósiles- es que se propone este trabajo. En el caso particular de los rudistas, a nivel mundial los estudios geoquímicos se han basado principalmente en el uso de isótopos estables para determinar la tasa de crecimiento en ciertas especies de rudistas y sus patrones de estacionalidad; sin embargo, son pocos los estudios que abordan el análisis de elementos (Sánchez-Beristain et al., 2015). En el caso de México, solamente existe un trabajo que integra análisis geoquímicos en su metodología y se trata de un protocolo propuesto por Sánchez-Beristain et al. (2015) para determinar el grado de preservación de dos conchas de rudistas provenientes del estado de Chiapas. Asimismo, Sánchez-Beristain et al. (2019) han reportado una buena preservación de los rudistas provenientes de la región de Santiago Huacilla, Oaxaca motivo por el cual este proyecto pretende tomar como base el protocolo propuesto por Sánchez-Beristain et al. (2015) para corroborar la buena preservación de los rudistas y

representa a nivel mundial uno de los primeros trabajos que busca determinar condiciones paleoambientes de los ambientes de depósitos de estos organismos a partir del análisis de REE+Y.

2.4 Hipótesis

El agua marina a lo largo del Fanerozoico (Elderfield, 1988 y Webb y Kamber, 2000) presenta un patrón típico en donde se observan anomalías positivas de La, Gd, Eu e Y, una anomalía negativa de Ce y un enriquecimiento de las HREE en comparación con las LREE y las MREE. Debido a que los rudistas fueron animales marinos filtradores, se espera que los análisis geoquímicos arrojen un patrón típico de estas aguas.

3. Antecedentes

3.1 Generalidades de los rudistas

Los rudistas son un grupo de bivalvos fósiles productores de carbonatos que dominaron los mares someros del Cretácico pertenecientes a la superfamilia Hippuritacea cuyas conchas, que son asimétricas en forma y tamaño, llegaron a medir desde unos cuantos centímetros hasta dos metros de longitud. Como en los demás grupos de bivalvos, las valvas de los rudistas presentan dos capas, una interna de aragonita y una externa de calcita baja en magnesio. En la capa interna se encontraban los mióforos que eran el sitio de anclaje de los músculos encargados de la apertura y cierre de la concha mientras que la capa externa estaba en contacto con el ambiente y con otros individuos (Ortega-Hernández, 2011; Pons y Vicens, 2012). Este grupo se extinguió a finales del Cretácico durante la extinción masiva de este periodo.

3.2 Morfología

3.2.1 Morfología externa

En rudistas primitivos, ambas valvas eran similares en tamaño y forma. Conforme fueron evolucionando las valvas comenzaron a ser asimétricas siendo la valva inferior (derecha), también conocida como valva adherente, de forma cónica y la de mayor tamaño, además de que es la que se encuentra fija al sustrato mediante el umbo. Por otra parte, la valva superior (izquierda) o libre es de menor tamaño, prácticamente plana y funciona como una tapa, aunque esto varía entre los diferentes grupos. Otra tendencia evolutiva que se observa en algunos grupos es el progresivo desenrollamiento de las valvas (Ortega-Hernández, 2011) (Figura 1. A). Se reconocen cuatro formas básicas de la concha: cónica, cilíndrica, foliácea y enrollada (Alencáster, 1995).

3.2.2 Morfología interna

Dentro de las características internas de las valvas podemos observar los mióforos que son los sitios de anclaje de los músculos abductores y la charnela (Ortega-Hernández, 2011). La charnela une a las valvas y está formada por el ligamento, los dientes y las fosetas. El ligamento puede ser interno o externo y queda registrado como un surco longitudinal sobre la superficie de la valva inferior (García-Barrera y Alencáster, 2021) (Figura 1. A).

En el grupo de los caprínidos se desarrollaron invaginaciones conocidas como canales paliales que podían ser piriformes, ovales o poligonales en una o varias hileras concéntricas lo que les permitió alcanzar mayores tamaños y una posición erecta de manera eficiente (Ortega-Hernández, 2011; García-Barrera y Alencáster, 2021) (Figura 1.B).

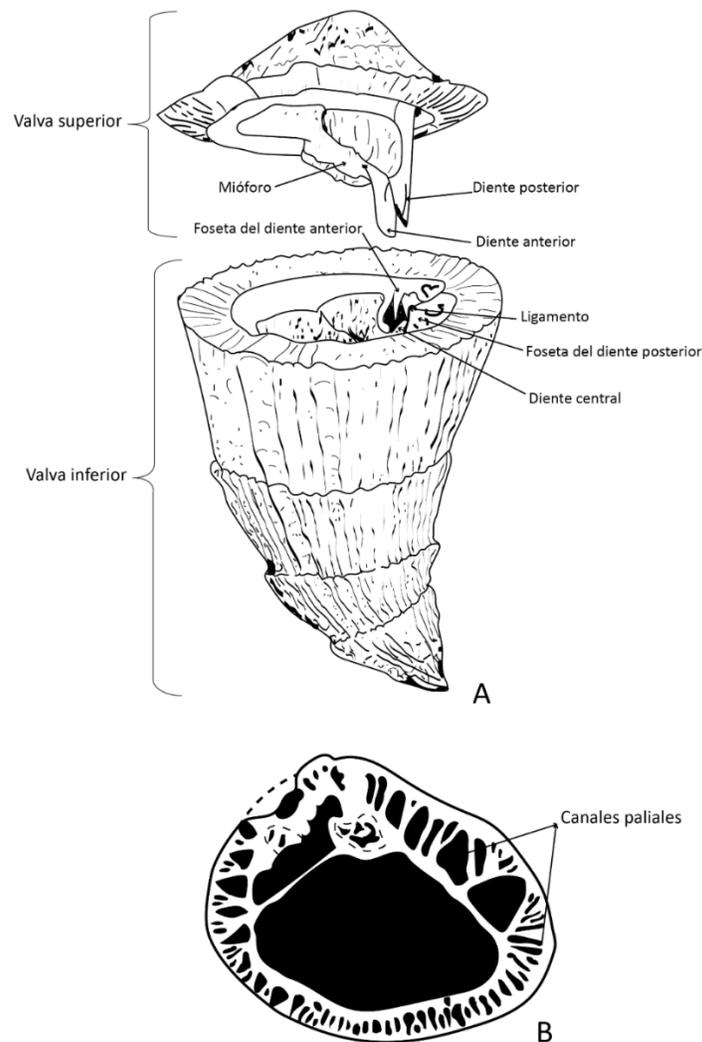


Figura 1. A. Morfología general externa e interna de un rudista. B. Canales paliales presentes en rudistas caprínidos (Modificado de García-Barrera y Alencáster, 2021).

3.3 Distribución

Los rudistas se encontraban distribuidos en los mares someros de lo que se conoce como el Dominio del Tethys, que actualmente abarca el sur de Europa, el norte de África, Medio Oriente, el sur de Estados Unidos, la región del Caribe y todo el territorio de México (García-Barrera, 2006) (Figura 2).

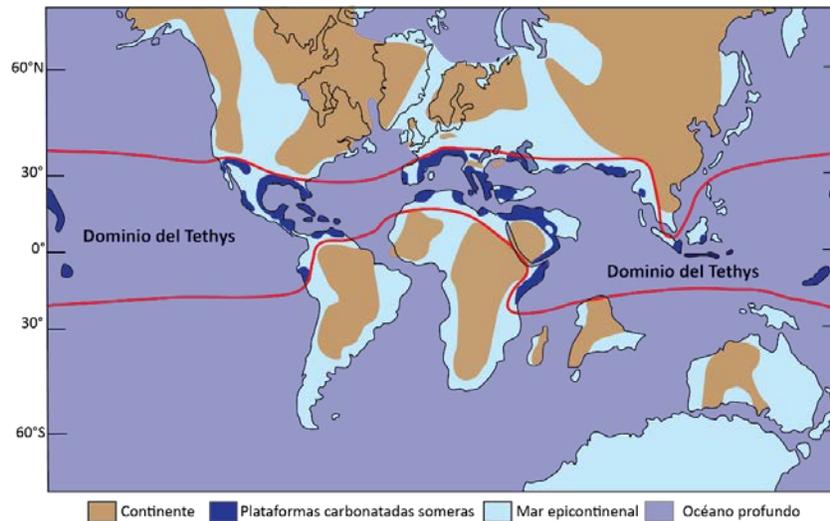


Figura 2. Zona de distribución de los rudistas durante el Cretácico (Modificado de Skelton et al, 2003).

Además, durante el Cretácico, cuando los rudistas alcanzaron su mayor diversidad, hubo eventos de calentamiento global debido a una elevada concentración de dióxido de carbono atmosférico, esto ocasionó que el ambiente fuera cálido (Kauffman, 1973) y debido a las transgresiones marinas el 85% de la superficie total del planeta se encontraba cubierta por agua (Kauffman y Johnson, 1988).

3.4 Paleoecología

Los rudistas fueron organismos bentónicos, sésiles, de hábitos gregarios cuyo crecimiento estaba limitado por el tipo de sustrato, el espacio disponible y las asociaciones biológicas que formaron. En este sentido se reconocen tres formas de crecimiento de los rudistas (Figura 3):

- **Rudistas de concha elevada:** presentan crecimiento vertical, de forma alargada o cilíndrica. La base está cementada al sustrato o parcialmente enterrada. Se extendían en grandes áreas con numerosos individuos. Su crecimiento era rápido en promedio de 3 a 5 centímetros al año (Kauffman y Johnson, 1988)

- **Rudistas recumbentes:** sus conchas eran grandes y pesadas con la parte inferior aplanada. Se encontraban libres en el sustrato formando grupos de numerosos individuos que se estabilizaban por su propio peso y que además presentaban costillas y bordes que evitaban que las corrientes marinas los voltearan (Skelton 1979, 1985).
- **Rudistas incrustantes:** las conchas eran bajas con una amplia zona de contacto con el fondo marino al cual se encontraban adheridos. No formaban bancos de conchas (García-Barrera y Alencáster, 2021).

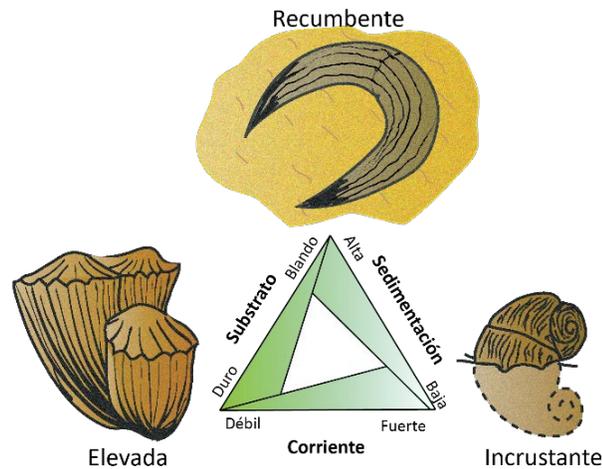


Figura 3. Principales morfotipos de las conchas de rudistas (Modificado de Ortega-Hernández, 2011).

Los rudistas se asociaron con algas calcáreas, foraminíferos, corales, otros grupos de bivalvos, gasterópodos, esponjas, equinodermos, briozoarios, crustáceos, peces, entre otros organismos (García-Barrera y Alencáster, 2021). Gracias a su asociación con diferentes taxones que se fijaban al sustrato como los corales, los rudistas pudieron construir barreras de roca calcárea que abarcaban desde unos cuantos metros hasta varios kilómetros de longitud y de un espesor variable.

Eran organismos filtradores (Ortega-Hernández, 2011) que se reproducían por medio de larvas las cuales se difundían de este a oeste a través de la corriente circum-ecuatorial del Thethys que existía en ese entonces (Pons y Vicens, 2012).

Los rudistas analizados en este proyecto son de la especie *Amphitriscoelus pluriloculata* que pertenece a la familia de los caprínidos.

4. Geoquímica

4.1 Tierras raras

Las tierras raras (REE) son un grupo de 15 elementos que se formaron mediante el proceso de nucleosíntesis explosiva. Estos elementos son los que se encuentran en la serie de los lantánidos y a pesar de no pertenecer a ellos, el Y también es considerado como una REE debido a que presenta una carga y un radio iónico similar a las REE de mayor número atómico (Mori y Becerra, 2022). Por lo general el Pm no es considerado en los análisis de REE debido a que es un elemento que rara vez se encuentra de manera natural, en virtud de su naturaleza radioactiva (Voncken, 2016) (Figura 5).

Las REE son metales de transición insolubles, la mayoría presentan un estado de oxidación trivalente a excepción del Ce que puede presentar un estado de oxidación +4 y el Eu que puede presentar un estado de oxidación +2 (Mori & Becerra, 2022).

De acuerdo con Sutorius et al. (2022) las REE se pueden dividir tres grupos:

LREE: La, Ce, Pr, Nd y Sm

MREE: Eu, Gd, Tb, Dy, Y y Ho

HREE: Er, Tm, Lu e Yb.

1 H Hidrógeno 1.008																	2 He Helio 4.003
3 Li Litio 6.941	4 Be Berilio 9.012											5 B Boro 10.811	6 C Carbono 12.011	7 N Nitrógeno 14.007	8 O Oxígeno 15.999	9 F Flúor 18.998	10 Ne Neón 20.180
11 Na Sodio 22.990	12 Mg Magnesio 24.305											13 Al Aluminio 26.982	14 Si Silicio 28.086	15 P Fósforo 30.974	16 S Azufre 32.066	17 Cl Cloro 35.453	18 Ar Argón 39.948
19 K Potasio 39.098	20 Ca Calcio 40.078	21 Sc Escandio 44.956	22 Ti Titanio 47.88	23 V Vanadio 50.942	24 Cr Cromo 51.996	25 Mn Manganeso 54.938	26 Fe Hierro 55.923	27 Co Cobalto 58.933	28 Ni Níquel 58.693	29 Cu Cobre 63.546	30 Zn Zinc 65.39	31 Ga Galio 69.723	32 Ge Germanio 72.61	33 As Arsénico 74.922	34 Se Selenio 78.09	35 Br Bromo 79.904	36 Kr Kriptón 83.80
37 Rb Rubidio 84.468	38 Sr Estroncio 87.62	39 Y Ytrio 88.906	40 Zr Zirconio 91.224	41 Nb Niobio 92.906	42 Mo Molibdeno 95.94	43 Tc Tecnecio 98.907	44 Ru Rutenio 101.07	45 Rh Rodio 102.906	46 Pd Paladio 106.42	47 Ag Plata 107.868	48 Cd Cadmio 112.411	49 In Indio 114.818	50 Sn Estáño 118.71	51 Sb Antimonio 121.760	52 Te Telurio 127.6	53 I Yodo 126.904	54 Xe Xenón 131.29
55 Cs Cesio 132.905	56 Ba Bario 137.327	57-71 Lantánidos	72 Hf Hafnio 178.49	73 Ta Tantalio 180.948	74 W Wolframio 183.85	75 Re Reniio 186.207	76 Os Osmio 190.23	77 Ir Iridio 192.22	78 Pt Platino 195.08	79 Au Oro 196.967	80 Hg Mercurio 200.59	81 Tl Talio 204.383	82 Pb Plomo 207.2	83 Bi Bismuto 208.980	84 Po Polonio (209)	85 At Astato 209	86 Rn Radón 222.018
87 Fr Francio 223.020	88 Ra Radio 226.025	89-103 Actínidos	104 Rf Rutherfordio (261)	105 Db Dubnio (262)	106 Sg Seaborgio (264)	107 Bh Bohrio (264)	108 Hs Hasio (269)	109 Mt Meitnerio (268)	110 Ds Darmstadtio (269)	111 Rg Roentgenio (272)	112 Cn Copernicio (277)	113 Uut Ununtrio desconocido	114 Fl Flerovio (289)	115 Uup Ununpentio desconocido	116 Lv Livermorio (293)	117 Uus Ununseptio desconocido	118 Uuo Ununoctio desconocido
57 La Lantano 138.906	58 Ce Cerio 140.115	59 Pr Praseodimio 140.908	60 Nd Neodimio 144.24	61 Pm Prometio (144.913)	62 Sm Samario 150.36	63 Eu Europio 151.966	64 Gd Gadolinio 157.25	65 Tb Terbio 158.925	66 Dy Disprosio 162.50	67 Ho Holmio 164.930	68 Er Erbio 167.26	69 Tm Terbio 168.934	70 Yb Yterbio 173.04	71 Lu Lutecio 174.967			
89 Ac Actinio 227.028	90 Th Torio 232.038	91 Pa Protactinio 231.036	92 U Uranio 238.029	93 Np Neptunio 237.048	94 Pu Plutonio 244.064	95 Am Americio 243.061	96 Cm Curio 247.070	97 Bk Berkelio 247.070	98 Cf Californio 251.080	99 Es Einsteinio (254)	100 Fm Fermio 257.095	101 Md Mendelevio 258.1	102 No Nobelio 259.101	103 Lr Lawrencio (262)			

Figura 4. En amarillo elementos considerados como tierras raras (REE).

Debido al proceso de formación de los elementos químicos, cuando se grafica la abundancia de REE se obtiene un patrón en zigzag por lo cual es necesario normalizar sus concentraciones respecto a un material de referencia (Mori y Becerra, 2022). En el presente trabajo se normalizarán utilizando el estándar PAAS (Post Archean Australian Shale) el cual es el promedio de 23 lutitas post-arqueanas (McLennan, 1989) y se considera representa el promedio de REE presentes en la parte superior de la corteza continental.

	PAAS		PAAS
La	38.2	Ho	0.991
Ce	79.6	Er	2.85
Pr	8.83	Tm	0.405
Nd	33.9	Yb	2.82
Sm	5.55	Lu	0.433
Eu	1.08	Y	27
Gd	4.66	La_N/Yb_N	9.15
Tb	0.774	La_N/Sm_N	4.33
Dy	4.68	Eu/Eu*	0.65

Tabla 1. Valores del estándar PAAS expresados en ppm (Modificado de McLennan, 1989).

Al analizar la distribución de las REE en los océanos actuales se obtiene un patrón en donde se observa un agotamiento de las LREE, una anomalía negativa de Ce y una anomalía positiva de La; además, de una proporción Y/Ho relativamente alta (Nothdurft et al., 2004).

En cuanto a inferencias ambientales que se pueden realizar a partir del análisis de las REE se encuentran:

- Condiciones de anoxia cuando el ambiente este enriquecido con Eu^{+2} .
- Condiciones oxidantes en donde el Ce^{+3} se oxida en Ce^{+4} . Esto normalmente se presenta en ambientes marinos donde hay formación de nódulos de manganeso y da como resultado una anomalía negativa de Ce.
- Enriquecimiento de las HREE en comparación con las LREE debido a que no hay aporte eólico significativo a los océanos. Esto también se observa por un enriquecimiento de Er en comparación con el Nd y con la relación Yb vs. Nd.

Para poder realizar las inferencias ambientales previamente mencionadas, es necesario la utilización de diferentes proxies de los cuales algunos de los más importantes se muestran en la siguiente tabla.

Proxies	Valores/ Ecuaciones	Referencias
Pr _{SN} /Yb _{SN} Nd _{SN} /Yb _{SN} Dy _{SN} /Yb _{SN}		Nothdurft et al., 2004, Webb y Kamber, 2000
Y/Ho	Valores condriticos 33-40 Valores supercondriticos: 40-80 Influencia agua dulce: <33	Tostevin et al., 2016
La/La*	$La/La^* = La_{SN} / (3Pr - 2Nd)_{SN}$	Bolhar et al., 2004
Pr/Pr*	$Pr/Pr^* = Pr_{SN} / (0.5Ce + 0.5Nd)_{SN}$	Bau y Dulski, 1996
Ce/Ce*	$Ce/Ce^* = Ce_{SN} / (0.5La + 0.5Pr)_{SN}$	Bau y Dulski, 1996, Lawrence et al., 2006, Tostevin et al., 2016
Eu/Eu*	$Eu/Eu^* = Eu_{SN} / (0.67Sm + 0.33Tb)_{SN}$	Bau y Dulski, 1996
Gd/Gd*	$Gd/Gd^* = Gd_{SN} / (0.5Eu + 0.5Tb)_{SN}$	Bau y Dulski, 1996, Nothdurft et al., 2004

Tabla 2. Proxies paleambientales con base en las REE + Y.

