



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**Análisis de tierras raras e itrio (REE+Y) en conchas de  
*Anadara brasiliana* (Lamarck, 1819), provenientes de la  
región de Barra de Cazonc, Veracruz, México.**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**Licenciada en Ciencias de la Tierra**

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

**Samantha Valdés Vilchis**

Dr. Juan Francisco Sánchez Beristain

Ciudad Universitaria, CD. MX. 2024





Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

## CONTENIDO

1. AGRADECIMIENTOS	3
2. RESUMEN	6
3. INTRODUCCIÓN	7
3.1. La geoquímica como herramienta para determinar condiciones ambientales.	7
3.2. Algunas consideraciones sobre biología de bivalvos	8
3.3. <i>Anadara brasiliiana</i> (Lamarck, 1819) como proxy para evaluar contaminación	10
3.4. Tierras raras	11
4. HIPÓTESIS	14
5. OBJETIVOS	14
5.1. General	14
5.2. Particulares	14
6. ÁREA DE ESTUDIO	15
7. METODOLOGÍA	16
7.1. Recolección, selección y limpieza de las muestras	16
7.2. Encapsulado de las muestras	17
7.3. Técnica LA-ICP-MS	17
7.4. Normalización de datos y cálculo de las anomalías	18
8. RESULTADOS	18
9. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN	22
9.1. Patrón de REE+Y en conchas de <i>Anadara brasiliiana</i> (Lamarck, 1819)	23
9.2. Proporción Y/Ho	25
9.3. $LREE_{SN}$ y $MREE_{SN}$ vs. $HREE_{SN}$	25
9.4. Anomalía de La	26
9.5. Anomalía de Ce	27

9.6. Anomalía de Sm	27
9.7. Anomalía de Gd	28
10. CONCLUSIÓN	30
11. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	32
12. REFERENCIAS DE FIGURAS	38

## 1. AGRADECIMIENTOS

Toda palabra que plasme no hará justicia al significado que tienen en mi vida y lo agradecida que estoy, pero haré un intento por transmitirlo.

Quiero agradecer a las instituciones que han hecho posible la realización del trabajo presentado, a PAPIIT (DGAPA, UNAM, a través del proyecto IN118420, a cargo del Dr. Francisco Sánchez Beristain); al Taller de Ciencias de la Tierra; a la Facultad de Ciencias, UNAM y al Centro de Geociencias, UNAM.

Le agradezco a mi mesa de jurado, la Dra. Elsa Arellano, la Dra. Martha Reguero, el Dr. Miguel Torres y el Dr. Rafael Villanueva quienes me brindaron todo su apoyo en el desarrollo del presente trabajo y contribuyeron sustancialmente a la mejora de mi trabajo con sus comentarios, los cuales me permitieron tener un mayor aprovechamiento en el mismo.

Extiendo un agradecimiento al Dr. Juan Pablo Bernal así como al Dr. Carlos Ortega quienes me proporcionaron su asesoría en el Centro de Geociencias y nuevamente al Dr. Rafael Villanueva, quien me brindó su apoyo en el Taller de Ciencias de la Tierra de la Facultad de Ciencias (UNAM) para el procesamiento de las muestras. Gracias a mis profesoras y profesores, que ejercen la hermosa labor de enseñar y sobretodo de acompañar.

Quiero agradecer de manera especial a mi asesor, el Dr. Francisco Beristain, que fungió como la luz, la paciencia y la fe que a veces no era capaz de encontrar en mí. Agradezco mucho que no me haya soltado, cuando yo misma no sabía cómo sostenerme en este proyecto, gracias por ser compañía y guía de una manera siempre humana y amorosa, por la sensación de seguridad que me brindó tantas veces que me tembló el alma, sus genuinos “todo va a salir bien” fueron un pilar invaluable para mí. Gracias por su constancia, por la congruencia, por el infinito apoyo, por el enorme respeto que me

inspira, por la admiración intelectual y como ser humano que es imposible no sentir por usted. Gracias por ser mi “papá académico”, no habría podido librar esta batalla sin usted y la firmeza que me brindó en cada paso que avanzaba. Ha sido una bendición en mi vida, si no es que un milagro.

A mi mami, eres la personificación de la lucha incansable, de la fuerza más grande y bestial que estos ojos han visto y este centro ha sentido, con el corazón más generoso e impetuoso que puede haber. Desde siempre has sido mi refugio y por más fuerte que me sienta, siempre tengo la necesidad de tu presencia, de tu fuerza y de saber que tengo un puerto seguro al cual llegar y todo va a estar bien porque tú estás ahí, mi pilar y porque estamos juntas. Has estado pendiente de cada momento, adelantándote a mis necesidades para llegar a donde quiera llegar, me has brindado muchas herramientas en tantos sentidos que me han llevado a ser la mujer y la persona que soy.

Abue, mujer de pocas palabras y muchas acciones, gracias por cada vez que fuiste hogar, apoyo y madre, gracias por formar parte de cada momento de mi vida y tener un lugar tan cercano en mi camino, tu luz ha sido una constante desde que tengo memoria. Gracias por todas esas ocasiones pendiente para que tu nieta tuviera lo que necesitaba, por estar tan involucrada de todo lo que podías y más que eso, por tratarme siempre como a una hija.

A mi amadísima hermana, a mi persona, a mi mejor amiga, mi alma gemela. Antes pensaba que habías llegado 10 años tarde a mi vida, después descubrí que yo tenía que transitar 10 años antes (y no sé cuántos más) este mundo, para prepararme para tu grandeza, tu bondad, tu endemoniada valentía y tu implacable fuerza, para que cuando llegaras, pudiese estar a tu altura y en lo posible, ayudar a que este mundo fuese más transitable para ti, hasta que pudieras verlo y vivirlo únicamente a través de tus ojos, perfecto escorpión. Eres un sol, la persona más hermosa que conozco y mi arrullo de estrellas. Las tres han sido el ejemplo de la fortaleza que una mujer es capaz de emanar y ejercer, las amo y viven en mí por siempre.

A mi abuelo, mi adorado Gato. Poco antes de vernos por última vez, te dije que eras la luz de mis ojos, que sólo esperaba el momento en que llegaras a casa para verte, porque a veces, hacías día mis días. Hace años no veo esa luz, pero sigo sintiendo literalmente cada día desde entonces, cómo alumbras mi vida y me cobijas en el camino. Te fuiste, pero nunca me dejaste.

A Oggun y Elegguá, por protegerme, mostrarme el rumbo y acompañar cada uno de mis pasos, por aceptar mi incondicional devoción. A Meme, Mavis, Adhara, Rengoku, Jack, Joonie y Kira, que habitan mis días y también mis noches, no sé qué hice tan bien para tener el honor de habitar este mundo en compañía de ustedes, pero agradezco cada día de su existencia. A Kyojuro Rengoku, Suguru Getou, Eren Jaeger, Satoru Gojo y Dexter.