4.2. Espectrometría de rayos X de energía dispersiva (EDS)

La espectrometría de rayos X de energía dispersiva (EDS por sus siglas en inglés) es una técnica usada principalmente para el análisis cualitativo de un material, aunque también es posible obtener resultados semi cuantitativos (Nasrazadani y Hassani, 2016). El límite de detección de esta técnica se puede dividir en concentraciones mayores que representan más del 10wt% y concentraciones menores que van del 1-10wt%. En el caso de las REE podrán ser detectadas siempre y cuando su concentración sea del 0.01wt%.

4.3. Espectroscopía Plasma–Masa Inductivamente Acoplada con Ablación Láser (LA-ICP-MS)

La Espectroscopía de Plasma–Masa Inductivamente Acoplada con Ablación Láser (LA-ICP–MS por sus siglas en inglés) es un método de alta resolución que permite la detección de concentraciones de elementos en el orden de partes por millón. Este método tiene una alta resolución espacial, siendo posible realizar ablaciones muy localizadas (Kamber y Webb, 2007).

5. Área de estudio

5.1 Ubicación

La localidad Arroyo la Cruz se encuentra ubicada a 2 km al N del pueblo de Santiago Huaclilla en la región de la Mixteca Alta, estado de Oaxaca, sur de México (Figura 5).

5.2 Estratigrafía del área

Un estudio preliminar del registro de ammonioideos de la localidad de Arroyo La Cruz y las áreas circundantes permitió identificar dos asociaciones de ammonites cuya presencia ayudo a la asignación del afloramiento de Arroyo La Cruz a una edad de Hauteriviano superior a Barremiano inferior (Sánchez-Beristain et al., 2019). Esto corresponde litoestratigráficamente a la Formación San Isidro la cual tiene un espesor de 400 m y está conformada por una secuencia de conglomerados, areniscas, lutita oscura, caliza y marga (García-Barrera y Alencáster, 2021). Los ambientes sedimentarios observados varían de ambientes marinos someros dominados por rudistas a ambientes marinos profundos con amonites.

La localidad de Arroyo que aflora cerca de Santiago Huaclilla comienza con depósitos de arenisca del Paleozoico superior. Estos depósitos por su parte están superpuestos de manera inconforme por conglomerados jurásicos dominados por clastos metamórficos y de caliza (Figura 6). Encima de estos conglomerados, los sedimentos del Cretácico Inferior se depositan de forma paraconformada (wackstone - packstone y mudstone) a veces con intercalaciones de margas (Sánchez-Beristain et al., 2019).

La fauna de la localidad de Arroyo La Cruz se caracteriza por presentar rudistas abundantes y diversos, así como por otros bivalvos, esponjas, briozoos, gasterópodos, equinoideos, belemnites, ammonites y corales; además, ensamblajes similares se han visto en localidades aledañas (Sánchez-Beristain et al., 2019).

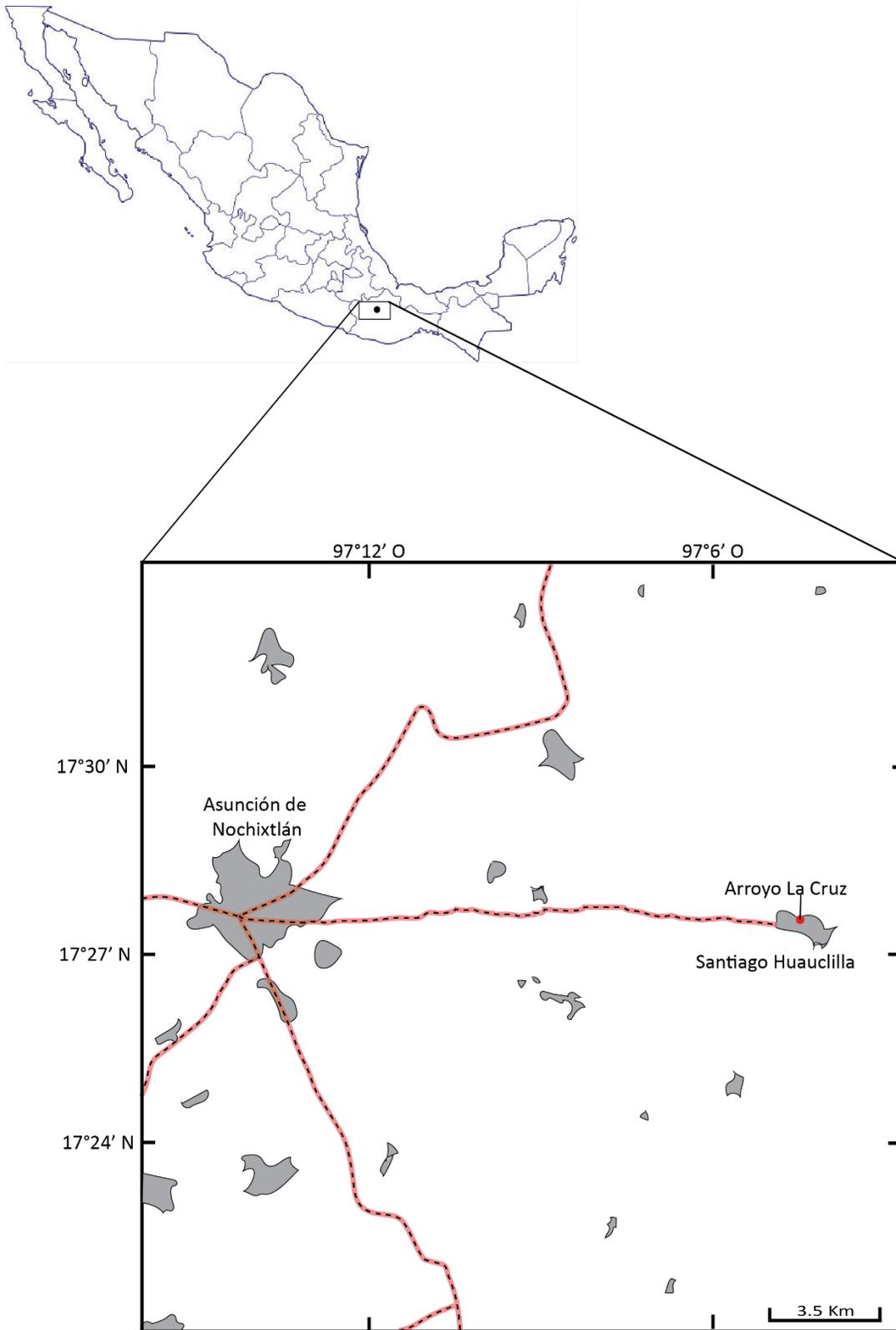


Figura 5. Ubicación de la localidad de Arroyo La Cruz (Modificado de Sánchez-Beristain et al., 2019).

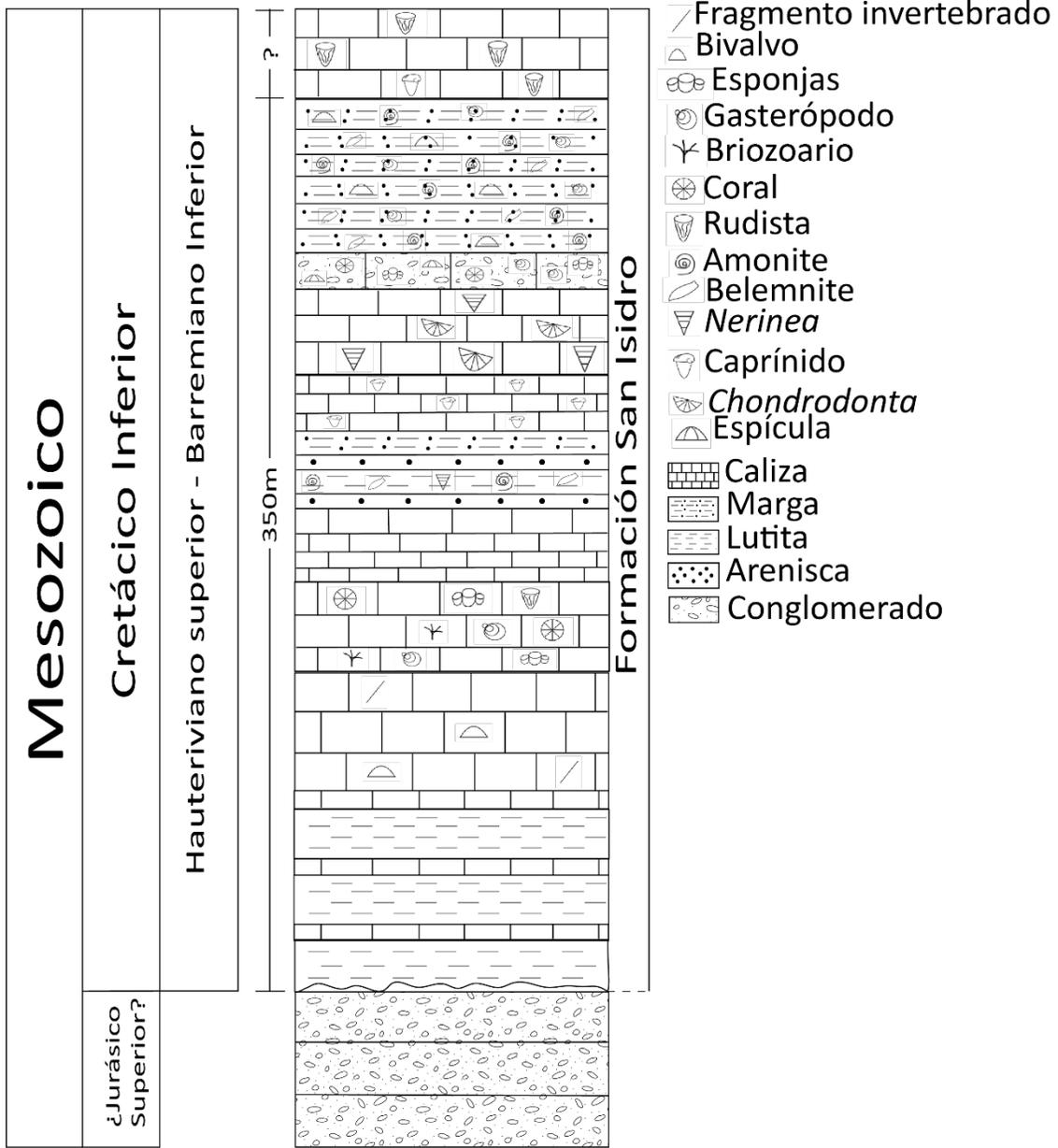


Figura 6. Columna estratigráfica del área de estudio (Modificado de Sánchez-Bersitain et al., 2019).

6. Metodología

6.1 Trabajo de campo

El trabajo de campo se realizó del 29 de julio al 5 de agosto del 2022 para recolectar ejemplares en la localidad de Arroyo la Cruz y áreas aledañas (Figura 7), así como también para levantar columnas estratigráficas en los sitios de recolección (Figura 8).



Figura 7. Salida a campo. A. Equipo de trabajo. B. Boundstone (floatstone) con abundantes rudistas. C. Localidad Río Grande-Anonal. D. Levantamiento de columna estratigráfica en Río Grande-Anonal

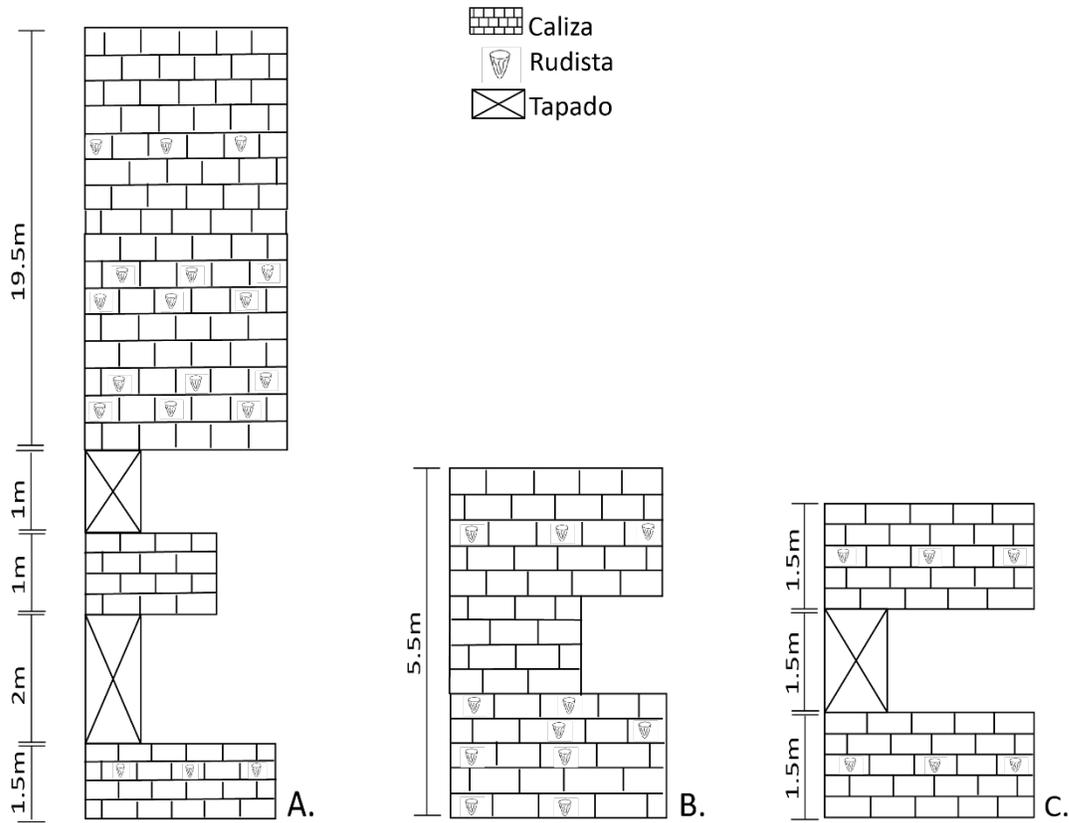


Figura 8. Columnas estratigráficas levantadas con apoyo de Alberto Alanís Pavón y Diego Iván Serrano Monroy. A. Presa Grande. B. Río Grande-Anonal. C. Lindi-Yuelle.

Las columnas levantadas durante la salida de campo son una ampliación del último miembro de calizas de la columna general del área y pueden ubicarse de la siguiente manera: la columna A. Presa Grande se encuentra en la parte superior, la columna B. Río Grande-Anonal se ubica en la parte inferior y la columna C. Lindi-Yuelle se ubica en la parte media como se muestra en la figura 9.

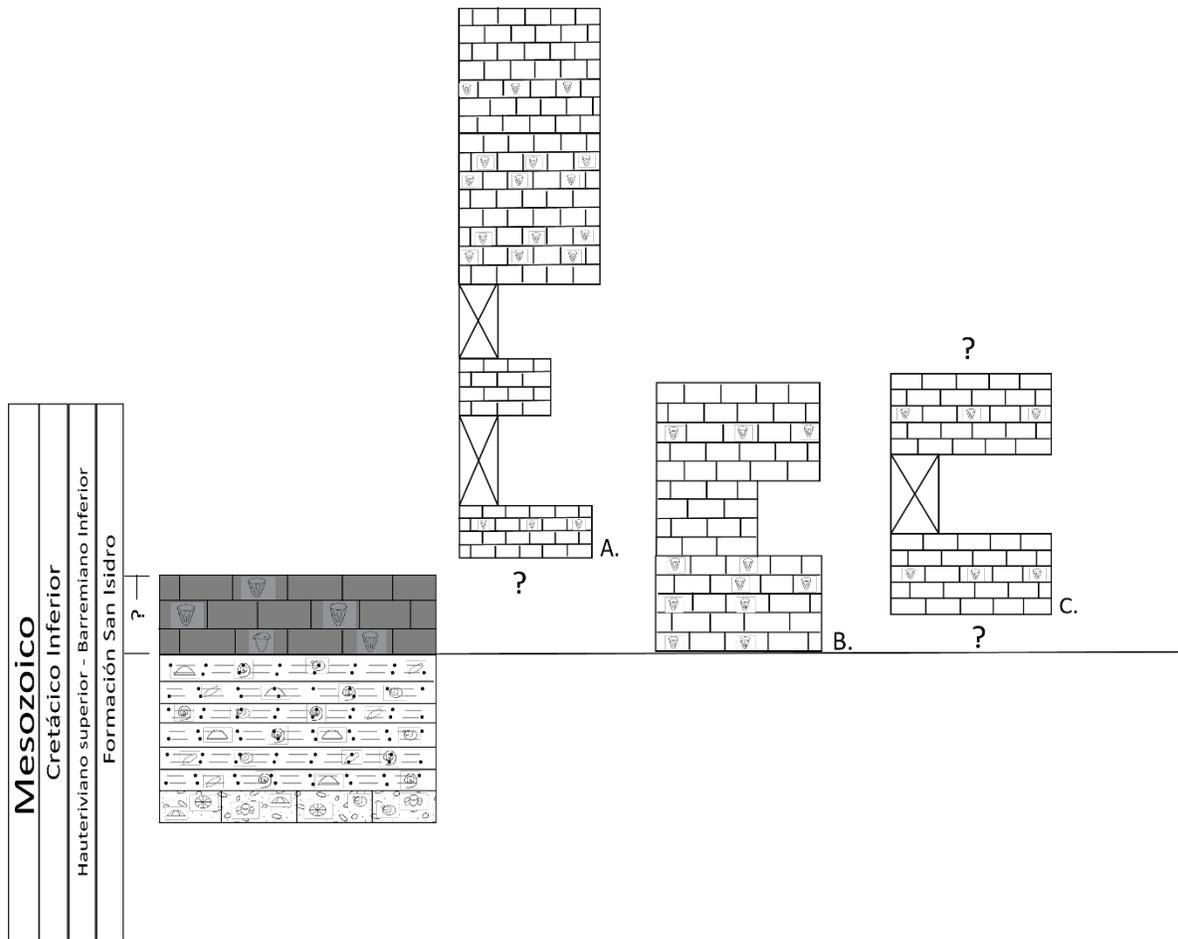


Figura 9. Relación de las columnas levantadas en campo con la columna general del área. El “?” indica que no se conoce la base y la parte alta de las columnas.

6.2 Selección de ejemplares

Se eligieron 31 ejemplares de rudistas las cuales se limpiaron de manera mecánica con agua y cepillo de dientes.

Los ejemplares elegidos fueron (Figura 10.): 08/273, 12/351, 12/466, 12/641, 15/611, 15/614, 15/621, 15/594, 15/595, 16/142, 16/144, 16/146, 19/264, 22/176, 22/177, 22/178, 22/179, 22/180, 22/181, 22/183, 22/187, 22/188, 22/189, 22/190, 22/191, 22/192, 22/193, 22/194, 22/195, 22/196, y 22/197, los cuales se encuentran resguardados en el Museo de Paleontología de la Facultad de Ciencias de la UNAM (FCMP) y se encuentran etiquetados con dos números: el primero hace referencia al año en que se colectó el material, y el segundo al número de entrada a la colección del museo.

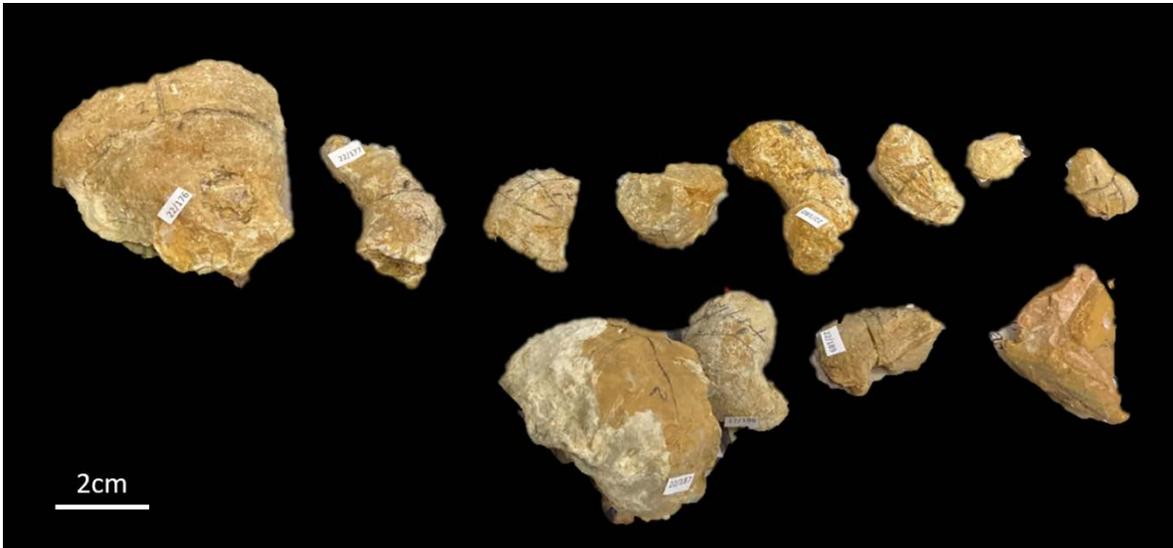


Figura 10. Algunos ejemplares elegidos antes del proceso de elaboración de láminas delgadas.

6.3 Elaboración de láminas delgadas

La elaboración de láminas delgadas se realizó en el Taller de Ciencias de la Tierra en la Facultad de Ciencias, UNAM bajo la dirección del Dr. Rafael Villanueva Olea y con el apoyo de la M. en C. Itzia Eréndira Nieto López.

Los ejemplares se cortaron de manera transversal con una cortadora WorkForce Tile Saw THD 500 (Figura 11. A). En el caso de las ejemplares 15/611, 16/142, 16/146, 22/176, 22/177, 22/178, 22/179, 22/180, 22/181, 22/183, 22/187, 22/188, 22/189 y 22/190 las muestras obtenidas fueron cortadas de manera longitudinal con la misma cortadora.

Los ejemplares 22/192, 22/193, 22/194, 22/195, 22/196, y 22/197 se cortaron en un equipo Buehler LAPRO Slab Saw 18 (Figura 11. B) para obtener muestras de aproximadamente 4.5x7.4 cm.

Una vez obtenidas las muestras se pulieron en primera instancia con abrasivo No. 120, posteriormente abrasivo No. 240, 400, 600 y finalmente con abrasivo No. 1000.

Después de que se pulieron las muestras se procedió a pegarlas en portaobjetos Buehler de 27x46 mm y de 45x74 mm de acuerdo a su tamaño.

La resina y endurecedor que se usaron para pegar las muestras 08/273, 12/351, 12/466, 12/691, 15/611, 15/614, 15/621, 15/594, 15/595, 16/142, 16/144 y 16/146, 19/264 fueron EpoThin 2 Epoxy Resin y EpoThin 2 Epoxy Hardener en una proporción de 2:1. Se dejó secar la resina por una semana.

Las muestras 22/176, 22/177, 22/178, 22/179, 22/180, 22/181, 22/183, 22/187, 22/188, 22/189, 22/190, 22/191, 22/192, 22/193, 22/194, 22/195, 22/196, y 22/197 se fijaron en plastilina para nivelarlas y se pegaron a los portaobjetos utilizando el pegamento UltraCure 701 de baja viscosidad. Posteriormente, se colocaron en una cámara de luz UV Mafiti UV Led Lamp Nail Lamp de 48 W (Figura 11. D) de 30 segundos a 1 minuto, dependiendo de tamaño de la muestra, para que el pegamento secase.

Finalmente se obtuvieron las secciones delgadas cortando las muestras en una laminadora Buehler Petro- Thin, Thin Sectioning System (Figura 11. C) y puliéndolas nuevamente con abrasivos de 600 y 1000.

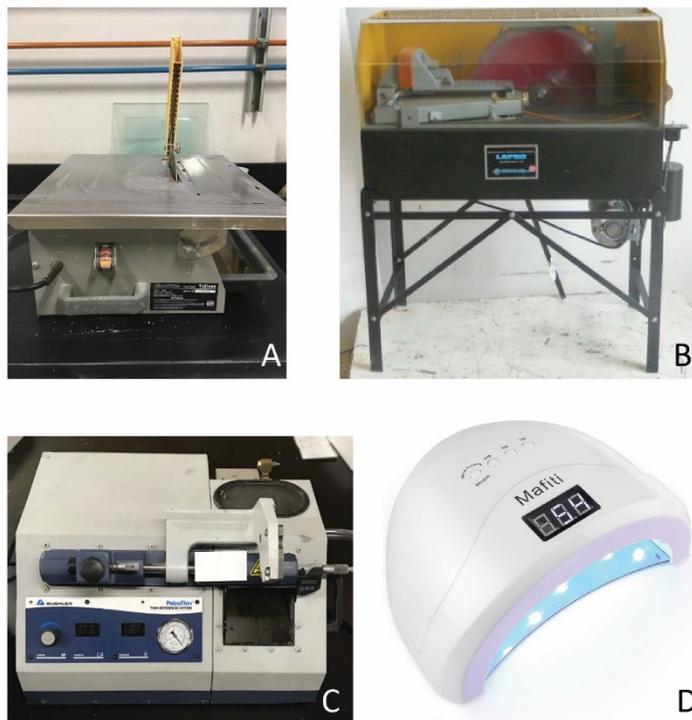


Figura 11. Material utilizado para la elaboración de secciones delgadas. A. Cortadora WorkForce Tile Saw THD 500. B. Cortadora Buehler LAPRO Slab Saw 18. C. Cortadora Buehler Petro- Thin, Thin Sectioning System D. Mafiti UV Led Lamp Nail Lamp de 48 W.

6.4 Espectrometría de rayos X de energía dispersiva (EDS)

El análisis de elementos mayores, menores y traza se realizó en puntos seleccionados de 22 láminas delgadas con el fin de determinar la preservación de las muestras. Los elementos analizados fueron: C, O, Mg, Al, Si, P, S, Ca, Mn, Fe, Sr, Yb y Lu.

El análisis se llevó a cabo con un equipo JEOL JSM-IT300 (Figura 12) bajo la dirección del Dr. Orlando Hernández Cristóbal, en el Laboratorio de Microscopía de la ENES-Morelia, UNAM.

Parámetros estándar	
Observación por electrones retrodispersados	
Distancia de trabajo	10 mm
Atmósfera	60 Pa
Corriente	30Kv
Aumento	3000X

Tabla 3. Parámetros utilizados en el análisis de EDS

En algunos casos, los parámetros anteriores se modificaron con la finalidad de obtener imágenes con una mayor resolución.



Figura 12. Equipo JEOL JSM-IT300 utilizado para realizar análisis EDS.

6.5 Espectroscopía Plasma–Masa Inductivamente Acoplada con Ablación Láser (LA-ICP-MS)

Se realizó un análisis de LA-ICP-MS con estrategia puntual en las 8 muestras que, de acuerdo con el análisis de EDS, presentaron una mejor preservación para determinar la abundancia de REE.

Este análisis se llevó a cabo en el Laboratorio de Estudios Isotópicos (LEI) del Centro de Geociencias, Campus Juriquilla, Querétaro, bajo la dirección del Dr. Carlos Ortega Obregón. Los equipos utilizados fueron: Espectrómetro de masas cuadrupolar de plasma inductivamente acoplado, marca Thermo, modelo Icap Qc; Espectrómetro de masas de multicolección de plasma inductivamente acoplado, marca Thermo, modelo Neptune Plus y el Sistema integrado de ablación láser de Excimeros, marca ASI, modelo Resolution M050 (Figura 13).

Parámetros utilizados	
Tiempo de exposición	30 seg
Tamaño de cráter	112 μm
Tasa de repetición	5 Hz
Fluencia	4 J/cm ³

Tabla 4. Parámetros utilizados en el análisis de LA-ICP-MS



Figura 13. Equipo de trabajo del Laboratorio de Estudios Isotópicos, Centro de Geociencias.

6.6 Análisis de microfacies

Se llevó a cabo un análisis preliminar de once secciones delgadas de muestras colectadas en zonas aledañas a la localidad de Arroyo La Cruz. Este análisis se realizó en el Taller de Ciencias de la Tierra en la Facultad de Ciencias UNAM, bajo la dirección del Dr. Rafael Villanueva Olea utilizando un microscopio petrográfico modelo Leica DMLSP (Figura 14).

Las muestras se clasificaron de acuerdo con los parámetros de Dunham (1962) modificados por Embry y Klován (1971). Además, se trató de asociar las muestras con un modelo de Facies Estándar (Wilson, 1975) y una microfacies estándar específica utilizando el concepto de Tipos de Microfacies Estándar propuesto por Flügel (1982) y revisado en Flügel y Munnecke (2009).

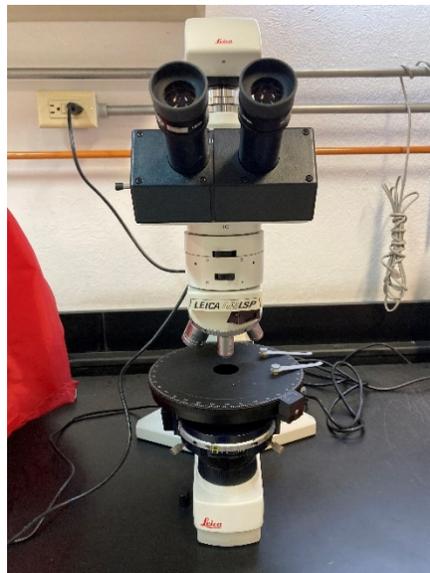


Figura 14. Microscopio petrográfico modelo Leica DMLSP.

7. Resultados

7.1 EDS

Se pueden encontrar varios minerales en las conchas de invertebrados marinos; sin embargo, los más comunes son los carbonatos de calcio como la calcita y la aragonita. En el caso de los rudistas su capa externa está formada por calcita baja en magnesio (LMC) mientras que su capa interna está formada de aragonita, la cual por procesos diagenéticos se transforma en calcita.

Sin tomar en cuenta factores que puedan modificar la composición química de estos minerales, se esperaría encontrar una concentración de Ca 40%, O₂ 48% y C 12% en las conchas de los rudistas por lo cual estas proporciones son el primer criterio a tomar en cuenta al momento de decidir el grado de preservación de las muestras analizadas. Por otro lado, Steuber (1996) menciona que un aumento en las concentraciones de Fe y Mn es un indicador de alteraciones diagenéticas, pero que mientras estas concentraciones se encuentren por debajo de 100 y 10 ppm respectivamente se puede considerar que las conchas presentan un buen estado de conservación.

Otro aspecto a tomar en cuenta al momento de decidir si las muestras presentan una buena preservación es el aporte de terrígenos. De acuerdo con Nothdurft et al. (2004) si el contenido de terrígenos es mayor al 2% puede alterar los patrones de REE+Y.

Tomando en cuenta los parámetros anteriores, la mayoría de las muestras analizadas (Tabla 5) serían descartadas para realizar el análisis de LA-ICP-MS; sin embargo, algunos autores como Parekh et al. (1977) y Schieber (1988) mencionan que las concentraciones de REE no se ven muy afectadas por procesos diagenéticos. Es por este motivo que los parámetros que se tomaron en cuenta para elegir las muestras a las que se les va a realizar el análisis de LA-ICP-MS fueron los siguientes:

- Concentraciones de Ca entre un 35-40%
- Concentraciones de Fe entre 1000-3000 ppm.
- Concentraciones de Si entre un 1-2%

De las muestras analizadas se obtuvieron los siguientes resultados:

- Cinco presentaron concentraciones de Fe por arriba de las 3000 ppm
- Cuatro presentaron concentraciones de Fe mayores a 3000 ppm; además, el contenido de Ca se encontraba por debajo del 35%
- Cuatro presentaron concentraciones de Ca por debajo del 35%
- Ocho cumplieron con los parámetros establecidos por los cual se analizarán mediante LA-ICP-MS

Tabla 5. Resultados del análisis EDS. Las concentraciones se encuentran expresadas en %Wt. Las filas resaltadas en amarillo son las muestras que se eligieron para la realización del LA-ICP-MS.

	Ca	O	C	Si	Mn	Fe	Sr	Mg	S	Al	Yb	Lu	Total
08/273	12.78	30.13	56.58	0.17	0.00	0.06	0.04	0.06	0.02	0.03	0.13	0.00	100
12/466	39.84	44.03	15.12	0.06	0.03	0.08	0.02	0.20	0.00	0.01	0.56	0.05	100
12/641	40.68	44.54	13.77	0.06	0.00	0.06	0.00	0.21	0.01	0.00	0.54	0.11	100
15/594	30.42	45.76	22.51	0.18	0.01	0.35	0.07	0.11	0.02	0.01	0.52	0.04	100
15/595	36.73	46.90	12.64	0.21	0.01	2.66	0.00	0.20	0.00	0.07	0.44	0.14	100
15/611	39.25	45.84	13.74	0.05	0.02	0.16	0.05	0.19	0.01	0.03	0.56	0.09	100
15/614	33.62	47.54	18.00	0.04	0.03	0.08	0.04	0.10	0.00	0.02	0.41	0.11	100
16/144	40.29	45.18	13.49	0.06	0.00	0.06	0.00	0.26	0.03	0.02	0.55	0.06	100
16/146	39.62	46.06	12.68	0.12	0.03	0.12	0.00	0.72	0.05	0.01	0.54	0.04	100
19/264	42.36	43.84	12.14	0.05	0.00	0.40	0.00	0.45	0.02	0.00	0.64	0.11	100
22/176	32.56	47.93	16.71	0.16	0.01	1.40	0.00	0.20	0.01	0.04	0.87	0.12	100
22/177	33.96	46.91	16.94	0.25	0.06	0.32	0.00	0.15	0.01	0.02	1.20	0.18	100
22/178	33.13	48.84	17.47	0.15	0.00	0.14	0.02	0.21	0.01	0.03	0.00	0.00	100
22/179	42.83	40.96	14.19	0.06	0.00	0.10	0.01	0.09	0.00	0.00	1.47	0.26	100
22/180	40.93	42.25	14.14	0.07	0.01	0.32	0.11	0.13	0.02	0.01	0.00	0.00	100
22/181	40.09	43.46	14.09	0.07	0.01	0.46	0.03	0.18	0.00	0.03	1.36	0.21	100
22/183	33.01	47.52	18.05	0.21	0.01	0.12	0.00	0.09	0.00	0.01	0.82	0.11	100
22/187	44.15	40.55	13.05	0.14	0.00	0.26	0.06	0.09	0.00	0.04	1.48	0.17	100
22/188	40.80	42.82	14.61	0.07	0.01	0.61	0.00	0.08	0.00	0.02	0.87	0.10	100
22/189	33.72	48.09	17.53	0.06	0.00	0.41	0.05	0.12	0.01	0.02	0.00	0.00	100
22/190	46.19	38.00	12.49	0.07	0.02	1.26	0.00	0.09	0.02	0.03	1.54	0.29	100
22/191	37.78	45.20	15.31	0.05	0.01	0.24	0.06	0.08	0.01	0.02	1.10	0.14	100

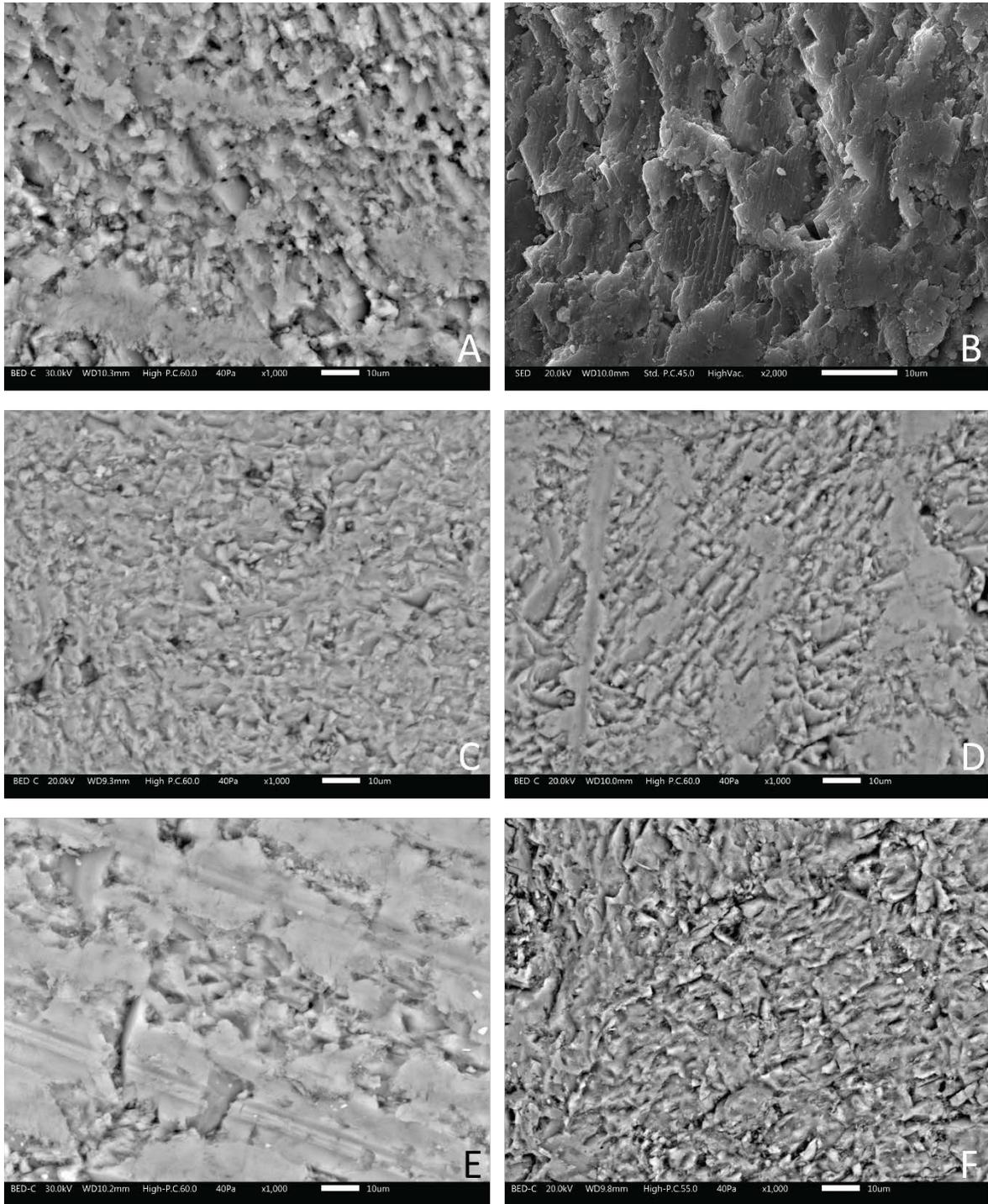


Figura 15. Microfotografías de las muestras A. 12/466. B. 12/641. C. 15/611. D. 15/614. E. 16/144. F. 16/146. Escala gráfica igual a 10µm.