Porque este camino no fue sólo la universidad, ha sido una serie de vivencias, decisiones y momentos que me han llevado a estar aquí licenciándome en Ciencias de la Tierra, quizás fue el periodo más retador que he tenido que vivir y donde todos los demonios decidieron explotarme en la cara, pero siempre me he sentido increíblemente afortunada por las personas que se han cruzado en mi vida y me han hecho sentir tan apapachada, valiosa y me han regalado momentos que me acompañarán siempre. A Zaid, gracias por acompañarme en la revolución, la locura que supuso cada momento a mi lado y ser aliento constante en ello, por ser mi mayor cómplice, por ser abrazo, ojotes y oído, por avivar el fuego que soy, porque te soñé y eres libertad. A Lalo, por ser mi dinosaurio sentado junto a mí frente al mar en un atardecer de colores, mi igual y mi improbable mitad entre tantas vidas y dimensiones, por enseñarme a querer bonito. A Gema, Angie, Arvizu, Sergio, David, Monse, Daniel Ramírez, Charlie, Karen y Adán, que abrieron las alas junto conmigo a la vida adulta y la expansión que este camino supuso, fue un placer transitarlo con ustedes. A Nelly, que tantas veces me ayudaste a dimensionar y a seguir con mi propósito de vida, a seguir. A mis alumnos, que han llenado mi vida de alegría, risas, de días suavechicos; por enseñarle a crecer a la adulta, abrazando a la niña.

A mí, por ser azul y gritar libertad.

## 2. RESUMEN

En conchas del bivalvo *Anadara brasiliiana* (Lamarck, 1819), se reportan los resultados del análisis de los elementos conocidos como tierras raras e itrio colectados en las costas del Golfo de México, en el área de Barra de Cazonos (Cazonos de Herrera, Veracruz, México).

Las concentraciones de estos elementos fueron analizadas a través de LA-ICP-MS (espectrometría de masas inductivamente acoplada a plasma, vía ablación láser, por sus siglas en inglés). El láser se dirigió hacia la charnela, en virtud de la alta densidad de la aragonita en esta zona, lo que permite obtener concentraciones más elevadas. Las concentraciones obtenidas para cada elemento fueron normalizadas al estándar con lutita australiana post-arqueana (PAAS), con el fin de generar patrones de tierra rara e itrio utilizando el estándar con lutita australiana post-arqueana (REE+Y/PAAS), que pueden servir para determinar ciertas variables ambientales.

Diferentes anomalías fueron obtenidas dentro de estos patrones, lo que refleja de manera general una procedencia marina del material. Se observan anomalías positivas de lantano (La) e itrio (Y), atribuibles posiblemente al origen marino de las conchas, sin influencia de terrígenos. Asimismo, fue posible determinar una anomalía negativa de ce, que refiere a las condiciones oxidantes de la cuenca marina. Adicionalmente, se observa una anomalía positiva de gadolinio (Gd), que puede ser atribuible a la actividad antropogénica en la región. Por último, se determinó una pronunciada anomalía positiva de samario (Sm), la cual puede estar relacionada con la industria petrolera, ampliamente extendida en el área. Resultados similares han sido documentados en bivalvos de distintos sitios en Alemania.



### 3. INTRODUCCIÓN

#### *3.1 La geoquímica como herramienta para determinar condiciones ambientales.*

La geoquímica es considerada una especie de convergencia entre los objetos de estudio de la química y la geología. Como afirmó Fersman (1958) desde hace más de siete décadas, la geoquímica estudia los procesos químicos que se desarrollan en la Tierra, en términos de la distribución y migración de los elementos químicos dentro de las distintas partes de la Tierra (Escobar-Navarro, 2008). La geoquímica es una herramienta que resulta muy útil en los estudios paleontológicos. Esto, debido a que con ella se pueden hacer análisis de los fragmentos de los fósiles. De esta manera, es posible obtener información sobre la alimentación, las condiciones ambientales e incluso las condiciones climáticas bajo las que vivieron los organismos en su entorno. Por medio de los principios de química y las herramientas de las que provee (en el sentido de la determinación de variables ambientales presentes y en el pasado) es posible estudiar y resolver no solo problemas de la geología, sino también inferir rasgos sobre el funcionamiento de la Tierra y su dinámica, al igual que ayuda a resolver las cuestiones ecológicas y biológicas (White, 2003).

Hay una clasificación de los elementos químicos en la cual, dependiendo de su concentración en la corteza terrestre (e.g. Wedepohl, 1995; Jenner, 1996), se define si es elemento mayor, menor o traza. Son llamados elementos mayores si tienen concentraciones mayores al 1 %. Por su parte, los elementos menores tienen una concentración que va del 0.1 % al 1 %, en tanto que las concentraciones de los elementos traza son menores al 0.1 % o 1000 ppm. Sin embargo, hay algunos elementos que no se someten a esta clasificación (Jenner, 1996). Por ejemplo, hay minerales que se encuentran dentro de la clasificación de trazas, pero pueden formar la parte mayoritaria de una roca (Saavedra y García, 1972).

Los elementos mayores son llamados así porque se encuentran en altas concentraciones y controlan en gran medida la cristalización de los minerales petrogenéticos. Como afirman Saavedra y García (1972) “prácticamente son la composición total de la roca”. Ellos influyen en la viscosidad, densidad o difusividad, entre otras propiedades, en magmas y rocas. Los elementos traza, también llamados oligoelementos o microelementos, pueden servir como indicadores de contaminación, ya que pueden entrar en los organismos por medio de su alimentación, el agua o el aire. Se pueden hacer monitoreos de estos elementos que facilitaría conocer cuáles son los contaminantes más importantes de algunas regiones y sus poblaciones, con el fin de poder indagar o determinar las fuentes de estos (Rodamilans y Bachs, 1984).

Uno de los métodos utilizados para los análisis de elementos traza es la espectrometría de masa por plasma acoplado mediante inducción por ablación láser (LA-ICP-MS, por sus siglas en inglés). Tal como afirmó Zhu (2004): “este método tiene capacidad de detección simultánea de múltiples elementos con una alta sensibilidad, por lo que se ha utilizado para la determinación de REE”. Esta técnica es rápida y relativamente más económica que las técnicas que se usaban antes como la espectrometría de masas de plasma (ICP-MS) o la espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (ICP-AES) (Brätz y Klemm, 2002).

### ***3.2 Algunas consideraciones sobre biología de bivalvos***

Los bivalvos son organismos de interés, debido a la información ambiental/paleoambiental que se puede obtener a través de ellos, además de ser poco estudiados en geoquímica. Son además, organismos generalmente sésiles y epibiontes que pertenecen al Phylum Mollusca. Los moluscos han pasado por diversas extinciones masivas; sin embargo, muchas de las especies pertenecientes a este phylum han sobrevivido o evolucionado y ahora representan un recurso para el estudio de los fósiles. Principalmente, la composición de sus conchas ha permitido su conservación, incluso de ejemplares que proceden del Cámbrico (Castillo-Rodríguez, 2014).

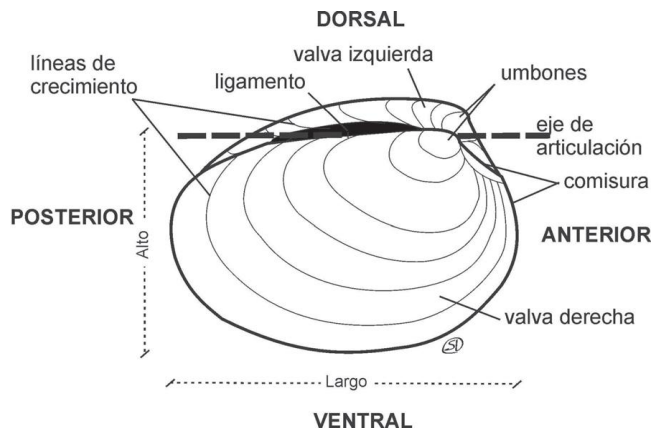
Los bivalvos, como señala Camacho (2008), “poseen un exoesqueleto compuesto por carbonato de calcio y materia orgánica, que recibe el nombre de concha. El carbonato de calcio es un compuesto formado por minerales de aragonita y calcita”. También afirma que hay conchas conformadas de aragonita, así como de aragonita y calcita, pero no se tiene registro de conchas formadas únicamente de calcita.

Los moluscos han sido de interés para el ser humano debido a que han sido un alimento desde la prehistoria y, en la actualidad, tienen un valor económico. Además, pueden tener importancia médica porque algunos de ellos son transmisores de parásitos para el ser humano (Fernández- Álamo y Rivas, 2007).

Los bivalvos están comprimidos lateralmente y las partes blandas del cuerpo están cubiertas por la concha, constituida por dos valvas y que se unen por medio de una charnela (Helm *et al.*, 2006). Poseen una bisagra llamada umbo donde las valvas se unen y que se encuentra en la parte dorsal del animal. El umbo es la parte más antigua de la concha ya que se forma en las etapas juveniles del organismo (Brusca *et al.*, 2016). En la concha poseen un periostraco que tiene diferentes funciones como proteger el carbonato de calcio de las valvas, para que no se disuelva y otra de ellas es ayudar a que estas cierren de manera hermética (Ruppert y Barnes, 1996). En relación con el peso, Brusca *et al.* (2016) mencionan que el mecanismo de cierre de las valvas se activa cuando los músculos aductores se contraen y el ligamento externo se estira, al mismo tiempo que los internos se comprimen, por lo que, cuando los músculos aductores se relajan, se da la apertura de las valvas.

Los bivalvos son organismos que se alimentan por medio de la filtración de fitoplancton (diatomeas, dinoflagelados, protozoos y bacterias) y en su minoría de *detritus*. Su respiración es a través de branquias, al igual que su alimentación, ya que en ellas tienen una capa de moco que captura el alimento (Audesirk *et al.*, 2012). Su distribución general se extiende desde las zonas polares hasta

las ecuatoriales (Camacho, 2008). Este grupo es completamente acuático y gran parte de ellos tienen vida sedentaria y no pueden moverse grandes distancias, ni con rapidez (Hernández-Lascars, 2016).



Los órganos sensoriales de los bivalvos no están demasiado desarrollados. Su sistema nervioso está compuesto por tres pares de ganglios, que están conectados por un sistema de nervios y comisuras (Hickman, 2009).

Figura 1. Características generales de las conchas de los bivalvos (Tomada de Camacho, 2008).

La reproducción de los bivalvos llega a estar estrechamente relacionada con diferentes parámetros ambientales, principalmente corrientes de agua y temperatura. En bivalvos marinos, la fertilización es usualmente externa. Los huevos y los espermatozoides son liberados al agua y los embriones se desarrollan en la columna de agua. Los factores más importantes que afectan el modo de vida de los bivalvos son la disponibilidad de alimento, tipo de sustrato y movimiento del agua. Cabe mencionar que los cambios abruptos de temperatura podrían ser letales para los bivalvos (Camacho, 2008). En general, toleran un amplio intervalo de salinidad, ya que habitan aguas dulces o ambientes hipersalinos. Sin embargo, su mortalidad puede ser afectada si el sedimento suspendido aumenta, o si hay evidencia de contaminación, ya que dichos aspectos son algunas causas de su muerte (Santhanam, 2018).

### 3.3 Anadara brasiliensis (Lamarck, 1819) como proxy para evaluar contaminación

Al ser organismos completamente sésiles en su vida adulta, los bivalvos pueden servir como bioindicadores de contaminación en su hábitat, ya que en ellos se acumulan ciertos metales pesados que resultan tóxicos. Lo anterior es relevante dado que diversas especies de bivalvos son consumidas

por el ser humano. Por otra parte, también se hace uso del nácar de las valvas de algunas especies y la extracción de las perlas que ciertos bivalvos generan (Camacho, 2008). Asimismo, como afirma Castillo (2014) “se tiene registro de que se han utilizado como moneda, material industrial y de construcción, en ritos religiosos y como artículos de ornato”.

*Anadara brasiliiana* (Lamarck, 1819) pertenece a la Familia Arcidae. Se caracteriza por tener una concha grande de aspecto cuadrado y color blanco, recubierta por un periostraco delgado y café. Cuenta con una charnela con gran número de dientes perpendiculares al eje principal. Es un organismo marino, que habita en fondos de arena mixta y gruesa, de aguas agitadas y poca profundidad, cuya distribución en México se circunscribe al golfo de México, desde Tamaulipas hasta Quintana Roo (Carpenter, 2002; García-Cubas y Reguero, 2007; WoRMS, 2021).

Esta especie es de utilidad en el estudio de la climatología, ya que algunas condiciones ambientales pueden ser inferidas con ayuda de los elementos traza (Bau *et al.*, 2018), que tienen una concentración en la Tierra entre  $10^{-2}$  y  $10^{-10}$  % (Juárez-Aguilar, 2017). Además del calcio de la concha de los bivalvos, hay elementos menores en ella, como el magnesio y estroncio, cuyas proporciones se pueden usar como indicadores ambientales (Camacho, 2008).

### **3.4 Tierras raras**

Dentro de la clasificación de elementos traza, existen las llamadas tierras raras. Existen valores de referencia que son los que dictan el intervalo en el cual puede existir un elemento, en este caso, tierras raras (REE, por sus siglas en inglés “rare earth elements”; Juárez-Aguilar, 2017) cuyos valores marcan un límite permitido, dentro del cual no afecta significativamente la salud pública o los ecosistemas. Se les llamó “tierras” porque están presentes en las mezclas de óxidos (anteriormente llamados tierras) y “raras” cuando se fueron descubriendo, debido a la dificultad para extraerlas o separarlas de otros elementos (García-Montalvo, 2020).

Algunas de las REE fueron descubiertas en Ytterby, Suecia, por lo que se le dio el nombre a una de ellas como iterbita y de ahí viene el nombre de iterbio, una de las REE. De esta última y de la cerita se obtuvo el itrio, entre otros elementos (American Chemical Society, 1999).