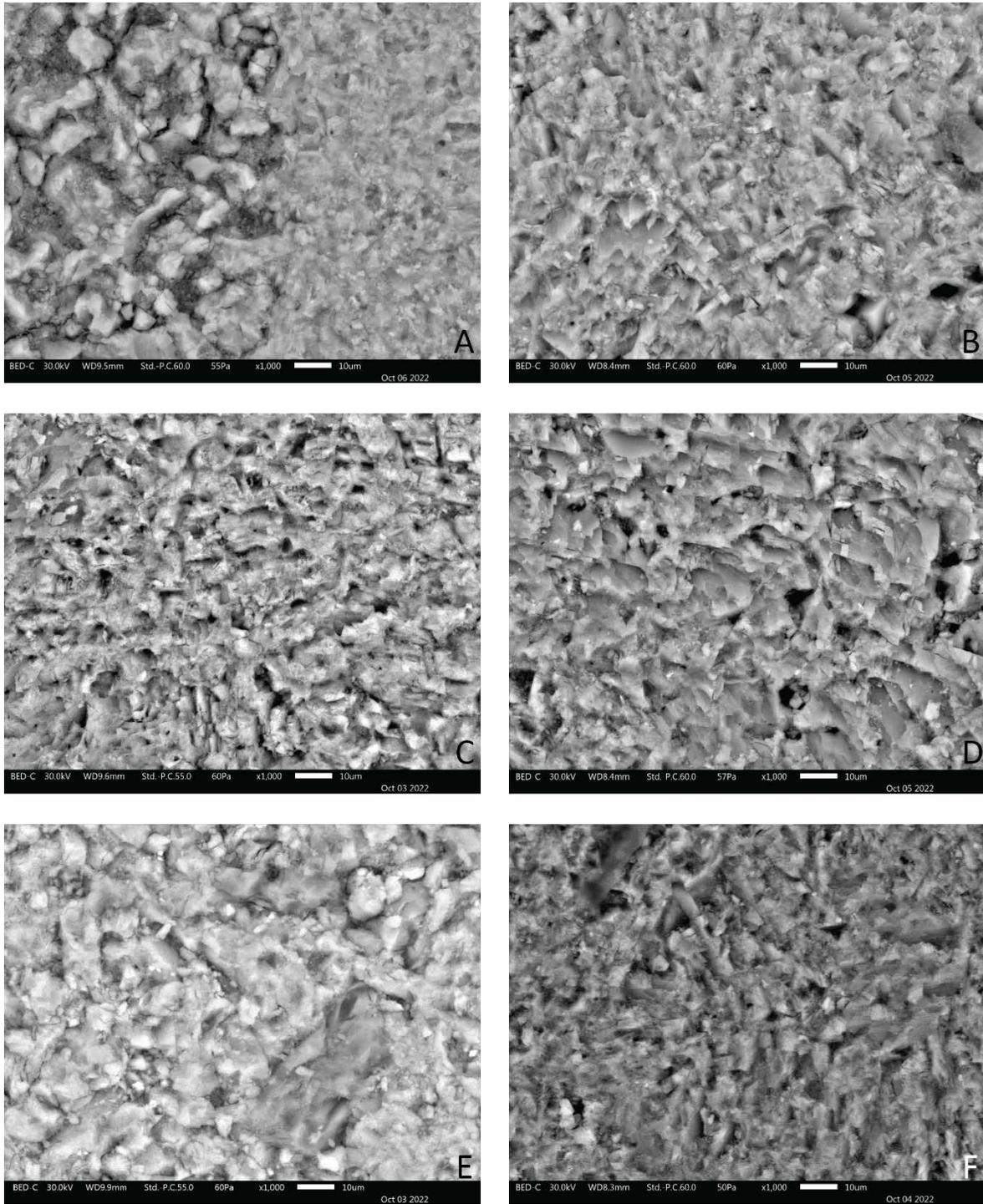


Figura 16. Microfotografías de las muestras A. 22/176. B. 22/177. C. 22/178. D. 22/179. E. 22/180. F. 22/181. Escala gráfica igual a 10µm.

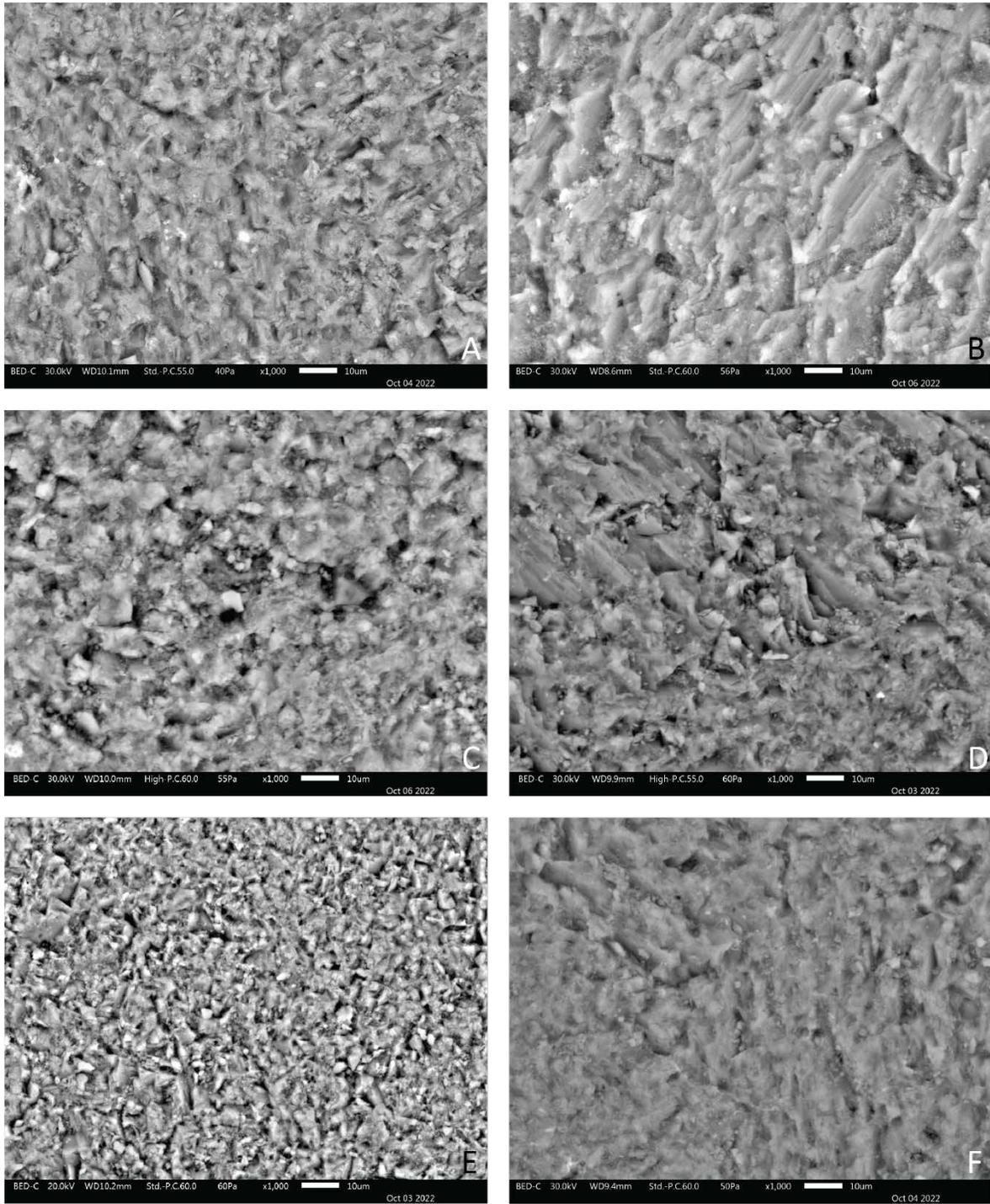


Figura 17. Microfotografías de las muestras A. 22/183. B. 22/187. C. 22/188. D. 22/189. E. 22/190. F. 22/191. Escala gráfica igual a 10µm.

7.2 LA-ICP-MS

7.2.1 Patrones REE+Y

A continuación, se muestran las gráficas (Figura 18) obtenidas de los patrones normalizados de REE+Y. En todas las gráficas con más de un punto analizado habrá un promedio representado por una línea punteada.

Para los puntos analizados en la muestra 12/466 (Figura 18. A) si bien presenta algunos rasgos de agua marina como la anomalía positiva de Y, presenta anomalías de otros elementos que no son representativas el agua de mar, estas son anomalías positivas de Nd, Gd y Tm y anomalías negativas de Dy e Yb; asimismo, estas dos últimas anomalías nos indican un empobrecimiento de las HREE respecto a las MREE.

La muestra 12/641 (Figura 18. B) tiene una anomalía positiva de La e Y además de una leve anomalía negativa de Ce congruente con el agua de mar; sin embargo, hay un enriquecimiento de las MREE en comparación con las LREE y las HREE además de un empobrecimiento de Tb y Dy.

En el patrón del punto 1 de la muestra 15/611 (Figura 18. C) se observan un enriquecimiento de las MREE respecto a las LREE y las HREE además de una ligera anomalía positiva de Y. El patrón del punto 2 muestra más variación debido a que se aprecian diversas anomalías; una anomalía positiva de La, Pr, Eu y Ho, una negativa de Ce, Nd e Y además de un empobrecimiento de las HREE respecto a las MREE. Respecto al promedio es similar al segundo patrón; sin embargo, no se observa la anomalía positiva de Ho.

Los dos patrones de la muestra 16/144 (Figura 15. D) son los que muestran un patrón más similar entre ellos y también son cercanos a la firma del agua marina en cuanto a las anomalías de La, Ce e Y; sin embargo, se observa un empobrecimiento de las HREE respecto a las MREE.

El patrón del punto 1 de la muestra 16/146 (Figura 15. E) es el que tiene una firma más cercana a la de agua marina con las anomalías positivas de La e Y, la anomalía negativa de Ce y el enriquecimiento de las HREE respecto a las LREE y las MREE; sin embargo, se observan dos anomalías positivas de Gd y Er. En el patrón del punto 2 se observa una anomalía negativa de Sm antes de un enriquecimiento de MREE y un posterior aplanamiento en las concentraciones. El promedio de ambos patrones se observa con variaciones muy marcadas respecto al agua de mar debido a que se encuentran anomalías positivas de Nd, Gd, Y y Tm además de una anomalía negativa de Tb y Dy.

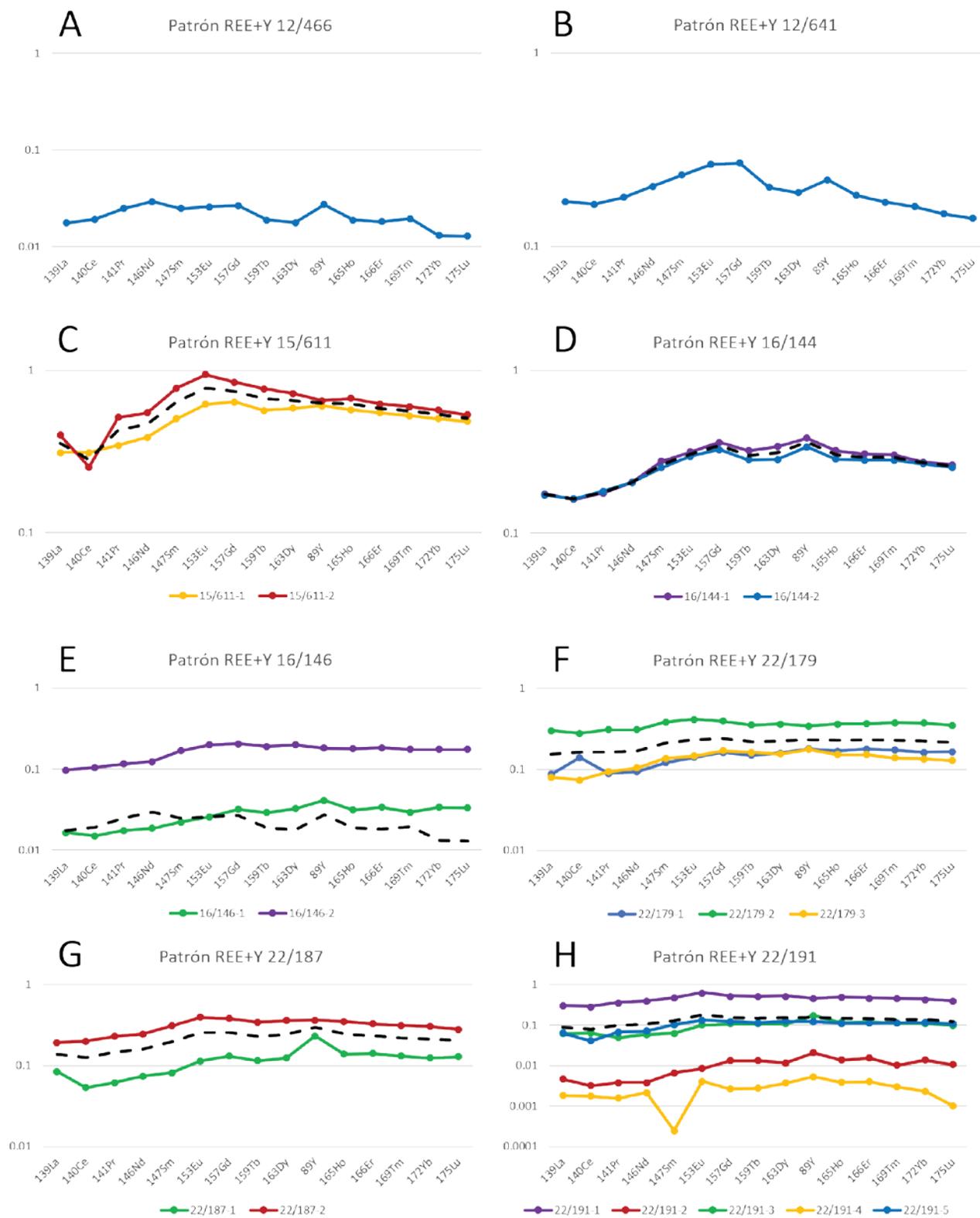
En la muestra 22/179 (Figura 15. F) se observa que los patrones de los puntos 1 y 3 presentan una anomalía positiva de La y una anomalía negativa de Ce caso contrario al patrón del punto 2 donde la anomalía de La es negativa y la de Ce es positiva. Esto da como resultado que el promedio sea aplanado y no se observe anomalía alguna. Por otra parte, en los patrones de los puntos 1 y 3 se muestra una anomalía positiva de Y; sin embargo, en el patrón del punto 3 hay un empobrecimiento de HEE respecto al patrón del punto 1.

El patrón del punto 1 de la muestra 22/187 (Figura 15. G) muestra una firma típica de agua marina con unas anomalías positivas de La e Y, una anomalía negativa de Ce y un enriquecimiento de las HEE respecto a las LREE y MREE. En el patrón del punto 2 de la muestra solo se observa un ligero enriquecimiento de las MREE. En el promedio se pueden advertir de manera sutil las anomalías típicas del agua marina.

Finalmente, la muestra 22/191 (Figura 15. H) muestra una gran variedad de los datos obtenidos en los diferentes puntos analizados. En patrón del punto 1 se aprecia una ligera anomalía positiva de La

y Eu y una anomalía negativa de Ce. En patrón del punto 2 al igual que en el primero se observa una ligera anomalía positiva de La y Eu además de una anomalía positiva de Eu y un comportamiento incongruente de las HREE. El patrón del punto 3 muestra una anomalía negativa de La y positiva de Ce e Y. En patrón del punto 4 es notable una anomalía negativa de Sm y anomalías positivas de Nd y Eu además de un empobrecimiento de las HREE. Finalmente, en el patrón del punto 5 se ve una anomalía positiva de La, una anomalía negativa de Ce, un enriquecimiento de MREE y un aplanamiento de las HREE respecto a las MREE. En el promedio se logra observar la anomalía negativa de Ce y la anomalía positiva de Eu.

Figura 18. Patrones REE+Y de las muestras analizadas.



7.2.2 Enriquecimiento de las REE

Las relaciones Pr_{SN}/Yb_{SN} , y Nd_{SN}/Yb_{SN} se utilizan para evaluar el enriquecimiento de HREE respecto a las LREE, mientras que la relación Dy_{SN}/Yb_{SN} sirve para determinar el enriquecimiento de las HREE respecto a las MREE.

De acuerdo con los valores observados en la Tabla 4 y en las gráficas de los patrones REE+Y se observa un enriquecimiento de las HREE respecto a las LREE en todas las muestras salvo en las muestras 12/466 y 12/641; además, no se observa que exista una correlación entre el Pr_{SN}/Yb_{SN} , y la ΣREE ($r^2= 0.01625$) ni entre el Nd_{SN}/Yb_{SN} y la ΣREE ($r^2= 0.00201$).

Por otra parte, si bien no se observa una correlación entre el Dy_{SN}/Yb_{SN} y la ΣREE ($r^2= 0.00868$) el enriquecimiento de las HREE respecto a las MREE no es tan claro, debido a que en las muestras 12/466 y 12/641 y en algunos puntos de las otras muestras no existe dicho enriquecimiento, mientras que en los puntos donde hay enriquecimiento, este no es muy perceptible.

Tabla 6. Valores del enriquecimiento de las REE

		Pr_{SN}/Yb_{SN}	Nd_{SN}/Yb_{SN}	Dy_{SN}/Yb_{SN}
12/466	1	1.88931	2.23435	1.35005
12/641	1	1.21804	1.38181	1.28608
15/611	1	0.68441	0.76569	1.24629
	2	0.90258	0.96166	1.06510
16/144	1	0.64451	0.74884	0.96767
	2	0.67780	0.76677	1.13599
16/146	1	0.51675	0.55147	1.15939
	2	0.66239	0.70446	1.26615
22/179	1	0.54817	0.57921	0.98479
	2	0.82507	0.83136	0.96696
	3	0.69096	0.77590	1.14632
22/187	1	0.49378	0.59966	1.00234
	2	0.75811	0.80755	1.19122
22/191	1	0.83460	0.90158	1.20096
	2	0.27515	0.27870	0.84686
	3	0.44875	0.53412	0.98462
	4	0.68026	0.93415	1.60023
	5	0.57576	0.61243	1.07347

7.2.3 Correlación Y/Ho vs REE

Los valores de la correlación Y/Ho vs. REE son indicativos del ambiente en donde vivieron los rudistas analizados. Si los valores se encuentran en un rango entre 40-80 son indicadores de condiciones predominantemente marinas; valores entre 33-39 indican una posible influencia detrítica y valores <33 indican que probablemente hubo un aporte de agua metórica (Tabla 7).

		Y/Ho
12/466	1	39.33784
12/641	1	32.73508
15/611	1	28.89491
	2	26.36843
16/144	1	32.48603
	2	32.24608
16/146	1	35.67085
	2	27.88099
22/179	1	29.14964
	2	25.77125
	3	31.64658
22/187	1	45.73816
	2	28.20088
22/191	1	25.64116
	2	40.88552
	3	40.17438
	4	37.35092
	5	30.44426

Tabla 7. Valores de las relaciones Y/Ho

Los puntos 22/187-1, 22/191-2 y 22/191-3 presentan una firma de condiciones marinas, en la muestra 12/466 y los puntos 16/146-1 y 22/191-4 se observa una posible influencia de terrígenos y finalmente en la muestra 12/641 y el resto de los puntos se aprecia un posible aporte de agua meteórica.

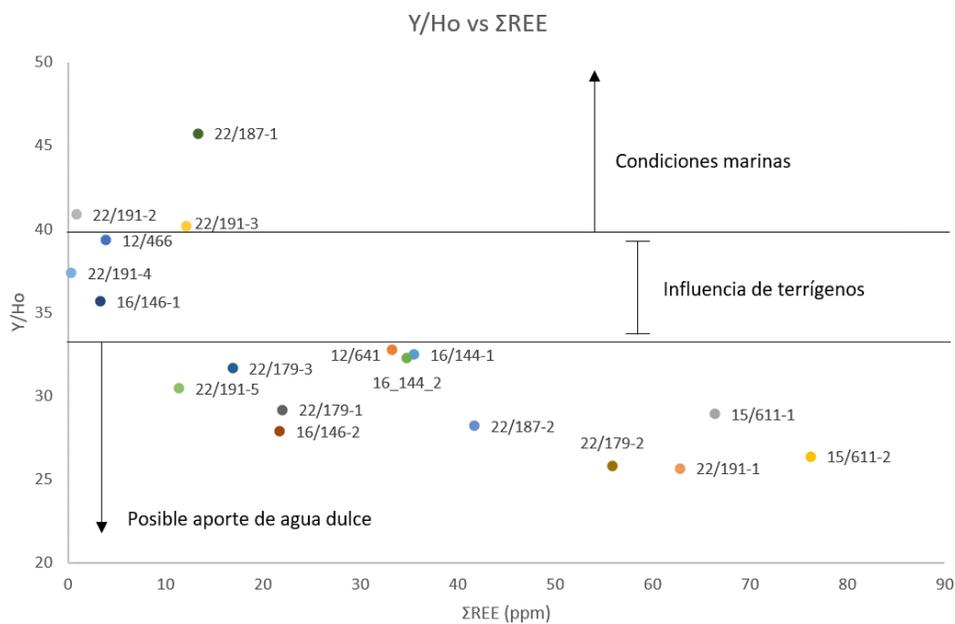


Figura 19. Correlación de los valores Y/Ho vs ΣREE.

7.2.4 Correlaciones Ce/Ce* vs Pr/Pr*

En la Tabla 8 se muestran los valores de las anomalías de La/La*, Pr/Pr*, Eu/Eu* y Gd/Gd*. En el caso de las anomalías de Ce/Ce* se siguieron las ecuaciones propuestas por Bau y Dulski (1996) y de Lawrence et al. (2006) debido a que el La tiene un comportamiento errático que puede interferir con la anomalía de Ce.

Excepto en dos puntos, se observa una anomalía positiva de La (0.08-1.45); además, se presenta una anomalía positiva de Eu en todos los puntos (1.05-1.21) y una anomalía positiva de Gd (0.98-1.18) está presente en todos salvo un punto.

Tabla 8. Valores de las anomalías de REE

		La/La*	Ce/Ce* Bau y Dulski, 1996	Ce/Ce* Lawrence et al., 2006	Pr/Pr*	Eu/Eu*	Gd/Gd*
12/466	1	1.11661	0.90664	0.91609	1.02184	1.13072	1.18575
12/641	1	1.29566	0.94482	1.04359	0.97354	1.19062	1.15533
15/611	1	1.18207	0.94992	1.01029	0.98921	1.17836	1.07917
	2	0.89180	0.55529	0.52509	1.28346	1.21594	0.98811
16/144	1	1.45900	0.92077	1.06269	0.96316	1.08563	1.13568
	2	1.28313	0.92650	1.01996	0.98383	1.13320	1.12827
16/146	1	1.08915	0.88209	0.91443	1.03947	1.05014	1.16821
	2	0.95441	0.16694	0.96171	1.01637	1.13181	1.05176

Continuación Tabla 8.

22/179	1	1.09576	1.59039	1.65665	0.76205	1.08430	1.11123
	2	0.98795	0.91419	0.90868	1.04743	1.10725	1.03494
	3	1.13174	0.85384	0.88857	1.04480	1.00455	1.10217
22/187	1	2.40985	0.73418	1.05941	0.95841	1.23635	1.14058
	2	0.96269	0.94698	0.92659	1.03354	1.23497	1.02661
22/191	1	0.99673	0.85510	0.84834	1.07207	1.29315	0.90650
	2	1.27134	0.75701	0.85823	1.07515	0.95913	1.23314
	3	2.02931	1.15346	1.54946	0.80255	1.28888	1.04598
	4	4.52892	1.02954	1.51860	0.80675	3.76222	0.77936
	5	0.84566	0.62342	0.647680	1.19575	1.24951	0.99532

Para interpretar correctamente las anomalías de Ce/Ce^* , es necesario graficar los valores de Ce/Ce^* vs Pr/Pr^* (Figuras 20 y 21). La Figura 20 muestra las relaciones obtenidas utilizando la ecuación de Bau y Dulski (1996) en donde 10 puntos se encuentran en el cuadrante inferior derecho que representa una anomalía positiva de La y una anomalía negativa de Ce; el resto de los datos se distribuyen en los cuadrantes izquierdos.

La Figura 21 muestra las relaciones siguiendo la ecuación de Lawrence et al. (2006) y se observa una distribución más homogénea de los puntos, donde al igual que con Bau y Dulski (1996) 10 puntos se encuentran en el cuadrante inferior derecho indicativo de una anomalía positiva de La y una anomalía negativa de Ce, mientras que los nueve puntos restantes caen en el cuadrante superior izquierdo que representa una anomalía negativa de La y una anomalía positiva de Ce.

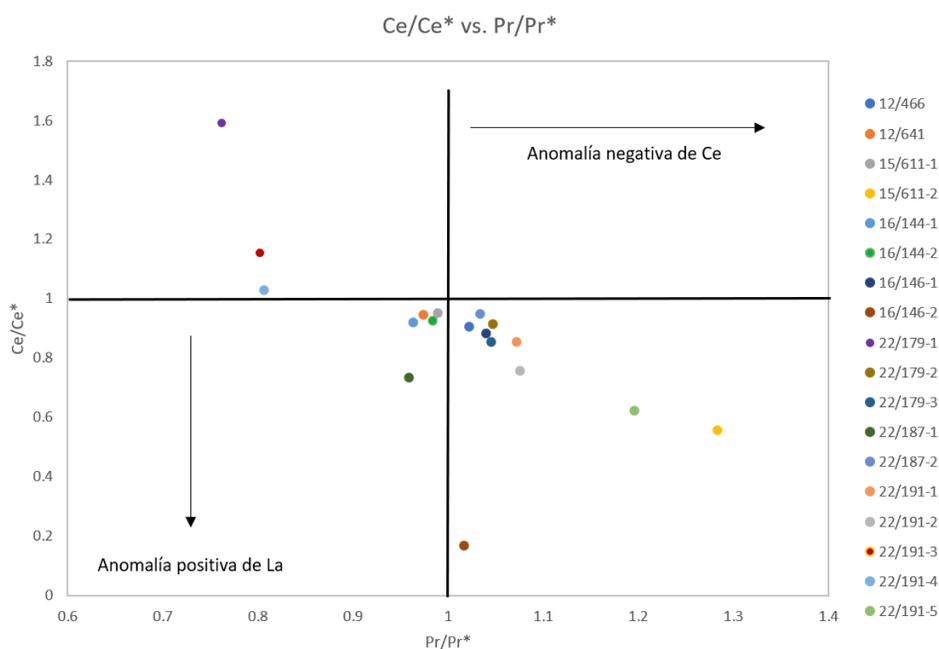


Figura 20. Relación de las anomalías de Ce/Ce^* vs Pr/Pr^* siguiendo la ecuación propuesta por Bau y Dulski (1996).

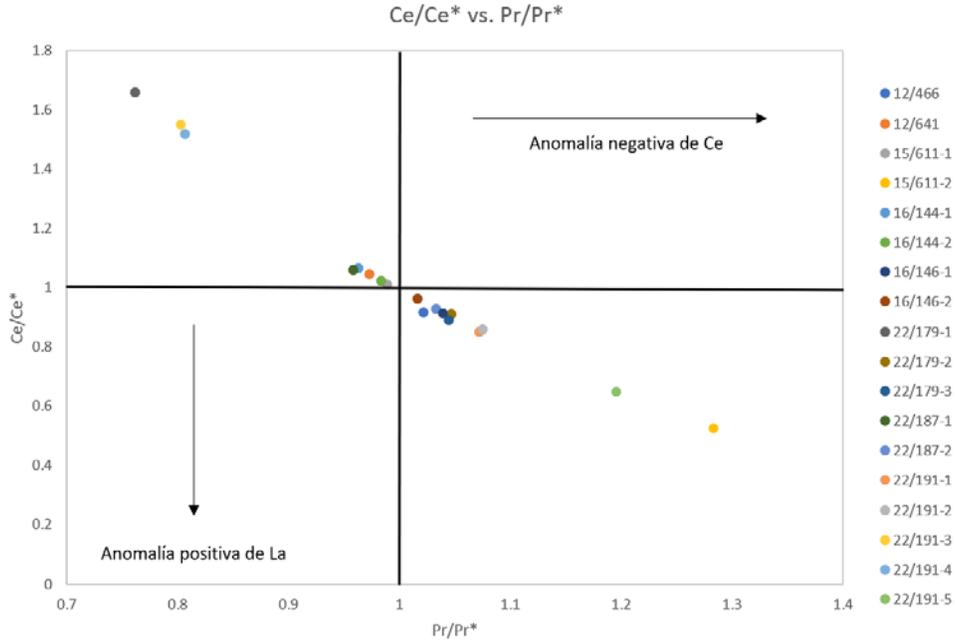


Figura 21. Relación de las anomalías de Ce/Ce* vs Pr/Pr* siguiendo la ecuación propuesta Lawrence et al. (2006).

7.3 Microfacies

Los ejemplares para el estudio de microfacies se colectaron en el área de Lindi-Yuelle (Figura 22) que corresponde a la parte media de la columna general del área como se indica en la figura 9.

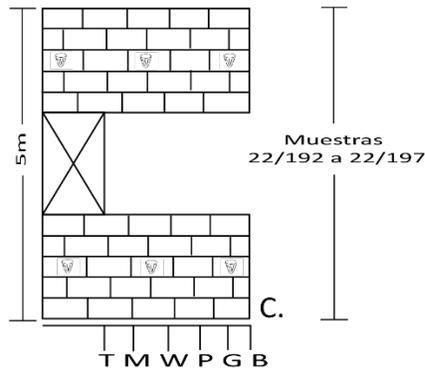


Figura 22. Sitio de recolección de los ejemplares utilizados en microfacies.

De acuerdo con los parámetros propuestos por Dunham (1962) y modificados por Embry y Klovan (1971), de las 11 secciones analizadas tres láminas presentan microfacies tipo wackestone, en dos se observa una microfacies tipo wackestone-packstone y en las láminas restantes las microfacies son tipo packstone. En promedio, la relación entre aloquímicos y ortoquímicos (A/O) en las secciones 22/196, 22/193a y 22/197a es A/O=20/30 que representa una textura lodo-soportada, en las láminas 22/197b y 22/197c la relación es A/O= 35/65 tendiendo más a una textura lodo soportada, pero con una mayor presencia de granos; finalmente, en las láminas 22/192a, 22/192b, 22/193b, 22/195,

33/194a y 22/194b en promedio la proporción es de A/O= 70/30 correspondiente a una textura grano soportada.

Todas las secciones analizadas (Figura 23) presentan un cierto grado de diagénesis; sin embargo, fue posible observar cortoides, pellets, gasterópodos, briozoarios, corales y fragmentos de rudistas (en algunas láminas los canales paliales pueden ser utilizados como estructuras geopetales). Adicionalmente, la mayoría de las láminas presentan algas verdes y algas rojas. Otro aspecto a resaltar es que en las láminas 22/194a y 22/194b se encontraron foraminíferos seriados, biseriados y miliólidos.

De acuerdo con los granos presentes, las láminas analizadas podrían ubicarse de acuerdo al modelo de Zonas de Facies Estándar (Standard Facies Zones, FZ) propuesto por Wilson (1975) de la FZ 5 al 7 (que se encuentran dentro del arrecife; Figura 22); además, de acuerdo con el Tipo de Microfacies Estándar (SMF por sus siglas en inglés) propuesto por Flügel (1982), las secciones analizadas podrían asignarse de las SMF 5 a 7 que se caracterizan por presentar granos de organismos arrecifales.

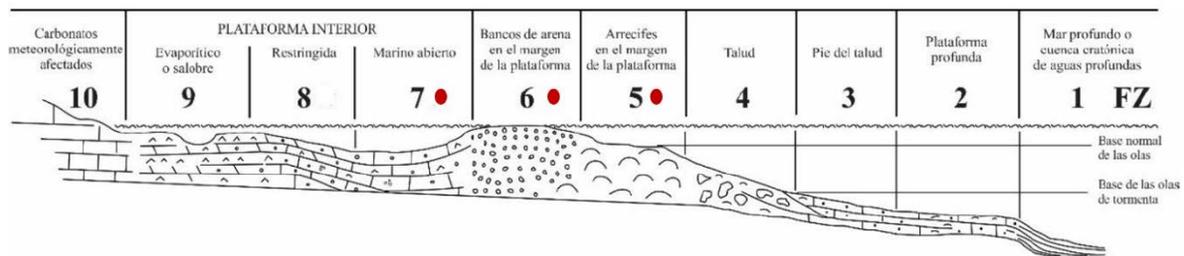


Figura 23. Modelo de Facies Estándar (Tomado y Modificado de Flügel y Munnecke, 2009). Los puntos rojos representan la posible posición de las microfacies observadas.

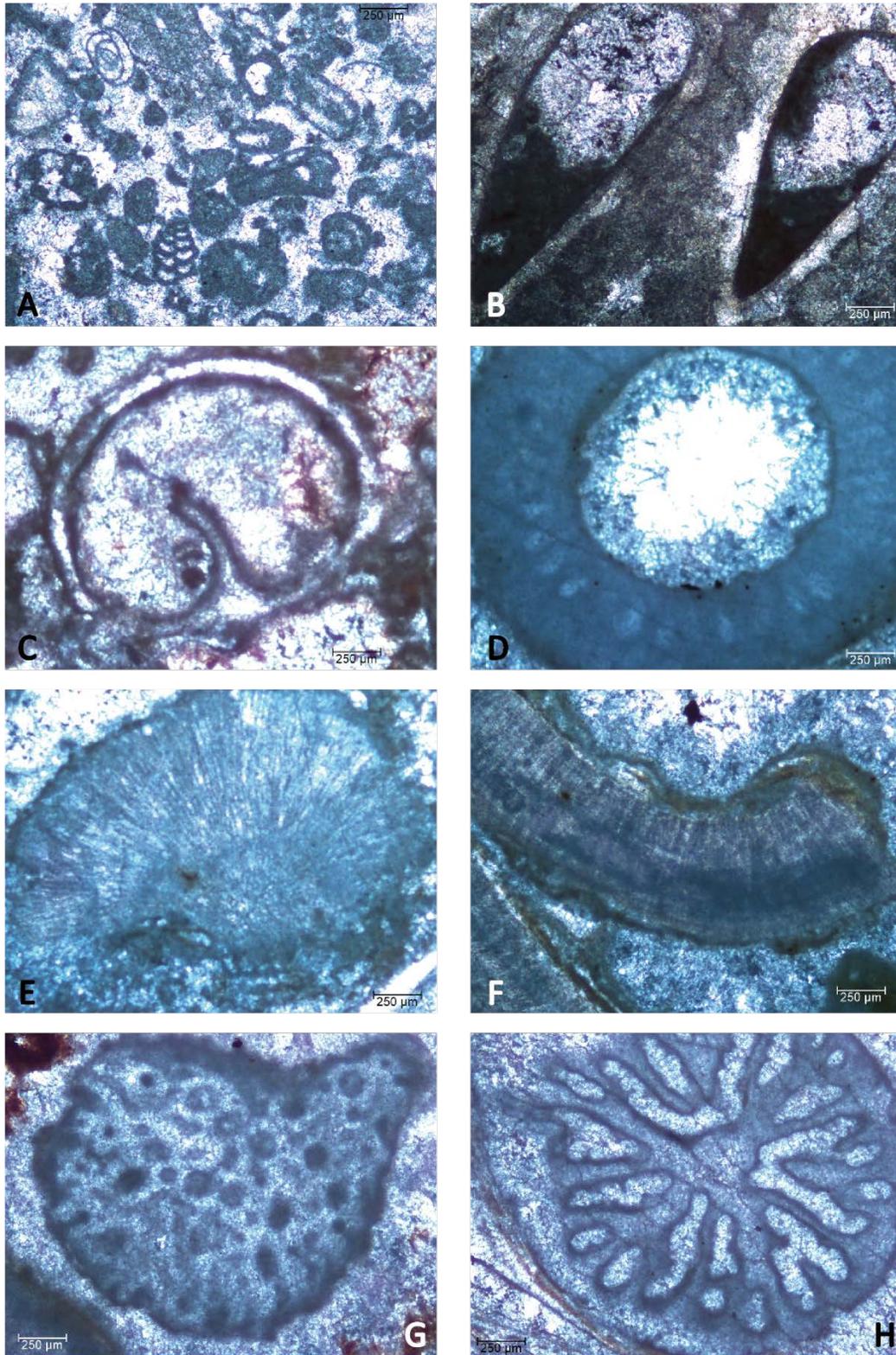


Figura 24. Granos esqueléticos representativos de las microfácies analizadas. A. Foraminíferos biseriados y miliólidos. B. Estructuras geopetales en los canales paliales. C. Gasterópodo. D. Dasycladacea. E. Alga Verde F. Alga roja. G. Briozoario. H. Coral.

8. Discusión

8.1 Preservación de la concha

Debido a que la capa externa de los rudistas es de calcita baja en magnesio, resulta de gran utilidad para realizar estudios paleoclimáticos y paleoecológicos (Steuber, 1995); sin embargo, al momento de realizar estudios geoquímicos es de suma importancia tener en cuentas las concentraciones del Mg, Fe, Mg y Sr debido a que indican la presencia de procesos diagenéticos (Steuber, 1999).

Es importante mencionar que la capa externa de calcita baja en magnesio de los caprínidos es muy delgada, motivo por el cual rara vez se encuentra preservada (Pons, J.M., noviembre 2022, com. pers.); es por este motivo que se asume que los puntos analizados mediante EDS corresponden a la capa interna de aragonita. Así mismo, Al-Aasm y Verzier (1986) mencionan que la concha de los caprínidos tiene una alta porosidad lo cual los hace más susceptibles a presentar diagénesis, por lo que es necesario observar particularmente las concentraciones de Sr y Mn. Si las concentraciones de Sr y Mg disminuyen mientras que las de Fe y Mn aumentan es señal de que las muestras sufrieron diagénesis (Steuber, 1999).

Debido a lo que se menciona en el párrafo anterior, Al-Aasm y Verzier (1986) y Steuber (1995) proponen que concentraciones entre 1100-1400 ppm Mg, 1200-1300 ppm Sr, 7-14 ppm Mn y concentraciones entre 10-100 ppm de Fe (Steuber, 1996) corresponden a muestras con un bajo grado de diagénesis.

Las muestras elegidas para los análisis de LA-ICP-MS presentan concentraciones de Mg, Sr y Mn dentro de los rangos propuestos por Al-Aasm y Verzier (1986) y Steuber (1995); sin embargo, presentan concentraciones de Fe más elevadas. A pesar de esto Parekh et al. (1977), Schieber (1988) y Li y Jones (2004) establecen que las REE soportan procesos metamórficos y diagenéticos de bajo grado, por lo cual es posible obtener patrones interpretables de REE+Y.

8.2 Contaminación de las muestras

La principal fuente de contaminación de los carbonatos es la aportación de terrígenos, particularmente lutita. Nothdurft et al. (2004) mencionan que aportes tan pequeños como 1-2% de lutita podrían modificar los patrones REE+Y ocasionando una disminución en las anomalías de La y Ce, así como disminuir el grado de agotamiento de las LREE respecto a las HREE. Las concentraciones de Al de las muestras 15/611, 22/187 y 22/191 obtenidas mediante EDS se encuentran por encima de las 100 ppm, mencionadas por Nothdurft et al. (2004) como el límite de una muestra libre de terrígenos; sin embargo, las concentraciones obtenidas mediante La-ICP-MS muestran que con excepción de los puntos 15/611-2, 22/187-2, 22/191-1 y 22/191-3 las concentraciones de aluminio se encuentran por debajo de las 100 ppm.