Los lantánidos o REE se caracterizan y distinguen del resto de los elementos de la tabla periódica debido a que su radio iónico disminuye al aumentar su número atómico (García, 2006); se pueden observar en un apartado especial de la tabla (Fig. 2) y están conformados por el lantano (La), cerio (Ce), praseodimio (Pr), neodimio (Nd), prometio (Pm), samario (Sm), europio (Eu), gadolinio (Gd), terbio (Tb), disprosio (Dy), holmio (Ho), erbio (Er), tulio (Tm), iterbio (Yb), lutecio (Lu). A su vez, los lantánidos se subdividen en lantánidos ligeros (LREE: La a Nd), medios (MREE: Sm a Dy) y elementos de tierras raras pesadas (HREE: Ho a Lu) (Rollinson, 1993).

**Tabla Periódica de los Elementos de la RSEQ**

1 H hidrógeno 1.00784	2 He helio 4.00260											13 Al aluminio 26.981538	14 Si silicio 28.0855	15 P fósforo 30.973762	16 S azufre 32.06	17 Cl cloro 35.45	18 Ar argón 39.948												
3 Li litio 6.941	4 Be berilio 9.0122											19 K potasio 39.0983	20 Ca calcio 40.078	21 Sc escandio 44.955912	22 Ti titanio 47.88	23 V vanadio 50.9415	24 Cr cromo 51.9961	25 Mn manganeso 54.938045	26 Fe hierro 55.845	27 Co cobalto 58.933195	28 Ni níquel 58.6934	29 Cu cobre 63.546	30 Zn zinc 65.38	31 Ga galio 69.723	32 Ge germanio 72.6305	33 As arsénico 74.9216	34 Se selenio 78.9718	35 Br bromo 79.904	36 Kr kriptón 83.796
11 Na sodio 22.98976928	12 Mg magnesio 24.304	3 B boro 10.811	4 C carbono 12.011	5 N nitrógeno 14.0064	6 O oxígeno 15.999	7 F flúor 18.9984	8 Ne neón 20.180	9 F flúor 18.9984	10 Ne neón 20.180	11 Na sodio 22.98976928	12 Mg magnesio 24.304	13 Al aluminio 26.981538	14 Si silicio 28.0855	15 P fósforo 30.973762	16 S azufre 32.06	17 Cl cloro 35.45	18 Ar argón 39.948												
19 K potasio 39.0983	20 Ca calcio 40.078	21 Sc escandio 44.955912	22 Ti titanio 47.88	23 V vanadio 50.9415	24 Cr cromo 51.9961	25 Mn manganeso 54.938045	26 Fe hierro 55.845	27 Co cobalto 58.933195	28 Ni níquel 58.6934	29 Cu cobre 63.546	30 Zn zinc 65.38	31 Ga galio 69.723	32 Ge germanio 72.6305	33 As arsénico 74.9216	34 Se selenio 78.9718	35 Br bromo 79.904	36 Kr kriptón 83.796												
37 Rb rubidio 85.4678	38 Sr estroncio 87.62	39 Y itrio 88.90584	40 Zr zirconio 91.224	41 Nb niobio 92.90638	42 Mo molibdeno 95.94	43 Tc tecnecio 98.90625	44 Ru rutenio 101.072	45 Rh rodio 102.9055	46 Pd paladio 106.42	47 Ag plata 107.8682	48 Cd cadmio 112.411	49 In indio 114.818	50 Sn estaño 118.710	51 Sb antimonio 121.757	52 Te teluro 127.603	53 I yodo 126.90547	54 Xe xenón 131.29												
55 Cs cesio 132.90545196	56 Ba bario 137.327	57-71 lantánidos	72 Hf hafnio 178.49	73 Ta tantalio 180.94788	74 W wolframio 183.84	75 Re renio 186.207	76 Os osmio 190.23	77 Ir iridio 192.222	78 Pt platino 195.084	79 Au oro 196.966569	80 Hg mercurio 200.59	81 Tl talio 204.38	82 Pb plomo 207.2	83 Bi bismuto 208.9804	84 Po polonio 209	85 At astato 210	86 Rn radón 222												
87 Fr francio 223	88 Ra radio 226	89-103 actínidos	104 Rf rutherfordio 261	105 Db dubnio 262	106 Sg seaborgio 263	107 Bh bohrio 264	108 Hs hasio 265	109 Mt meitnerio 266	110 Ds darmstadtio 271	111 Rg roentgenio 272	112 Cn copernicio 285	113 Nh nihonio 284	114 Fl flerovio 289	115 Mc moscovio 288	116 Lv livermorio 293	117 Ts teneso 294	118 Og oganésio 294												
57 La lantano 138.90547	58 Ce cerio 140.12	59 Pr praseodimio 140.90765	60 Nd neodimio 144.242	61 Pm prometio 144.91262	62 Sm samario 150.36	63 Eu europio 151.964	64 Gd gadolinio 157.254	65 Tb terbio 158.92534	66 Dy disprosio 162.50019	67 Ho holmio 164.93032	68 Er erbio 167.259	69 Tm tulio 168.93048	70 Yb iterbio 173.05448	71 Lu lutecio 174.967															
89 Ac actinio 227	90 Th torio 232.03772	91 Pa protactinio 231.03688	92 U uranio 238.02891	93 Np neptunio 237.048173	94 Pu plutonio 244.06422	95 Am americio 243.061381	96 Cm curio 247.070353	97 Bk berkelio 247.070353	98 Cf californio 251.083288	99 Es einsteinio 252.083288	100 Fm fermio 257.103756	101 Md mendeléyevio 258.103756	102 No nobelio 259.103756	103 Lr lawrencio 260.103756															

Figura 2. Tabla periódica de los elementos. Modificada de la Real Sociedad Española de Química (2017).

Las REE tienen diferentes usos hoy en día. Por ejemplo, en la elaboración de catalizadores, computadoras, lámparas LED, procesos petroquímicos, aviones, barcos, tanques, etc. (Echeverri y Parra, 2019). Dicho lo anterior, se señala que ha habido un aumento en el interés de las REE desde el ámbito científico y económico, ya que hay una constante preocupación por la oferta y la demanda de estas, dado que su uso se ha visto incrementado. Por medio de diversos análisis geoquímicos, se ha

detectado su presencia en cuerpos de agua, desde los marinos, hasta las aguas subterráneas; clara consecuencia de que, al ser cada vez más utilizadas, son proporcionalmente liberados al ambiente (Merschel y Bau, 2015).

Conocer la distribución de la concentración de las REE en muestras geológicas y biológicas puede brindar información sobre el origen y las características de las muestras que las contiene (Zhu, 2004). En este trabajo, se ha elegido su análisis en las muestras de bivalvos para poder determinar diferentes datos a nivel de interpretación de variables ambientales sobre su entorno. Para tener patrones que contribuyan a interpretarlos correctamente, es necesario llevar a cabo correcciones por medio de una normalización de los datos obtenidos. Para realizar lo anterior, hay que tener en cuenta las anomalías obtenidas, las cuales serán los indicadores que hagan legibles las variaciones en REEs, que son plasmadas en un diagrama multielemental normalizado. En el presente trabajo se ha llevado a cabo una normalización frente al estándar PAAS (Lutita Australiana Post-Arqueana) y se utiliza este patrón debido a que se considera que este es similar al promedio de la corteza continental superior (McLennan, 1989).