Otra fuente de contaminación que se debe tomar en cuenta son los óxidos de Fe debido a que presentan una gran afinidad por las REE+Y y por lo tanto las incorporan de manera desproporcionada (Bau et al., 1996). De acuerdo con Veizer (1983, tabla 1), algunas muestras de carbonato de calcio llegan a presentar concentraciones promedio de Fe de hasta 3800 ppm. Los promedios analizados a partir de EDS muestran concentraciones por debajo de este límite y el análisis por La-ICP-MS concuerdan con los resultados del EDS por lo cual se descarta un posible aporte de óxidos de Fe.

La última fuente de contaminación de carbonatos mencionada por Nothdurft et al. (2004) son los fosfatos que al igual que los óxidos de Fe presentan una gran afinidad por las REE+Y y son propensos

a sufrir alteraciones diagenéticas; además, de que ocasionan un empobrecimiento de las MREE (German y Elderfield, 1990; Reynard y Grandjean, 1999). El límite para considerar que las muestras no presentan contaminación es de 23 ppm de P (Nothdurft et al., 2004). Las concentraciones de P en las muestras analizadas se encuentran por encima del límite; sin embargo, no existe una correlación entre el total de REE y el P ($r=0.00963$) por lo cual, descartar un aporte de fosfatos de las muestras es plausible.

Debido a los puntos discutidos anteriormente, se puede concluir que el aplanamiento de los patrones REE+Y y el poco enriquecimiento de las HREE respecto a las MREE en algunos de los puntos, así como las anomalías que se encuentran en algunos patrones analizados son generados por un posible aporte de terrígenos, en particular lutita, debido a que esta forma parte de la corteza continental y puede llegar a las aguas oceánicas a través de la erosión en zonas de transición (Madhavaraju y González-León, 2012) y el transporte de sedimentos suspendidos a través de los ríos (Goldstein y Jacobsen, 1988); sin embargo, los patrones obtenidos todavía son interpretables y de manera general coinciden con una firma típica de agua marina (Figura 25).

8.3 Relaciones Y/Ho

El conocimiento acerca del comportamiento de las anomalías de Y no es del todo claro debido a que en los primeros estudios acerca de las REE, el Y no se consideraba parte de ellas (Tostevin et al., 2016). El hecho de que la mayoría de las muestras analizadas presenten valores de Y/Ho <33 deben ser tratados con cautela debido al aporte de terrígenos que se presenta y a la baja correlación entre el Y/Ho y la Σ REE ($r=0.54093713$); asimismo, existen otros factores como la salinidad, la solubilidad de minerales de fosfatos, el intemperismo y procesos biológicos (Liu y Byrne, 1997; Hill et al., 2000) que pueden afectar la relación Y/Ho.

Sin embargo, es necesario analizar otros escenarios que podrían explicar los valores obtenidos para la relación Y/Ho. Se ha propuesto que, al igual que los corales y algunos bivalvos modernos, los rudistas pudieron presentar una simbiosis con zooxantelas (Ortega-Hernández, 2011) por lo cual habría que determinar si la fotosíntesis realizada por estas algas o la productividad del medio tienen alguna implicación en la relación Y/Ho de los organismos modernos y que esta pudiera ser correlacionada con los valores obtenidos para los rudistas.

Otro aspecto a tomar en cuenta, es que los rudistas se adaptaron a ambientes muy diversos (Skelton, 1979, 1985; Wilson, 1975; Ortega-Hernández, 2011) que iban desde ambientes de baja energía hasta ambientes de energía moderada, con circulación restringida y cambios en la salinidad. En este sentido, Wilson (1975) menciona que existe evidencia sedimentológica de que el grupo de los caprínidos se adaptó de mejor manera a diversas condiciones ambientales como por ejemplo una circulación restringida, salinidad y temperatura variables y aporte de agua meteórica, por lo cual es posible que la señal de aporte de agua meteórica refleje el ambiente donde se desarrollaron estos rudistas y no sea un reflejo del aporte de terrígenos. Sin embargo, de acuerdo con Hoyle et al. (1984), Goldstein y Jacobsen (1988), y Elderfield et al. (1990) en ambientes de aguas salobres como los estuarios, se observa una remoción a gran escala de las REE; además de la anomalía negativa de Ce que se desarrolla no es tan marcada. Adicionalmente, Arienzo et al. (2022) mencionan que la concentración de REE en estuarios está regida por varios factores como el pH, salinidad, potencial redox, materia orgánica disuelta, entre otros que habría que analizar para determinar que se trata de un ambiente de aguas salobres. Si bien no es posible determinar todos los factores mencionados anteriormente, la mayoría de los patrones REE+Y obtenidos presentan anomalías negativas de Ce no tan acentuadas como en un ambiente completamente marino (Figura 25) lo cual puede atribuirse a un aporte de agua

meteórica, ya que no existe mayor cantidad de evidencia geoquímica, así como tampoco evidencia alguna de carácter sedimentológico o paleontológico que sustente un ambiente salobre.

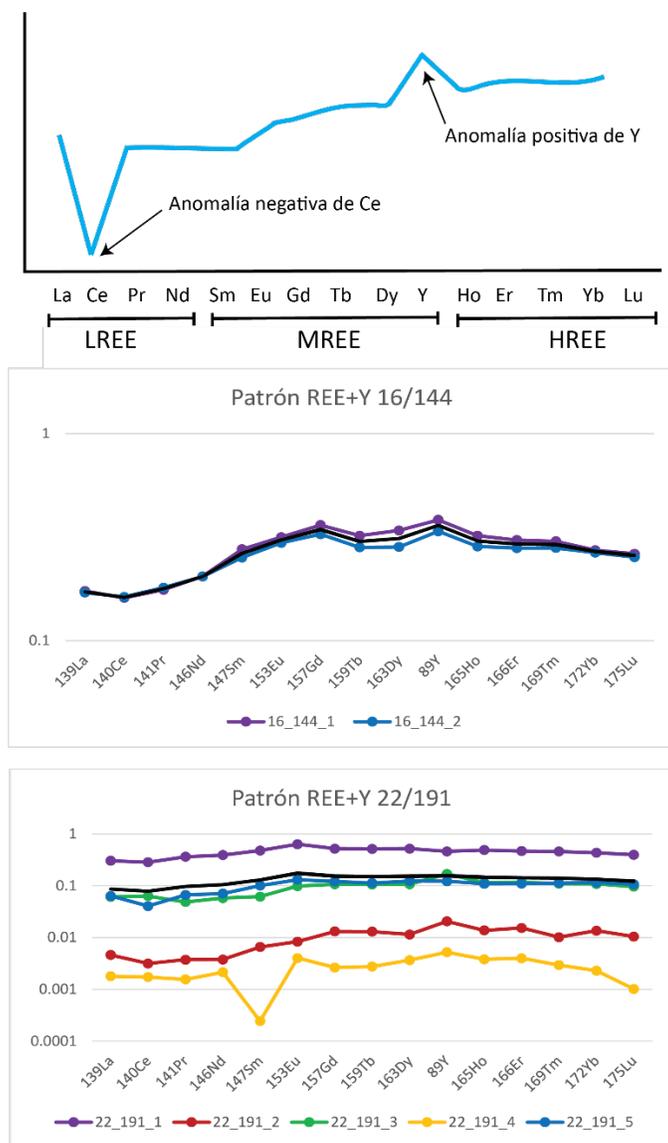


Figura 25. Comparativo entre un patrón REE+Y no contaminado (Modificado de Tostevin et al., 2016) y algunos de los patrones obtenidos mediante LA-ICP-MS.

8.4 Anomalías de Ce y La

La anomalía negativa de Ce se debe a la oxidación de Ce^{+3} en Ce^{+4} , siendo este último menos soluble en agua. Los valores de Ce/Ce^* varían ligeramente dependiendo de la ecuación utilizada para obtenerlos; utilizando la ecuación de Bau y Dulski (1996) se obtienen valores entre 0.055-1.59 mientras que usando la propuesta por Lawrence et al. (2006) los valores se encuentran entre 0.52-1.65; sin embargo, al realizar los gráficos de discriminación Ce/Ce^* versus Pr/Pr^* la distribución de los puntos cambia ligeramente.

En ambos gráficos se observa que diez puntos se encuentran del lado derecho de la gráfica que coincide con una anomalía negativa de Ce correspondiente a condiciones óxicas, mientras que 8 puntos se encuentran del lado izquierdo que representa una anomalía positiva de Ce y por tanto lo condiciones reductoras; sin embargo, en la gráfica de Bau y Dulski (1996) los puntos se encuentran más cerca del límite negativo-positivo de la anomalía lo que podría indicar eventos intermitentes de anoxia (Reygadas-Langarica, 2020) (Figura 26). En este tenor, Webb y Kamber (2000) mencionan que las concentraciones de Ce varían mucho en aguas someras; sin embargo, y a pesar de que algunos puntos indican condiciones reductoras, la presencia de rudistas y otros organismos como foraminíferos, algas verdes, algas rojas y gasterópodos refieren a un ambiente oxigenado por lo cual el hecho de que se presente una anomalía positiva de Ce puede explicarse a partir la presencia de detritos o procesos diagenéticos (Madhavaraju y González-León, 2012), lo cual coincide con lo discutido en el apartado 8.2. También es importante tomar en cuenta que de acuerdo a lo reportado por Nozaki et al. (2000) la anomalía negativa de Ce va aumentando conforme lo hace la salinidad por lo cual, al no presentarse anomalías tan marcadas podría ser indicativo de un aporte de agua meteórica que modifique temporalmente la salinidad.

Por otro lado, los valores de $Ce/Ce^* > 1$ son indicativos de una anomalía negativa de La (Bau y Dulski, 1996) lo cual se ve reflejado en el gráfico de discriminación de Lawrence et al. (2006); además, esta anomalía está relacionada a la aportación de terrígenos como lo mencionan Madhavaraju y González-León (2012).

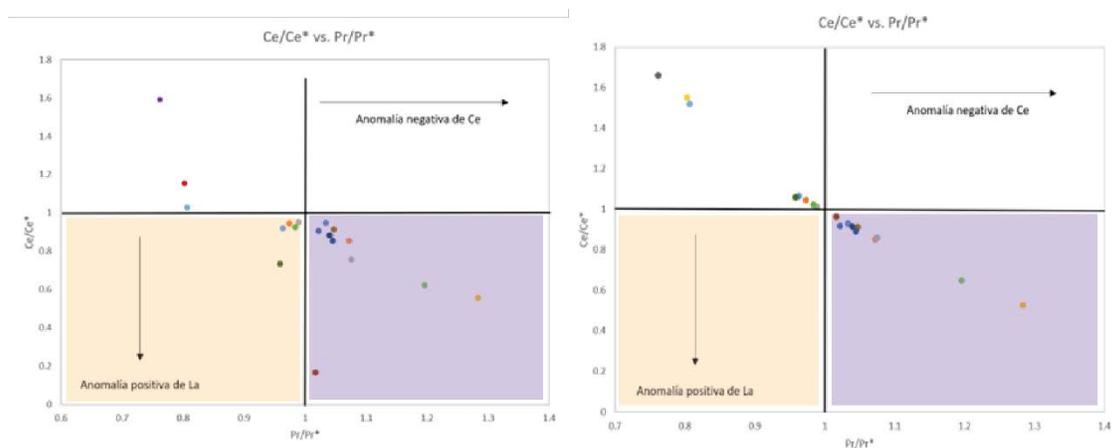


Figura 26. Comparativo entre los datos obtenidos siguiendo la fórmula de Bau y Dulski (derecha) y los obtenidos siguiendo la fórmula de Lawrence et al. En naranja se resalta un ambiente reductor y en morado un ambiente óxico.

8.5 Anomalías de Eu y Gd

Las anomalías positivas de Eu pueden ser causadas por diagénesis, aporte hidrotermal (Elderfield et al., 1988), aporte eólico (Murray et al., 1991) y disolución de plagioclasas (Kásper-Zubillaga, 2010; Reygadas-Langarica, 2020).

La diagénesis no influye en la distribución de las REE en los carbonatos; sin embargo, puede aplanar los patrones REE+Y dando origen a las anomalías de Eu (Schieber, 1988). Madhavaraju y Lee (2009) proponen analizar la relación entre las anomalías de Eu^*/Eu^* y Ce/Ce^* para determinar si las anomalías positivas de Eu se deben a la diagénesis. Los puntos estudiados no presentan una correlación significativa con las anomalías de Ce/Ce^* $r= 0.01663$ de acuerdo con Bau y Dulski, (1996) y $r=0.18025$, de acuerdo a Lawrence et al. (2006) por lo que se descarta la diagénesis como la causa de las anomalías de Eu.

El aporte hidrotermal tanto primario como secundario queda descartado debido a que el aporte primario se presenta en el océano profundo mientras que los rudistas habitaron aguas someras, y el aporte secundario se da por la formación de yacimientos minerales que no se han observado en el área de estudio. Sin embargo, debido a que los rudistas se desarrollaron en ambientes someros, no podría descartarse el aporte eólico como la causa de las anomalías positivas de Eu y habría que analizar las correlaciones entre Eu/Eu^* vs. K/Al y Eu/Eu^* vs. Na/Al (Madhavaraju y Lee, 2009). Por su parte, Deng et al. (2017) mencionan que un aporte eólico de terrígenos se da principalmente en aguas someras y que podría afectar el comportamiento de las REE ocasionando que la pendiente de los patrones de REE+Y disminuya y que aumente la concentración de Eu, que es lo que se observa en los resultados obtenidos.

Kásper-Zubillaga et al. (2010) proponen dos escenarios para las anomalías positivas de Eu. El primero es que sucede en ambientes reductores con anomalías positivas de Ce. El segundo escenario es la disolución de plagioclasas debido al aporte de agua dulce. Para ambos casos, se cuenta con datos que los apoyan; en las relaciones Ce/Ce^* vs Pr/Pr^* se observan algunos puntos con anomalías positivas de Ce; además, en la relación Y/Ho se muestran valores que indican el posible aporte de terrígenos y de agua metéorica al medio. En virtud de que se observan características mencionadas tanto por Kásper-Zubillaga et al. (2010) así como por Deng et al. (2017) para explicar la anomalía positiva de Eu, es necesario analizar más muestras de rudistas de la zona; sin embargo, el aporte eólico de terrígenos pudiese ser la razón más viable de las anomalías positivas de Eu obtenidas.

Por otro lado, las anomalías positivas de Gd son comunes en los patrones REE+Y con una señal típica de agua marina (Tostevin et al., 2016; Schier et al., 2018); sin embargo, su uso como proxy paleoambiental ha sido ampliamente discutido debido a que autores como Kulaksiz y Bau (2011) y Kim et al. (2020) así como también Arenzio et al. (2022), mencionan que estas anomalías están relacionadas con la actividad antropogénica. Sin embargo, debido a la antigüedad de las muestras es posible descartar este tipo de contaminación.

8.6 Microfacies

De acuerdo con Wilson (1975), los caprínidos fueron rudistas que se pudieron desarrollar tanto en la parte anterior y posterior de los arrecifes, así como en la zona propia del arrecife; además, menciona que este grupo de rudistas era más tolerante que otros debido a que podían soportar condiciones de circulación restringida y una salinidad variable.

Wilson (1975) definió la FZ 5 como una facies compuesta principalmente de fragmentos de organismos arrecifales con la presencia de estructuras geopetales, lo cual concuerda con lo observado en la mayoría de las láminas delgadas. Sin embargo, la presencia de gasterópodos y pellets también es coincidente con la FZ 6 que de acuerdo con Flügel (1982) representa un ambiente de mayor energía -a comparación de la FZ 5, en donde se da la formación de bancos de arena- y con la FZ 7 que representa la zona posterior del arrecife donde la energía no es tan alta. No obstante, debido al número de muestras analizadas y que no existen criterios sedimentológicos que permitan constatar tanto horizontal como verticalmente algún cambio o variación significativa de facies, no es posible asignar las muestras a una zona particular del arrecife.

Finalmente, los granos esqueléticos presentes en las láminas analizadas también indican ciertas condiciones paleoambientales. De acuerdo a la clasificación de Plumley et al. (1962) que ayuda a determinar la energía presente en el ambiente, las láminas se encuentran en la categoría I-3 que representan un ambiente de energía moderada con abundantes granos, pero con una baja diversidad; además, de que al no estar redondeados o rotos revela que no hubo transporte de los mismos.

Otras características paleoambientales interpretables de acuerdo con Flügel y Munnecke (2009) son el tipo de sustrato, que en el caso de los rudistas sería un sustrato semiconsolidado; la profundidad que por la presencia de algas dasycladáceas estaría restringida a los primeros 80 m de la columna de agua, y los foraminíferos miliólidos que son indicativos de aguas cálidas con un rango de salinidad normal (35g/l).

9. Conclusiones

Las muestras analizadas presentaron un aporte de terrígenos, lo que ocasionó que hubiera cierta variación en los patrones de REE+Y obtenidos, así como en las diversas anomalías representativas del agua marina; sin embargo, todos los datos lograron ser interpretables. Una explicación alternativa, no obstante, podría estar relacionada con el hecho de que *A. pluriloculata* pudiese haberse desarrollado en ambientes marinos con aportes esporádicos de agua meteórica.

Las anomalías positivas de La, Eu, Gd e Y además de la anomalía negativa de Ce, son indicativas de un ambiente oxigenado con un enriquecimiento de las HREE respecto a las LREE y MREE, lo que sugiere una firma original de agua marina. Sin embargo, en los patrones REE+Y obtenidos se observa una disminución de sus pendientes obteniendo anomalías menos intensas lo cual es resultado del aporte de terrígenos que se mencionó anteriormente.

Las relaciones Y/Ho deben ser analizadas a mayor detalle debido a que pueden reflejar el ambiente en donde se desarrollaron los rudistas; sin embargo, sería necesario descartar la aportación eólica de terrígenos y de ser posible determinar el origen del agua meteórica.

Por otro lado, el análisis de microfacies brindó información complementaria al análisis geoquímico corroborando que los rudistas de Santiago Huacilla habitaron un ambiente somero bien oxigenado, lo cual es apoyado por la anomalía negativa de Ce; además de que presentaba diversos niveles de energía.

Finalmente, es necesario efectuar recolectas posteriores en esta y otras localidades donde aflora la Formación San Isidro, así como donde se encuentran otras especies de rudistas que lleguen a evidenciar un bajo aporte de terrígenos, con el fin de incrementar el conocimiento de la dinámica de las REE en estos bivalvos y de reiterar su utilidad como proxies paleoambientales en el Cretácico.

10. Referencias

- 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.
- Al-Aasm, I. S., & Veizer, J. (1986). Diagenetic stabilization of aragonite and low-Mg calcite; I, Trace elements in rudists. *Journal of Sedimentary Research*, 56(1), 138-152.
- Alencáster, G. (1995). Moluscos extintos (Ruditas) del Cretácico del Estado de Chiapas. *Revista ICACH, Instituto de Ciencias y Artes de Chiapas*, 1 (1), 68-04.
- Alencaster, G., & Pantoja-Alor, J. (1996). The rudist *Amphitriscoelus* (Bivalvia-Hippuritacea) in the lower Cretaceous of southwestern Mexico. *Journal of Paleontology*, 70(3), 399-407.
- Arienzo, M., Ferrara, L., Trifuoggi, M., & Toscanesi, M. (2022). Advances in the fate of rare earth elements, REE, in transitional environments: Coasts and estuaries. *Water*, 14(3), 401.
- 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., Koschinsky, A., Dulski, P., & Hein, J. R. (1996). Comparison of the partitioning behaviours of yttrium, rare earth elements, and titanium between hydrogenetic marine ferromanganese crusts and seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(10), 1709-1725.
- Bau, M., Balan, S., Schmidt, K., & Koschinsky, A. (2010). Rare earth elements in mussel shells of the Mytilidae family as tracers for hidden and fossil high-temperature hydrothermal systems. *Earth and Planetary Science Letters*, 299(3-4), 310-316.
- Bau, M., Schmidt, K., Pack, A., Bendel, V., & Kraemer, D. (2018). The European Shale: An improved data set for normalisation of rare earth element and yttrium concentrations in environmental and biological samples from Europe. *Applied Geochemistry*, 90, 142-149.
- Bolhar, R., Kamber, B. S., & Moorbath, S. (2004). Characterisation of early Archean chemical sediments by trace elemental signatures. *Earth and Planetary. Science Letters*, 222, 43-60.
- Buitrón-Sánchez, B., Rivas, G., Gómez-Espinosa, C. (2019). *Paleontología General de Invertebrados* (pp.207). 3ª ed. 258 pp. México. Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Ingeniería.
- Deng, Y., Ren, J., Guo, Q., Cao, J., Wang, H., & Liu, C. (2017). Rare earth element geochemistry characteristics of seawater and porewater from deep sea in western Pacific. *Scientific reports*, 7(1), 16539.
- Dunham, R. J. (1962). *Classification of carbonate rocks according to depositional textures*. A symposium, Willima E. Ham, 108-121.