Una anomalía es una desviación obtenida por encima o por debajo del valor cero, y debe ser considerada después del proceso de normalización (Sánchez-Beristain y López-Esquivel, 2011). Posterior a la normalización se obtiene un patrón que puede ser comparado con estudios previos. Ello permite determinar la existencia de anomalías que exponen disimilitudes con el patrón REE+Y, el cual funciona como punto de partida en la descripción de variaciones y ser capaces de determinar el tipo de ambiente de procedencia de la muestra, por ejemplo, oxidante, dulceacuícola, antropogénico, entre otros. En este estudio se utilizaron tierras raras y además itrio, debido a que este tiene carga atómica y radio iónico similar a las tierras raras pesadas (Juárez-Aguilar, 2017).

La utilidad de los análisis de tierras raras e itrio puede funcionar también en ecología, como trazador geoquímico. Como ya se mencionó, los bivalvos se alimentan por medio de la filtración del agua e

incorporan sus nutrientes y como expresan Akagi y Edanami (2017), en el proyecto en el cual trabajaron con REE e Y en bivalvos, “la medida en que las REEs se liberan de la materia sólida en sus órganos digestivos, influye en su composición”. Algunos bivalvos pueden funcionar como bioindicadores de metales pesados porque tienden a acumularlos en sus tejidos y en su concha, por lo que su presencia puede ser detectada en estos (Merschel y Bau, 2015).

#### **4. HIPÓTESIS**

En virtud de lo encontrado en estudios anteriores, se espera que la señal de las tierras raras obtenidas del material de *Anadara brasiliiana* (Lamarck), proveniente de Barra de Cazonas, sea legible para interpretar señales ambientales. También se espera poder analizar directamente los contenidos de tierras raras e itrio y que estos reflejen indicadores de anomalías que señalen su origen marino, así como condiciones modernas de contaminación antropogénica, como la presencia de hidrocarburos y otros contaminantes, dada su buena conservación, ya que las muestras pertenecen al Holoceno, y parecen no presentar diagénesis.

#### **5. OBJETIVOS**

##### ***5.1 General***

Realizar análisis geoquímicos de las tierras raras e itrio a los bivalvos seleccionados, con el fin de identificar su fuente y conocer las condiciones ambientales en las que los organismos estuvieron implicados.

##### ***5.2 Particulares***

Determinar variables del ambiente de depósito con base en las concentraciones de tierras raras e itrio.

Dichas variables incluyen:

- Identificación del tipo de cuerpo hídrico, mediante la presencia de anomalías de La e Y.
- Condiciones de óxido-reducción del agua por medio de la anomalía de Ce.



## 6. ÁREA DE ESTUDIO

El área de estudio es la Barra de Cazonos (Fig. 3), que se localiza en la Cuenca del Río Cazonos, posee una extensión territorial de 1590 km<sup>2</sup> (Rodríguez-López, 2016), en el occidente del golfo de México. Sus coordenadas son: 20°43'N, 97°12'W, en Cazonos de Herrera, Veracruz. Tiene límite al norte con Tuxpan, al este se ubica el golfo de México, al sur Papantla y al oeste Tihuatlán (INEGI, 2009).

El territorio es de clima cálido con abundantes lluvias en verano (INEGI, 2009) y está conformado en su mayoría por areniscas del Cenozoico y depósitos aluviales. Barra de Cazonos está ubicado en un margen continental pasivo y sus arenas provienen del Cinturón Volcánico Mexicano y del este de la Provincia Alcalina Oriental Mexicana (Armstrong-Altrin, 2009).

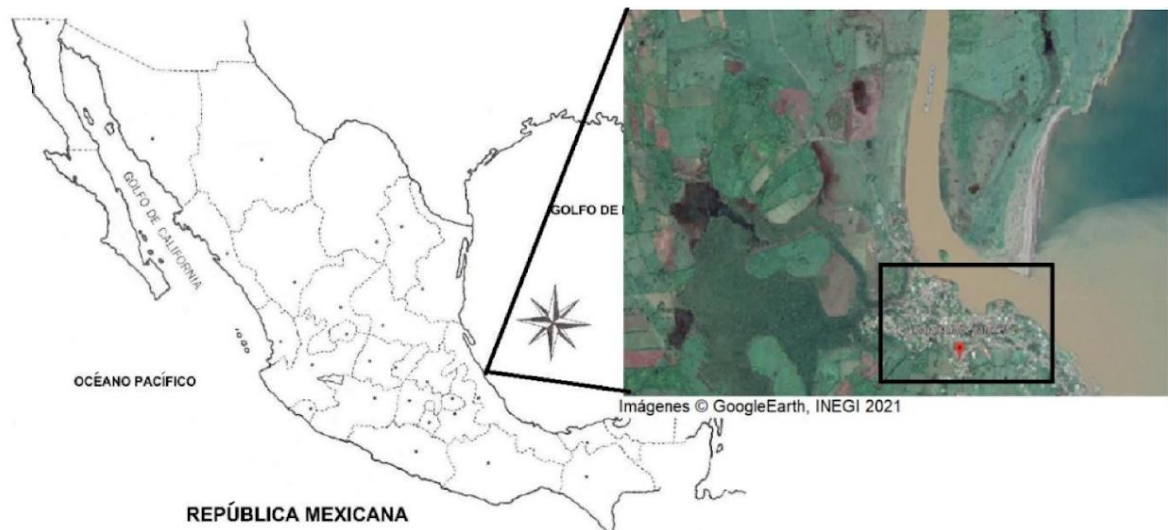


Figura 3. Mapa del área de estudio Playa Barra de Cazonos, Veracruz. La zona que está dentro del recuadro es donde se encontró la especie *Anadara brasiliiana*. Imagen modificada de Google Earth, 2021.

Las playas pertenecientes a Barra de Cazonos están sujetas a procesos propios de la dinámica costera, como lo son el oleaje, las mareas, las corrientes y el transporte de sedimento. Poseen vientos que se dirigen hacia el noroeste con velocidades desde 3 hasta 10 km/h, dependiendo el momento del año en que se midan (Ortíz-Valdés, 2013).

Barra de Cazonos pertenece a la Formación Tuxpan que es parte de la Cuenca Sedimentaria Tampico-Misantla e incluye una cantidad importante de las formaciones del Paleógeno-Neógeno marino ubicadas al este de México (Berrocal-Hernández, 2017). El río Cazonos se origina en el Sistema Montañoso de la Sierra Madre Oriental y desemboca en las aguas del golfo de México, pasando a través de Huauchinango, Apapantilla, Piedras Negras, Xicotepéc en Puebla; Coatzintla, Poza Rica y Barra de Cazonos en Veracruz.

Galindo (2005) reportó contaminación en el río Cazonos, tanto en columna de agua como en sedimentos, por la presencia de coliformes fecales, mesófilos aerobios y metales pesados, entre ellos plomo, en áreas circunscritas a la Petroquímica Escolín, Puente Cazonos e Infonavit “Gaviotas”. Dicho autor, concluyó que la contaminación se encuentra en aumento, aunque los niveles de contaminantes no sobrepasaban los límites máximos permisibles, según las Normas Oficiales Mexicanas.

## **7. METODOLOGÍA**

### ***7.1 Recolección, selección y limpieza de las muestras***

En Playa de Cazonos, Veracruz, se recolectaron 10 muestras de la especie de bivalvo *Anadara brasiliensis* (Lamarck, 1819) del 5 al 13 de diciembre de 2012; la recolección fue llevada a cabo por Sara Quiroz, Francisco Sour, Annette Rivera, Alina Hernández, Roberto Maya y Francisco Sánchez-Beristain. Las conchas se seleccionaron a partir de bivalvos de un tamaño no mayor a 25 mm, para poder introducirlos en los dispositivos de análisis. Se seleccionaron las valvas derechas para que todas pertenecieran a un organismo diferente. Posteriormente, las muestras se limpiaron con un aparato ultrasónico Cole Parmer 8893, en 2 ciclos de 30 segundos cada uno para eliminar los terrígenos. Las muestras fueron observadas en microscopio óptico y petrográfico y no presentaban

muestras de diagénesis, por lo que se llevaron a cabo los procedimientos que se describen a continuación.

### **7.2 Encapsulado de las muestras**

Subsecuente a la limpieza de valvas, cada una se encapsuló con resina cristal transparente y se cortaron con un disco de 1 mm de espesor, a 1400 rpm a la altura del umbo, con el dispositivo ISOMET 4000, del Taller de Ciencias de la Tierra, Facultad de Ciencias, UNAM. Finalmente, se llevó a cabo un pulido para eliminar las imperfecciones, con abrasivo del No. 400.

### **7.3 Técnica LA-ICP-MS**

Se utilizó espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo por ablación láser (LA-ICP-MS) para el análisis de REE+Y (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu) en el Laboratorio de Estudios Isotópicos, Centro de Geociencias, UNAM, utilizando la estación de trabajo de Ablación Láser Resonético L-50 acoplado a un Thermo Icap-Q ICPMS. El sistema de ablación láser está compuesto por un excímero COMPEX 220 ArF (23 ns FWHM,  $\lambda$  193 nm) y una celda de ablación de dos volúmenes proporcionada por Laurin-Technic. En la figura 4 se observan los puntos de la superficie de las muestras a las que fue dirigido el láser, considerando que la visualización es de perfil en la bisagra.



Figura 4. Los puntos rojos indican los puntos donde se efectuaron los análisis con el LA-ICP-MS en la bisagra de cada concha, para las muestras a) A2, b) A3 y c) A1.

#### 7.4 Normalización de datos y cálculo de las anomalías

Se utilizó el estándar PAAS (McLennan, 1989) para realizar la normalización (Tabla 1), tomando los valores de las concentraciones obtenidas de la técnica LA-ICP-MS. Posteriormente a la normalización, se elaboraron gráficas en Excel para obtener los patrones de REE+Y y poder observar con claridad las anomalías.

En el caso de las anomalías de Pr/Pr\* y algunas Ce/Ce\* fueron calculadas con la fórmula de Bau y Dulski (1996):

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

El resto de las anomalías de Ce/Ce\* fueron calculadas con la fórmula de Lawrence *et al.* (2006):

$$Ce^*_{SN} = Pr_{SN}/(Pr_{SN} + Nd_{SN})$$

La anomalía de Gd/Gd\* fue calculada con la fórmula de Zhang (2019):

$$\left(\frac{Gd}{Gd^*}\right)_{SN} = Gd_{SN}/(0.4Nd_{SN} + 0.6Dy_{SN})$$

donde SN=shale normalized (normalización con PAAS)

x/x\*=anomalía de x elemento

### 8. RESULTADOS

Los valores de  $\Sigma$ REE en las muestras analizadas van de 0.174 a 0.536 ppm (Tablas 1 y 2). A su vez, los valores de las anomalías de  $La_{SN}$  van de 0.002 a 0.271; los de  $Gd_{SN}$  van de 0.002 a 0.251; los de  $Sm_{SN}$  van de 0.004 a 0.094; los de  $Ce_{SN}$  van de 0.0001 a 0.0249. Por otra parte, los cocientes Pr/ $Yb_{SN}$  van de 0.060 a 0.153, Nd/ $Yb_{SN}$  van de 0.082 a 0.198 y Dy/ $Yb_{SN}$  van de 0.348 a 0.550 (Tabla 2). Al efectuar la representación gráfica de los valores normalizados a PAAS, se observa un patrón típico del agua de mar, reconocible por la presencia de anomalías positivas de La, Y y Gd, y negativa de Ce (comp. Bau, 1996), así como una positiva de Sm (Fig. 5a). Al comparar la gráfica promedio de estos patrones REE+Y contra otros provenientes de ambientes diversos (Fig. 5b), se observan diferentes anomalías, mismas que se cotejaron entre sí con el método de Bau (1996) para determinar si efectivamente se trata de anomalías reales (Fig. 6) y no de artificios de cálculo (comp.

Reygadas-Langarica *et al.*, 2019). No se observan otras anomalías relevantes que puedan ser identificadas, además de las mencionadas.

Tabla 1. Concentraciones en ppm y valores PAAS-normalizados de REE+Y en las conchas de *Anadara brasiliana* (Lamarck, 1819) y *Bathymodiolus aduloides*, *Mytilus edulis* y *Corbicula fluminea* (Bau *et al.*, 2010; Merschel y Bau, 2015) son incluidos para comparación.