- Elderfield, H. 1988. The oceanic chemistry of the rare-earth elements. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 325 (1583), 105-126.
- Elderfield, H., Upstill-Goddard, R., & Sholkovitz, E. R. (1990). The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(4), 971-991.
- Embry, A. F., & Klovan, J. E. (1971). A late Devonian reef tract on northeastern Banks Island, NWT. *Bulletin of Canadian petroleum geology*, 19(4), 730-781.
- Flügel, E. (1982) *Microfacies Analysis of Limestone*. Springer-Verlag, New York, 633.
- Flügel, E., & Munnecke, A. (2009). *Microfacies of carbonate rocks: analysis, interpretation and application* (Vol. 976, p. 2004). Berlin: Springer.
- García-Barrera, P. (2006). Rudists of Mexico: historical aspects and selected areas of research. *Studies on Mexican Paleontology*, 61-78.
- García-Barrera, P., Alencaster, G. (2021). Los rudistas (Mollusca: Bivalvia) del sur de México. En *El patrimonio paleontológico y geológico de Oaxaca*. Prensa de la Universidad del Mar. 101-120.
- German, C. R., & Elderfield, H. (1990). Application of the Ce anomaly as a paleoredox indicator: the ground rules. *Paleoceanography*, 5(5), 823-833.
- Goldstein, S. J., & Jacobsen, S. B. (1988). Rare earth elements in river waters. *Earth and Planetary Science Letters*, 89(1), 35-47.
- Hill, I.G., Worden, R.H., Meighan, I.G., 2000. Yttrium: the immobility-mobility transition during basaltic weathering. *Geology* 28, 923–926.
- Hoyle, J., Elderfield, H., Gledhill, A., & Greaves, M. (1984). The behaviour of the rare earth elements during mixing of river and sea waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(1), 143-149.
- Kamber, B. S., & Webb, G. E. (2007). Transition metal abundances in microbial carbonate: a pilot study based on in situ LA-ICP-MS analysis. *Geobiology*, 5(4), 375-389.
- Káspér-Zubillaga, J. J., Rosales-Hoz, L., & Bernal, J. P. (2010). Rare earth elements in corals from the Isla de Sacrificios Reef, Veracruz, Mexico. *Geochemistry*, 70(1), 55-60.
- Kauffman, E. G. (1973). Cretaceous bivalvia. En A. Hallman (ed.) *Atlas of palaeobiogeography* (353-383 pp.), Amsterdam, Elsevier.
- Kauffman, E. G., & Johnson, C. C. (1988). The morphological and ecological evolution of Middle and Upper Cretaceous reef-building rudistids. *Palaaios*, 194-216.

- Kennett, B.J., Voorhies, B. 1996. Oxygen Isotopic Analysis of Archaeological Shells to Detect Seasonal Use of Wetlands on the Southern Pacific Coast of Mexico. *Journal of Archaeological Science*, 23: 689-704.
- Kim, I., Kim, S. H., & Kim, G. (2020). Anthropogenic gadolinium in lakes and rivers near metropolises in Korea. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 22(1), 144-151.
- Kulaksız, S., & Bau, M. (2011). Anthropogenic gadolinium as a microcontaminant in tap water used as drinking water in urban areas and megacities. *Applied Geochemistry*, 26(11), 1877-1885.
- 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.
- Liu, X., Byrne, R.H., 1997. Rare earth and yttrium phosphate solubilities in aqueous solution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 1625-1633.
- Li, R., & Jones, B. (2014). Evaluation of carbonate diagenesis: a comparative study of minor elements, trace elements, and rare-earth elements (REE+ Y) between Pleistocene corals and matrices from Grand Cayman, British West Indies. *Sedimentary Geology*, 314, 31-46.
- Madhavaraju, J., & Lee, Y. I. (2009). Geochemistry of the Dalmiapuram Formation of the Uttatur Group (Early Cretaceous), Cauvery basin, southeastern India: Implications on provenance and paleo-redox conditions. *Revista mexicana de ciencias geológicas*, 26(2), 380-394.
- Madhavaraju, J., & González-León, C. M. (2012). Depositional conditions and source of rare earth elements in carbonate strata of the Aptian-Albian Mural Formation, Pitaycachi section, northeastern Sonora, Mexico. *Revista mexicana de ciencias geológicas*, 29(2), 463-477.
- McLennan, S. M. (1989). Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. En Lipin B.R. y Mackay, G.A. (Eds). *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements*. Rev. En Mineral 21, Mineralogical Society of America, Washington, DC, 169-200.
- 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.
- Mori, L., & Becerra, E. (2022). *Apuntes de geoquímica*. 173 pp. México. Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Ingeniería.
- Murray, R. W., Ten Brink, M. R. B., Gerlach, D. C., Russ III, G. P., & Jones, D. L. (1991). Rare earth, major, and trace elements in chert from the Franciscan Complex and Monterey Group, California: assessing REE sources to fine-grained marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(7), 1875-1895.

- Nasrazadani, S., & Hassani, S. (2016). Modern analytical techniques in failure analysis of aerospace, chemical, and oil and gas industries. *Handbook of Materials Failure Analysis with Case Studies from the Oil and Gas Industry*, 39-54.
- Nothdurft, L. D., Webb, G. E., & Kamber, B. S. (2004). Rare earth element geochemistry of Late Devonian reefal carbonates, Canning Basin, Western Australia: confirmation of a seawater REE proxy in ancient limestones. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(2), 263-283.
- Nozaki, Y., Lerche, D., Alibo, D. S., & Snidvongs, A. (2000). The estuarine geochemistry of rare earth elements and indium in the Chao Phraya River, Thailand. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(23), 3983-3994.
- Ortega-Hernández, J. 2011. *Rudists. Geology Today*, 27 (2). pp. 74-77.
- Parekh, P. P., Möller, P., Dulski, P., & Bausch, W. M. (1977). Distribution of trace elements between carbonate and non-carbonate phases of limestone. *Earth and Planetary Science Letters*, 34(1), 39-50.
- Philip, J. M., Roger, J., Vaslet, D., Cecca, E., Gardin, S. and Memesh, A. M. S. (2002) Sequence stratigraphy, biostratigraphy and paleontology of the Maastrichtian-Paleocene Aruma Formation in outcrop in Saudi Arabia, *GeoArabia* 7 (4),699-718.
- Plumley, W.J., Risley, G.A., Graves, R.W., Kaley, M.E. (1962): Energy index for limestone interpretation and classification, en: Ham, W.E. (ed.): *Classification of carbonate rocks*. American Association of Petroleum Geologists, Memoir, 1, 85-107.
- Ponnurangam, A., Bau, M., Brenner, M., & Koschinsky, A. (2016). Mussel shells of *Mytilus edulis* as bioarchives of the distribution of rare earth elements and yttrium in seawater and the potential impact of pH and temperature on their partitioning behavior. *Biogeosciences*, 13(3), 751-760.
- Pons, J.M. & Vicens E. (2012). Los rudistas, objeto del interés paleontológico de la Dra. Alencáster. Morfología constructiva de la concha de los rudistas. *Paleontología Mexicana*, 1 (1) 37-51.
- Reygadas-Langarica, Y., Sánchez-Beristain, F., Simon, K., Bernal, J. P., & Calvillo-Canadell, L. (2019). A preliminary report on the Rare Earth Element+ Yttrium (REE+ Y) analysis from the Tlayúa Quarry Konservat-Lagerstätte (Tlayúa Formation; Lower Cretaceous, Albian) of Tepexi de Rodríguez, Puebla, Mexico: Results from Zone 13. *Arabian Journal of Geosciences*, 12(16), 1-14.
- Reygadas-Langarica, Y., Sánchez-Beristain, F., & Simon, K. (2020). REE+ Y patterns and positive europium anomalies recorded in limestones from zone XX of the Tlayúa Quarry Konservat-Lagerstätte (Tlayúa Formation, Lower Cretaceous; Tepexi de Rodríguez, Mexico). *Arabian Journal of Geosciences*, 13(20), 1-19.
- Reynard, B., Lécuyer, C., & Grandjean, P. (1999). Crystal-chemical controls on rare-earth element concentrations in fossil biogenic apatites and implications for paleoenvironmental reconstructions. *Chemical Geology*, 155(3-4), 233-241.

- Sánchez-Beristain, F., Simon, K., Pérez-Cruz, L., García-Barrera, P., López-Esquivel Kranksith, L., Urrutia-Fucugauchi, J. & Duda, J. P. (2015). The use of LAICP- MS in a pilot study for determining the concentration of selected trace elements in rudist shells. *Boletín Geológico y Minero*, 126 (1): 159-168.
- Sánchez-Beristain, F., García-Barrera, P., & Moreno-Bedmar, J.A. (2019). *Acanthochaetetes huaucillensis* nov. sp. (Porifera: Demospongiae) from the Lower Cretaceous of Oaxaca, Mexico, and its palaeoecological, palaeobiogeographic and stratigraphic implications. *Journal of South America Earth Sciences*, 91: 227-238.
- Schieber, J. (1988). Redistribution of rare-earth elements during diagenesis of carbonate rocks from the Mid-Proterozoic Newland Formation, Montana, USA. *Chemical Geology*, 69(1-2), 111-126.
- Schier, K., Bau, M., Muenker, C., Beukes, N., & Viehmann, S. (2018). Trace element and Nd isotope composition of shallow seawater prior to the Great Oxidation Event: Evidence from stromatolitic bioherms in the Paleoproterozoic Rooinekke and Nelani Formations, South Africa. *Precambrian Research*, 315, 92-102.
- Skelton, P. W. (1979). Gregariousness and proto-cooperation in rudists (Bivalvia). *Biology and systematics of colonial organisms* (G. Larwood & BR Rosen. Eds.), 257-279.
- Skelton, P. W. (1985). Preadaptation and evolutionary innovation in rudist bivalves. *Special Papers in Palaeontology*, 33, 159-173.
- Skelton, P. W. (2000) Rudists and carbonate platforms - growing together, dying together, en A. Cherchi and C. Corradini (eds), *Crisi biologiche, radiazioni adattative e dinamica delle piattaforme carbonatiche - Convegno di fine progetto nazionale di ricerca COFIN 97, Modena, 13-14 giugno 2000, Accad. Naz: Sci. Lett. Arti di Modena Collana di Studi 21*, pp. 231-235.
- Skelton, P. W., & Smith, A. B. (2000). A preliminary phylogeny for rudist bivalves: sifting clades from grades. *Geological Society, London, Special Publications*, 177(1), 97-127.
- Skelton, P. W. (2003). Rudist evolution and extinction—a North African perspective. In *North African Cretaceous carbonate platform systems* (pp. 215-227). Springer, Dordrecht.
- Steuber, T. (1995). Stable isotope sclerochronology of *Vaccinites cornuvaccinum* (Hippuritidae) from Beotia (Greece). *Revista mexicana de ciencias geológicas*, 12(2), 20.
- Steuber, T. (1996). Stable isotope sclerochronology of rudist bivalves: growth rates and Late Cretaceous seasonality. *Geology*, 24(4), 315-318.
- Steuber, T. (1999). Isotopic and chemical intra-shell variations in low-Mg calcite of rudist bivalves (Mollusca-Hippuritacea): disequilibrium fractionations and late Cretaceous seasonality. *International Journal of Earth Sciences*, 88, 551-570.

- Sutorius, M., Mori, C., Greskowiak, J., Boettcher, L., Bunse, C., Dittmar, T., Dlugosh, L., Hintz, N.H., Simon, M., Striebel, M., & Pahnke, K. (2022). Rare earth element behaviour in seawater under the influence of organic matter cycling during a phytoplankton spring bloom—A mesocosm study. *Frontiers in Marine Science*, 1351, 1-20.
- 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.
- Veizer, J. (1983). Trace elements and isotopes in sedimentary carbonates. En R. Reeder (Ed.), *Carbonates: Mineralogy and Chemistry* (pp. 265-300). Berlin, Boston: De Gruyter.
- Voncken, J. H. L. (2016). *The rare earth elements: an introduction*. Cham, Switzerland: Springer International Publishing. 127 pp.
- Webb, G. E., & Kamber, B. S. (2000). Rare earth elements in Holocene reefal microbialites: a new shallow seawater proxy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(9), 1557-1565.
- Wilson, J.L. (1975). *Carbonate facies in geologic history*. Springer, Berlin. 471 pp.

ANEXO

Origen, evolución y extinción de los rudistas

Se cree que los rudistas evolucionaron a partir de bivalvos megalodóntidos. Las especies más antiguas que se conocen surgieron hace aproximadamente 150 millones de años, durante el Jurásico Tardío, en lo que hoy es Europa y llegaron a territorio americano hace 125 millones de años, durante el Cretácico Temprano (Alencáster, 1995). Se extinguieron a finales de este periodo hace 66 millones de años.

De acuerdo con Skelton (2003) la historia evolutiva de los rudistas se puede dividir en tres etapas (Figura 4).

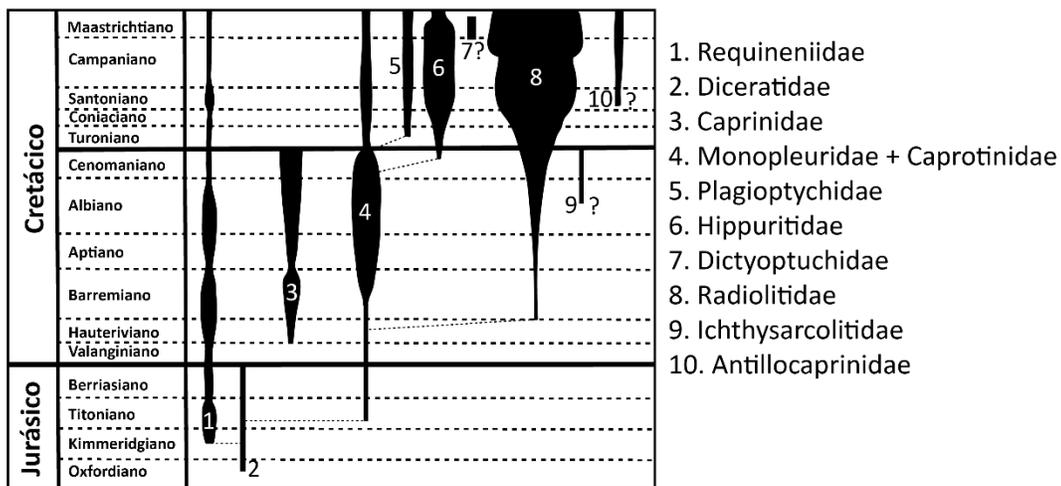


Figura 27. Historia evolutiva de los rudistas (Modificado de Skelton, 2003).

La **primera etapa** abarca del Oxfordiano medio al Valanginiano medio. En esta etapa se originan las familias Diceratidae, Requineniidae, Monopleuridae y Caprotinidae. De manera general, estas familias se caracterizaron por presentar una capa muy delgada de calcita de menos de 1mm de espesor, y una capa interna gruesa de aragonita (Skelton y Smith, 2000). El final de esta etapa coincide con un periodo de enfriamiento que ocasionó la extinción de los dicerátidos (Ortega-Hernández, 2011).

La **segunda etapa** abarca desde el Valanginiano hasta finales del Cenomaniano. Durante este periodo aparecieron las familias Caprinidae, Radiolitidae, Hippuritidae e Ichthyosarcolitidae. La mineralogía de las conchas sigue siendo predominantemente de aragonita, pero la aparición de canales paliales en los caprinidos ocasiona un engrosamiento de la capa externa de calcita. A la mitad de esta etapa se presenta otro periodo de enfriamiento el cual si bien no fue tan drástico como el que se presentó a finales de la primera etapa duro más tiempo (Skelton, 2000). Al final de esta etapa ocurre una extinción donde desaparecen los caprinidos e ichtyosarcolítidos y el resto de los grupos, salvo los hippurítidos y radiolítidos que presentaron una disminución en su diversidad (Ortega-Hernández, 2011).

La **tercera etapa** abarca desde finales del Cenomaniano hasta finales del Maastrichtiano. En ella surgieron las familias Antilocaprinidae, Plagioptychidae y Dictyoptuchidae, aunque esta última solo

se ha encontrado en el Mediterráneo y Arabia (Philp et al., 2002). Por otro lado, los hippurítidos y radiolítidos alcanzaron su mayor diversidad y abundancia. La mineralogía de las conchas era muy variable entre los diferentes grupos por lo cual se pueden encontrar conchas predominantemente de calcita como en los requiénidos o preferentemente de aragonita como en los hippurítidos (Skelton, 2003). Al final de esta etapa los rudistas alcanzaron su mayor diversidad; sin embargo, todos los grupos se extinguieron a finales del Cretácico en la extinción masiva que marco el final de la era Mesozoica.

En particular, para este proyecto se trabajó con conchas de ejemplares Barremianos de la especie *Amphitriscoelus pluriloculata* (Alencáster y Pantoja-Alor,1996) que pertenece a la familia de los caprínidos.

Figura 28. Rudistas antes de ser cortados. A. 16/146. B. 19/291. C. 16/12. D. 15/614. E. 19/264. F. 19/289. Diámetro de la moneda 2.5 cm.