	139La	140Ce	141Pr	143Nd	147Sm	151Eu	157Gd	159Tb	163Dy	89Y	165Ho	166Er	169Tm	172Yb	175Lu
<b>PAAS (McLennan, 1989; ppm)</b>	38.200	79.600	8.830	33.900	5.550	1.080	4.660	0.774	4.680	27.000	0.991	2.850	0.405	2.820	0.433
<b>Muestra <i>Anadara brasiliana</i> 1</b>	0.1966	0.0249	0.0096	0.0471	0.0229	0.0027	0.0251	0.0025	0.0180	0.2034	0.0052	0.0157	0.0029	0.0237	0.0039
<b>Normalización-PAAS</b>	0.0051	0.0003	0.0011	0.0014	0.0041	0.0025	0.0054	0.0032	0.0038	0.0075	0.0052	0.0055	0.0072	0.0084	0.0090
<b>Muestra <i>Anadara brasiliana</i> 2</b>	0.2440	0.0198	0.0102	0.0478	0.0941	0.0021	0.0216	0.0023	0.0195	0.2249	0.0061	0.0180	0.0033	0.0245	0.0046
<b>Normalización-PAAS</b>	0.0064	0.0002	0.0012	0.0014	0.0170	0.0019	0.0046	0.0030	0.0042	0.0083	0.0062	0.0063	0.0081	0.0087	0.0106
<b>Muestra <i>Anadara brasiliana</i> 3</b>	0.1572	0.0159	0.0085	0.0423	0.0549	0.0020	0.0197	0.0020	0.0139	0.1870	0.0051	0.0143	0.0017	0.0187	0.0032
<b>Normalización-PAAS</b>	0.0041	0.0002	0.0010	0.0012	0.0099	0.0019	0.0042	0.0026	0.0030	0.0069	0.0051	0.0050	0.0042	0.0066	0.0074
<b>Muestra <i>Anadara brasiliana</i> 4</b>	0.0938	0.0111	0.0046	0.0227	0.0917	0.0016	0.0129	0.0012	0.0074	0.1428	0.0022	0.0079	0.0010	0.0118	0.0021
<b>Normalización-PAAS</b>	0.0025	0.0001	0.0005	0.0007	0.0165	0.0015	0.0028	0.0016	0.0016	0.0053	0.0022	0.0028	0.0025	0.0042	0.0048
<b>Muestra <i>Anadara brasiliana</i> 5</b>	0.0807	0.0081	0.0035	0.0164	0.0225	0.0013	0.0098	0.0010	0.0064	0.3019	0.0047	0.0063	0.0012	0.0108	0.0015
<b>Normalización-PAAS</b>	0.0021	0.0001	0.0004	0.0005	0.0041	0.0012	0.0021	0.0013	0.0014	0.0112	0.0047	0.0022	0.0030	0.0038	0.0035
<b>Muestra <i>Anadara brasiliana</i> 6</b>	0.1319	0.0076	0.0076	0.0376	0.0351	0.0017	0.0173	0.0015	0.0116	0.1678	0.0044	0.0134	0.0016	0.0158	0.0031
<b>Normalización-PAAS</b>	0.0035	0.0001	0.0009	0.0011	0.0063	0.0016	0.0037	0.0019	0.0025	0.0062	0.0044	0.0047	0.0040	0.0056	0.0072
<b>Muestra <i>Anadara brasiliana</i> 7</b>	0.2712	0.0219	0.0119	0.0584	0.0518	0.0028	0.0251	0.0034	0.0218	0.2796	0.0078	0.0219	0.0041	0.0294	0.0054
<b>Normalización-PAAS</b>	0.0071	0.0003	0.0013	0.0017	0.0093	0.0026	0.0054	0.0044	0.0047	0.0104	0.0079	0.0077	0.0101	0.0104	0.0125
<b>Muestra <i>Anadara brasiliana</i> 8</b>	0.1846	0.0197	0.0090	0.0445	0.0402	0.0024	0.0235	0.0020	0.0172	0.1872	0.0047	0.0130	0.0021	0.0196	0.0038
<b>Normalización-PAAS</b>	0.0048	0.0002	0.0010	0.0013	0.0072	0.0022	0.0050	0.0026	0.0037	0.0069	0.0047	0.0046	0.0052	0.0070	0.0088
<b>Muestra <i>Anadara brasiliana</i> 9</b>	0.1288	0.0145	0.0080	0.0347	0.0389	0.0018	0.0178	0.0014	0.0157	0.1570	0.0034	0.0119	0.0022	0.0172	0.0026
<b>Normalización-PAAS</b>	0.0034	0.0002	0.0009	0.0010	0.0070	0.0017	0.0038	0.0018	0.0034	0.0058	0.0034	0.0042	0.0054	0.0061	0.0060
<b>Muestra <i>Anadara brasiliana</i> 10</b>	0.1242	0.0046	0.0058	0.0306	0.0412	0.0015	0.0197	0.0017	0.0178	0.3015	0.0067	0.0169	0.0034	0.0308	0.0047
<b>Normalización-PAAS</b>	0.0033	0.0001	0.0007	0.0009	0.0074	0.0014	0.0042	0.0022	0.0038	0.0112	0.0068	0.0059	0.0084	0.0109	0.0109
<b>*PAAS-promedio <i>Anadara brasiliana</i></b>	<b>0.0042</b>	<b>0.0002</b>	<b>0.0009</b>	<b>0.0011</b>	<b>0.0089</b>	<b>0.0018</b>	<b>0.0041</b>	<b>0.0025</b>	<b>0.0032</b>	<b>0.0080</b>	<b>0.0051</b>	<b>0.0049</b>	<b>0.0058</b>	<b>0.0072</b>	<b>0.0081</b>
<b>*PAAS-promedio <i>Bathymodiolus aduloides</i></b>	<b>0.0018</b>	<b>0.0009</b>	<b>0.0013</b>	<b>0.0013</b>	<b>0.0020</b>	<b>0.0898</b>	<b>0.0026</b>	<b>0.0019</b>	<b>0.0016</b>	<b>0.0023</b>	<b>0.0013</b>	<b>0.0011</b>	<b>0.0000</b>	<b>0.0008</b>	<b>0.0009</b>
<b>*PAAS-promedio <i>Mytilus edulis</i></b>	<b>0.0005</b>	<b>0.0002</b>	<b>0.0005</b>	<b>0.0006</b>	<b>0.0008</b>	<b>0.0023</b>	<b>0.0012</b>	<b>0.0009</b>	<b>0.0007</b>	<b>0.0009</b>	<b>0.0006</b>	<b>0.0005</b>	<b>0.0000</b>	<b>0.0003</b>	<b>0.0002</b>
<b>*PAAS <i>Corbicula fluminea</i> Leverkusen'2013</b>	<b>0.0113</b>	<b>0.0009</b>	<b>0.0017</b>	<b>0.0015</b>	<b>0.0038</b>	<b>0.0019</b>	<b>0.0019</b>	<b>0.0014</b>	<b>0.0012</b>	<b>0.0000</b>	<b>0.0010</b>	<b>0.0010</b>	<b>0.0000</b>	<b>0.0008</b>	<b>0.0007</b>

Tabla 2. Valores anomalías de REE de *Anadara brasiliana* (Lamarck, 1819), *Bathymodiolus aduloides*, *Mytilus edulis* y *Corbicula fluminea* (Bau *et al.*, 2010; Merschel y Bau, 2015) son incluidos para comparación.