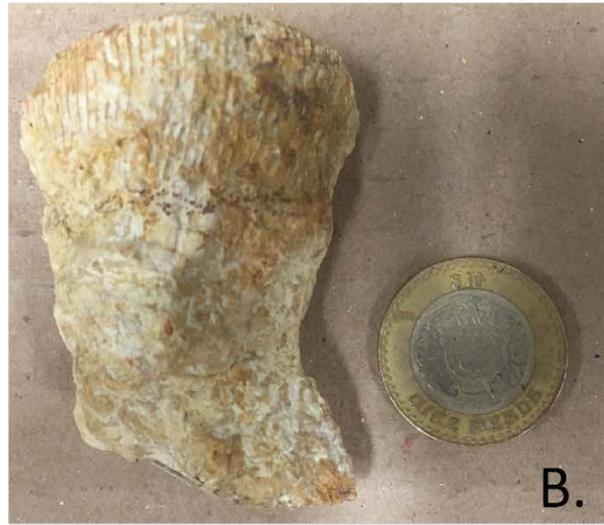


Figura 29. Láminas delgadas de los rudistas

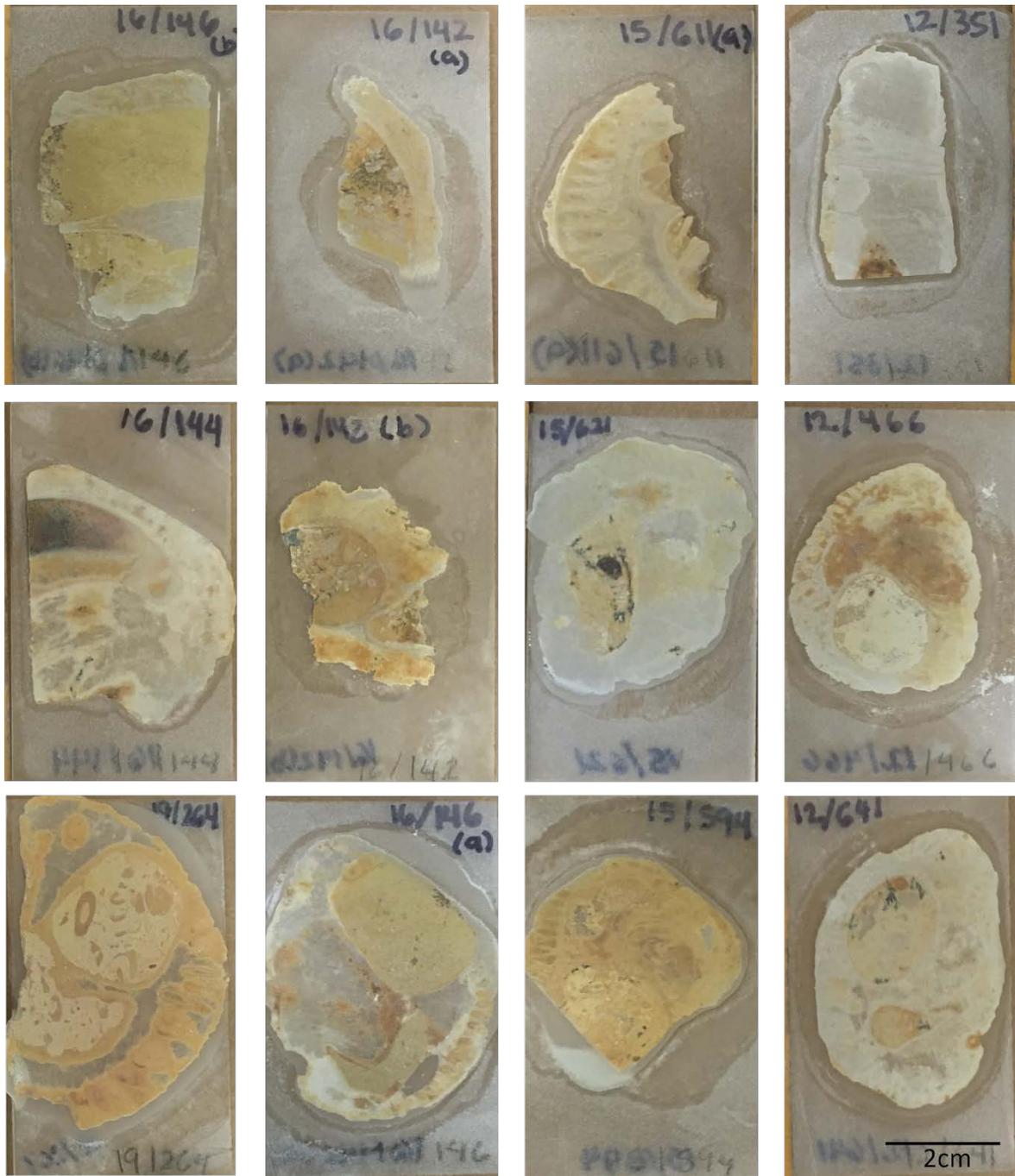


Figura 30. Mapas de composición obtenidos mediante EDS. A. 12/641. B. 15/611. C. 15/614. D. 16/144 E. 22/176 F. 22/177. Escala A-D 10µm, escala E-F 25µm.

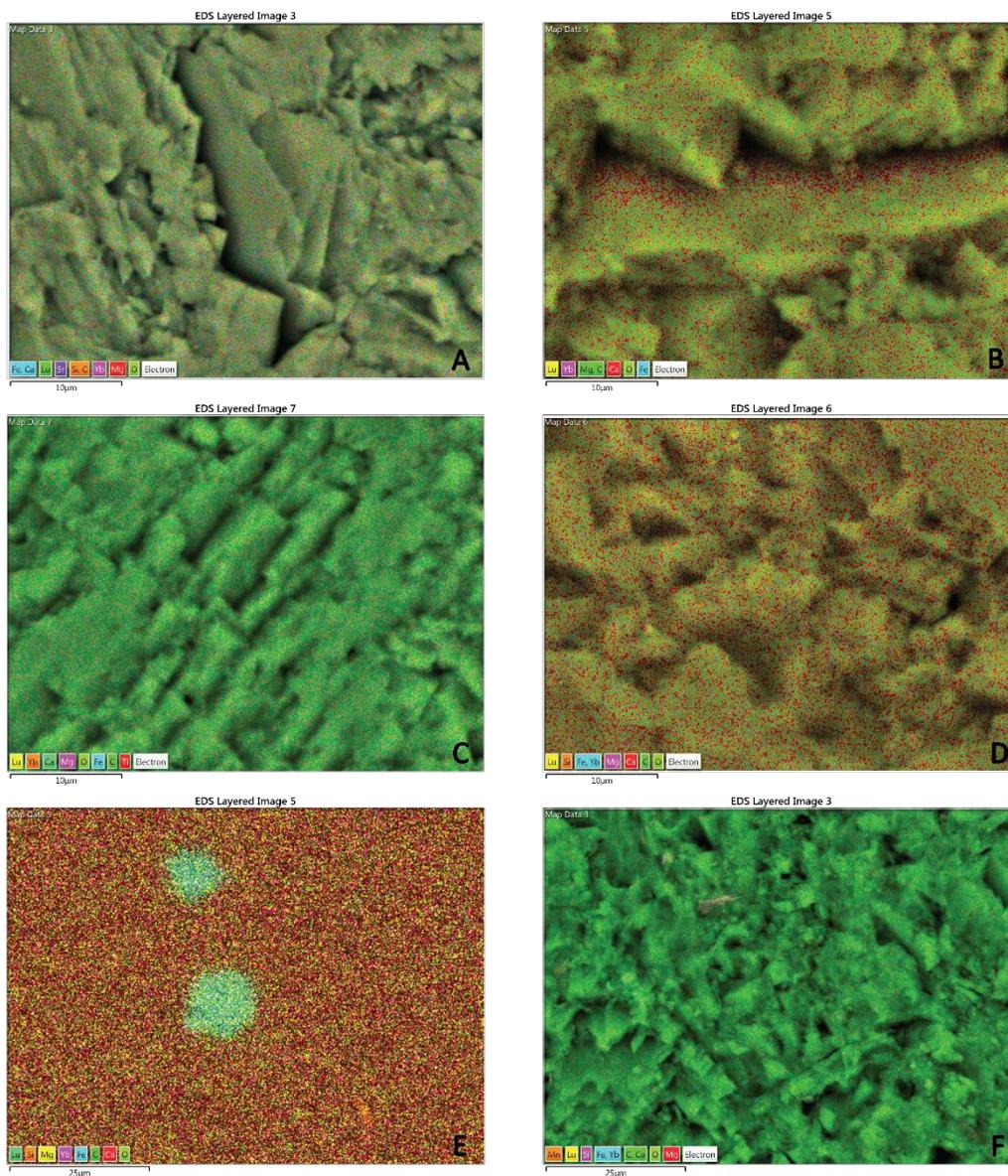


Figura 31. Mapas de composición obtenidos mediante EDS. A. 22/180. B. 22/183. C. 22/187. D. 22/189 E. 22/190 F. 22/191. Escala 25µm.

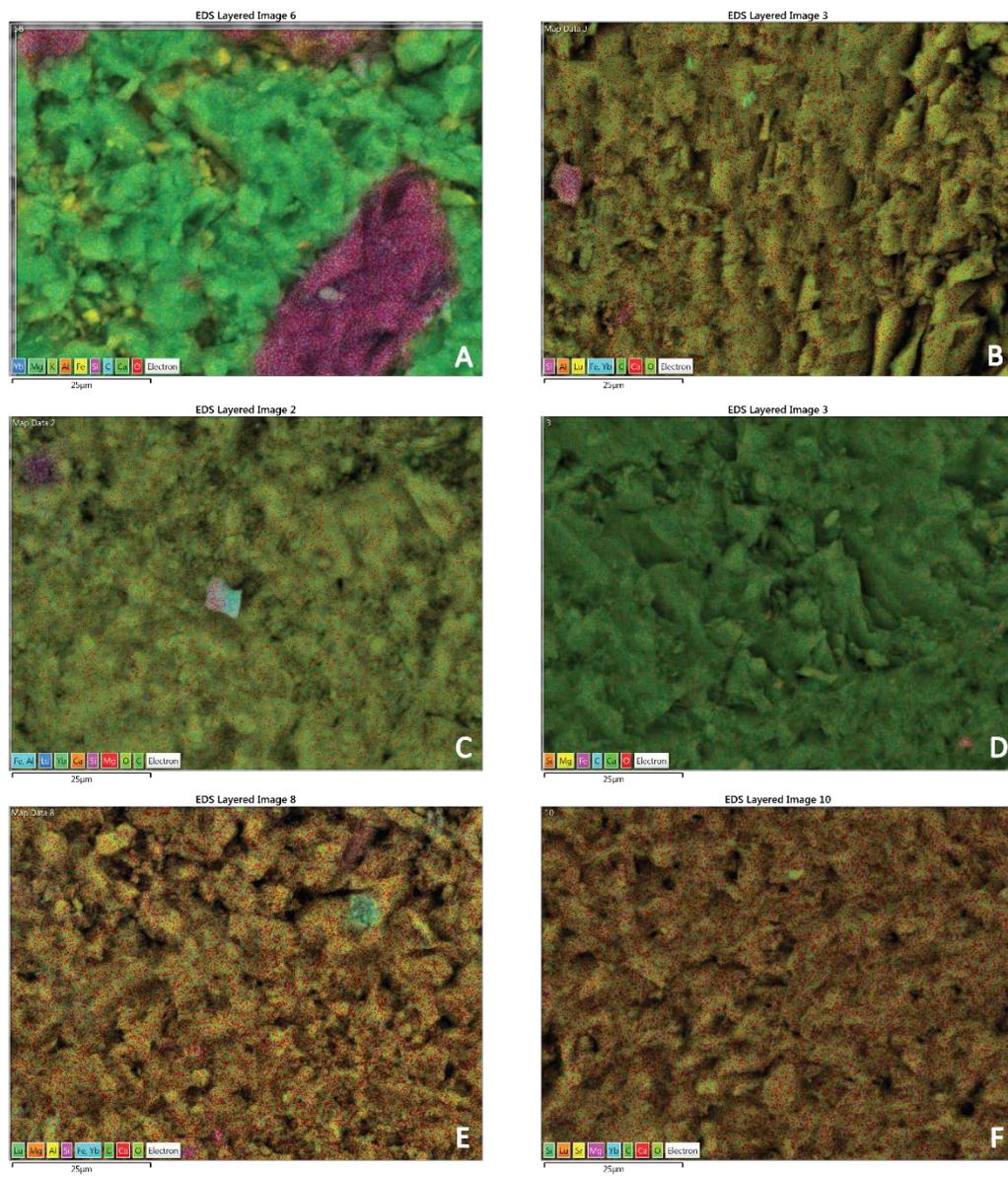


Figura 32. Conteo de átomos de las muestras elegidas para análisis de LA-ICP-MS. A. 12/466 B.12/641 C. 15/611 D. 16/144 E. 16/146 F. 22/179 G. 22/187 H.22/191.

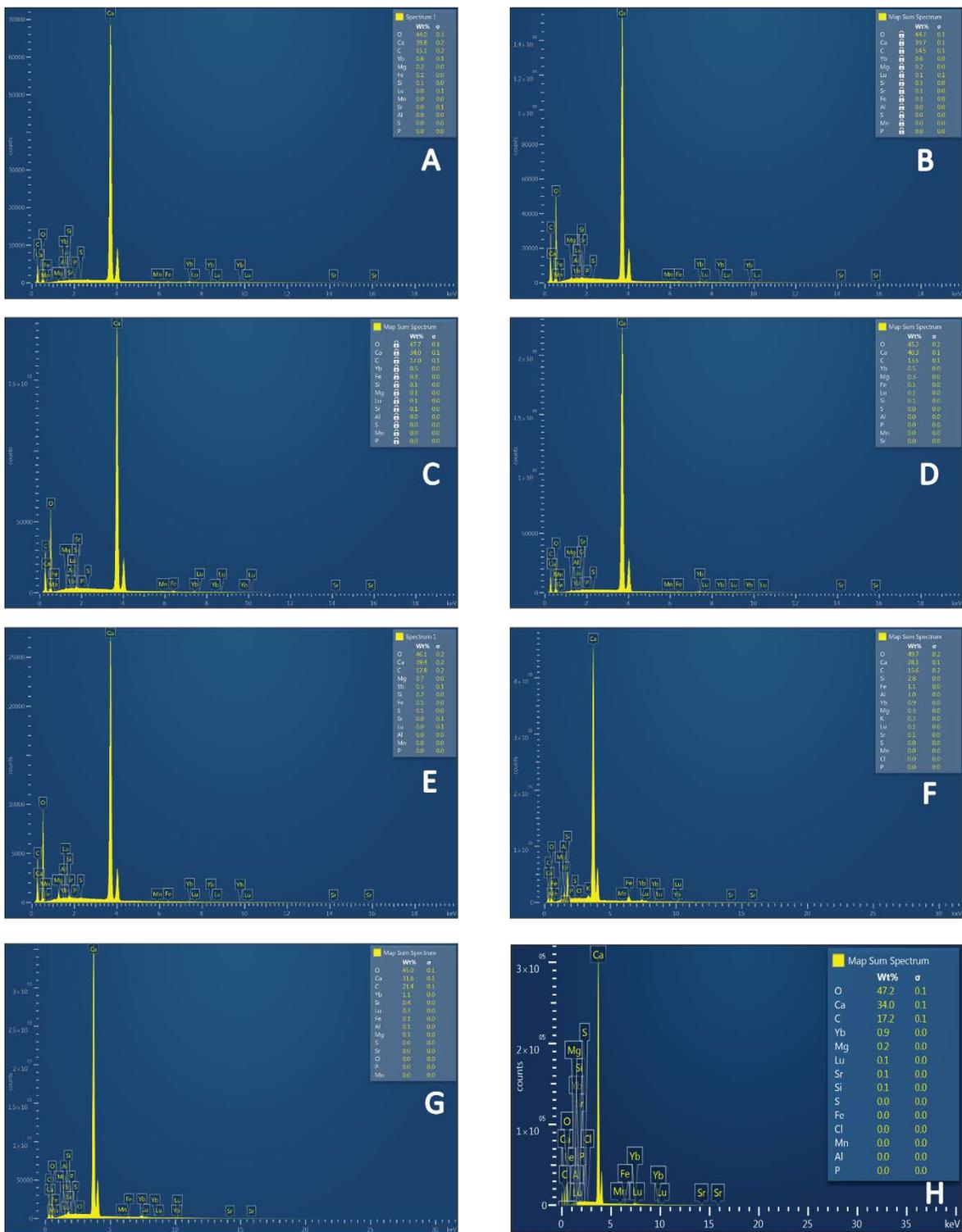


Tabla 9. Valores del porcentaje de recuperación del análisis de LA-ICP-MS

Elemento	Estándar	Reporte	Porcentaje de Recuperación
139La	36	35.99873	99.99647
		36.04446	100.1235
		35.96357	99.89881
		35.98491	99.95808
		36.15559	100.43219
		35.92669	99.79636
		35.90061	99.72392
		36.18788	100.52190
		35.92689	99.79691
		35.78351	99.39865
		36.21016	100.58378
		36.21016	100.58378
140Ce	38.4	38.43970	100.10339
		38.46292	100.16385
		38.25996	99.63531
		38.50559	100.27498
		38.74640	100.90209
		38.20741	99.49848
		38.24670	99.60079
		38.76171	100.94196
		38.36970	99.92109
		38.19548	99.46740
		38.54109	100.36744
		38.54109	100.36744
141Pr	37.9	37.85512	99.88159
		38.08888	100.49836
		37.77149	99.66092
		38.02156	100.32074
		38.12339	100.58941
		37.70666	99.48987
		37.69043	99.44706
		38.19637	100.78198
		37.86031	99.89528
		37.68993	99.44572
		38.12881	100.60371
		38.12881	100.60371
146Nd	35.5	35.43296	99.81115
		35.59452	100.26625
		35.41284	99.75448
		35.57885	100.22212
		35.74086	100.67847
		35.23129	99.24308
		35.35240	99.58423
		35.80801	100.86763
		35.38193	99.66741
		35.00270	98.59917
		35.84501	100.97187
		35.84501	100.97187

Continuación Tabla 9.

Elemento	Estándar	Reporte	Porcentaje de Recuperación
147Sm	37.7	37.69886	99.99698
		37.69499	99.98672
		37.61610	99.77746
		37.87079	100.45304
		37.97688	100.73444
		37.30367	98.94874
		37.71672	100.04435
		37.74072	100.10802
		37.67177	99.92512
		37.46359	99.372934
		38.06610	100.97110
153Eu	35.6	35.62608	100.07326
		35.62255	100.06335
		35.55153	99.86387
		35.61221	100.03431
		35.73526	100.37996
		35.50857	99.74317
		35.41797	99.48868
		35.82439	100.63030
		35.61851	100.05199
		35.42330	99.50367
		35.69535	100.26785
157Gd	37.3	37.28603	99.962549
		37.31235	100.03310
		37.30569	100.01525
		37.25671	99.88394
		37.45078	100.40423
		37.18017	99.67874
		37.11567	99.50582
		37.65092	100.94082
		37.22446	99.79747
		37.09567	99.45220
		37.44951	100.40083
159Tb	37.6	37.51629	99.77737
		37.64933	100.13119
		37.57897	99.94408
		37.70181	100.2708
		37.79472	100.51789
		37.41167	99.49912
		37.48912	99.70511
		37.77072	100.45406
		37.58886	99.97038
		37.36221	99.36759
		37.80199	100.53719

Continuación Tabla 9.

Elemento	Estándar	Reporte	Porcentaje de Recuperación
163Dy	35.5	35.46259	99.89462
		35.61129	100.3135
		35.34252	99.55640
		35.64966	100.42159
		35.56273	100.17671
		35.44334	99.84041
		35.31879	99.48956
		35.78481	100.80229
		35.40037	99.71936
		35.30956	99.46345
		35.74349	100.68588
89Y	38.3	38.31841	100.04806
		38.30079	100.00207
		38.18615	99.70273
		38.47755	100.46359
		38.42331	100.32197
		38.11904	99.52752
		38.18654	99.70375
		38.52847	100.59653
		38.27477	99.93413
		38.08999	99.45169
		38.54979	100.65219
165Ho	38.8	38.22631	98.52142
		38.36238	98.87211
		38.25974	98.60759
		38.41702	99.01295
		38.44657	99.08911
		38.15972	98.34980
		38.14629	98.31520
		38.49675	99.21842
		38.21617	98.49528
		38.04965	98.06611
		38.63548	99.57599
166Er	38	37.89145	99.71434
		38.12121	100.31897
		37.91585	99.77856
		38.05163	100.13588
		38.29508	100.77652
		37.81092	99.50242
		37.62182	99.00479
		38.31540	100.83001
		37.98262	99.95428
		37.75059	99.34367
		38.13084	100.34431

Continuación Tabla 9.

Elemento	Estándar	Reporte	Porcentaje de Recuperación
169Tm	36.8	36.81822	100.04950
		36.78900	99.97012
		36.75267	99.87139
		36.85121	100.13915
		37.10780	100.83643
		36.64900	99.58968
		36.59089	99.43177
		37.18473	101.04547
		36.78676	99.96403
		36.45198	99.05429
		37.02668	100.61599
172Yb	39.2	39.13568	99.83592
		39.36858	100.43005
		39.05034	99.61822
		39.39719	100.50306
		39.34031	100.35794
		38.96181	99.39238
		39.07858	99.69026
		39.46771	100.68292
		39.10040	99.74592
		38.95365	99.37155
		39.48526	100.72770
175Lu	37	36.97019	99.91945
		37.07662	100.20708
		36.95329	99.87376
		36.98294	99.95389
		37.12788	100.34564
		36.94557	99.85289
		36.82708	99.53265
		37.33819	100.91403
		36.91131	99.76029
		36.71512	99.23007
		37.17086	100.4618