	SREE	Pr/Yb <sub>SN</sub>	Nd/Yb <sub>SN</sub>	Dy/Yb <sub>SN</sub>	Y/Ho	Pr/Pr* Bau and Dulski, 1996	Ce/Ce* Bau and Dulski, 1996	Ce/Ce* Lawrence et al., 2006	Gd/Gd* Zhang et al., 2019
<b>Muestra <i>Anadara brasiliana</i> 1</b>	0.4008	0.1294	0.1653	0.4576	39.1154	1.2774	0.1004	0.3677	1.8810
<b>Muestra <i>Anadara brasiliana</i> 2</b>	0.5179	0.1330	0.1623	0.4796	36.8689	1.3928	0.0660	0.2628	1.5128
<b>Muestra <i>Anadara brasiliana</i> 3</b>	0.3594	0.1452	0.1882	0.4479	36.6667	1.3300	0.0787	0.2690	1.8532
<b>Muestra <i>Anadara brasiliana</i> 4</b>	0.2720	0.1245	0.1600	0.3779	64.9091	1.2878	0.0937	0.3441	2.2755
<b>Muestra <i>Anadara brasiliana</i> 5</b>	0.1742	0.1035	0.1263	0.3571	64.2340	1.3539	0.0811	0.3133	2.0739
<b>Muestra <i>Anadara brasiliana</i> 6</b>	0.2902	0.1536	0.1980	0.4424	38.1364	1.4290	0.0443	0.1429	1.9227
<b>Muestra <i>Anadara brasiliana</i> 7</b>	0.5369	0.1293	0.1652	0.4468	35.8462	1.3491	0.0651	0.2610	1.5460
<b>Muestra <i>Anadara brasiliana</i> 8</b>	0.3863	0.1466	0.1889	0.5288	39.8298	1.3066	0.0846	0.3127	1.8471
<b>Muestra <i>Anadara brasiliana</i> 9</b>	0.2989	0.1485	0.1678	0.5500	46.1765	1.5028	0.0852	0.2272	1.5769
<b>Muestra <i>Anadara brasiliana</i> 10</b>	0.3096	0.0601	0.0826	0.3482	45.0000	1.3678	0.0296	0.1209	1.5994
<b>Promedio-PAAS <i>Anadara brasiliana</i></b>	<b>0.3546</b>	<b>0.1274</b>	<b>0.1605</b>	<b>0.4436</b>	<b>44.6783</b>	<b>1.3597</b>	<b>0.0729</b>	<b>0.2622</b>	<b>1.8089</b>
<b>*Promedio PAAS <i>Bathymodiolus aduloides</i></b>	0.3287	1.6412	1.7381	2.1229	47.7500	1.1398	0.5796	0.7366	1.6932
<b>*Promedio-PAAS <i>Mytilus edulis</i></b>	0.0790	1.8581	2.2222	2.8594	44.6000	1.2024	0.4706	0.5591	1.7384
<b>*Promedio-PAAS <i>Corbicula fluminea</i></b>	0.6121	2.2341	2.0230	1.6040	n/a	1.4085	0.1339	0.4658	1.4545

La gráfica obtenida en la figura 5a muestra la pendiente positiva del patrón de REE+Y, típica de ambientes marinos. Y se aprecian de manera notable las anomalías positivas de La<sub>SN</sub>, Gd<sub>SN</sub>, Sm<sub>SN</sub> e Y<sub>SN</sub>, así como la negativa de Ce<sub>SN</sub>. En la figura 5b se exhibe la tendencia similar en el patrón REE+Y de *Anadara brasiliana* y las otras especies propuestas para su comparación, con la mayoría de las anomalías resultantes también visibles en dicha gráfica.

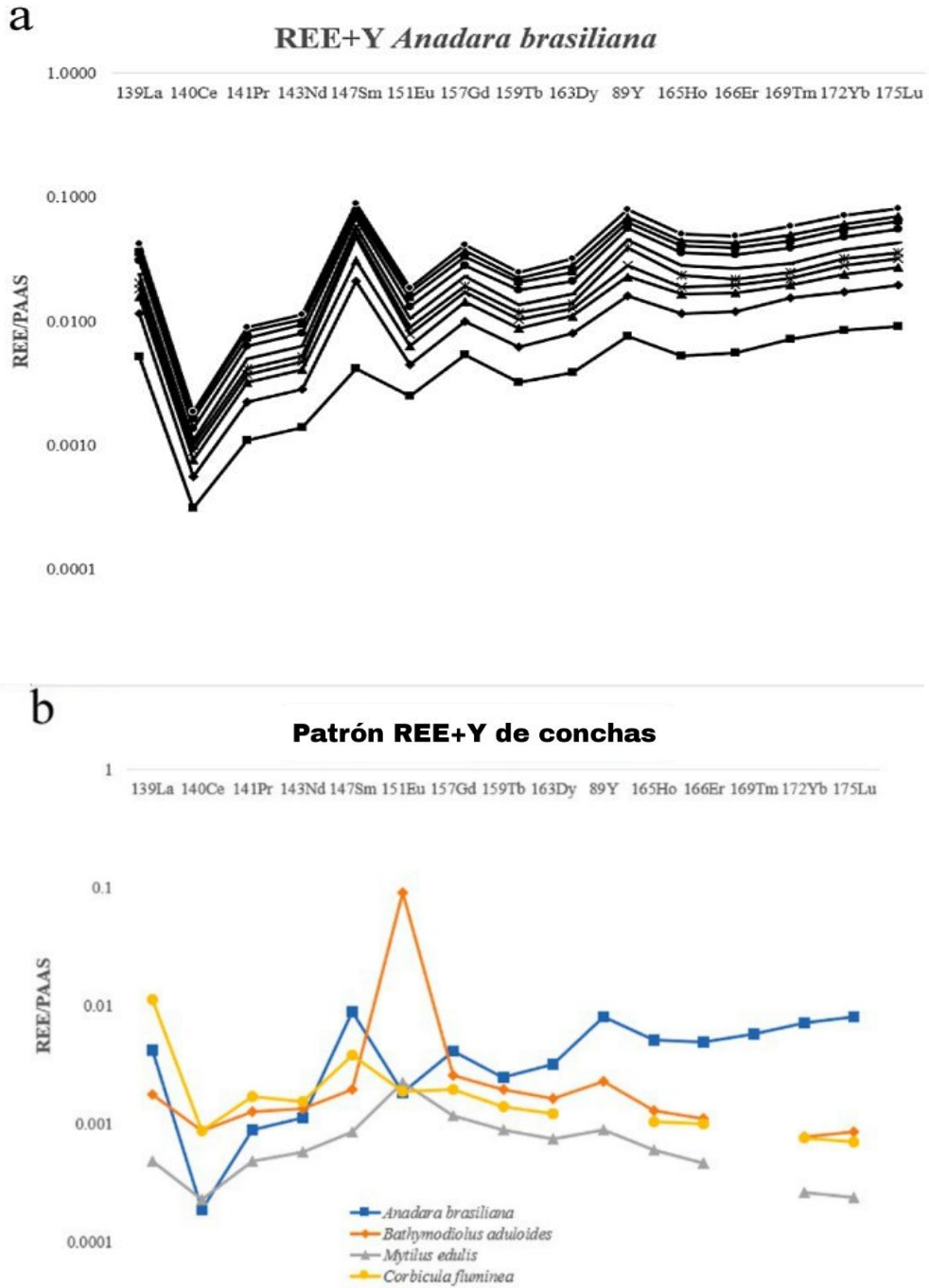


Figura 5. a) Patrones de elementos tierras raras + itrio (REE + Y) de conchas de *Anadara brasiliana* de Playa Norte, Barra de Cazones (Veracruz, México). b) Los patrones para las especies marinas *Bathymodiolus aduloides* y *Mytilus edulis*, así como las especies de agua dulce *Corbicula fluminea* se muestran para comparar, junto con los valores promedio de REE + Y/ PAAS para *A. brasiliana* (Lamarck, 1819).

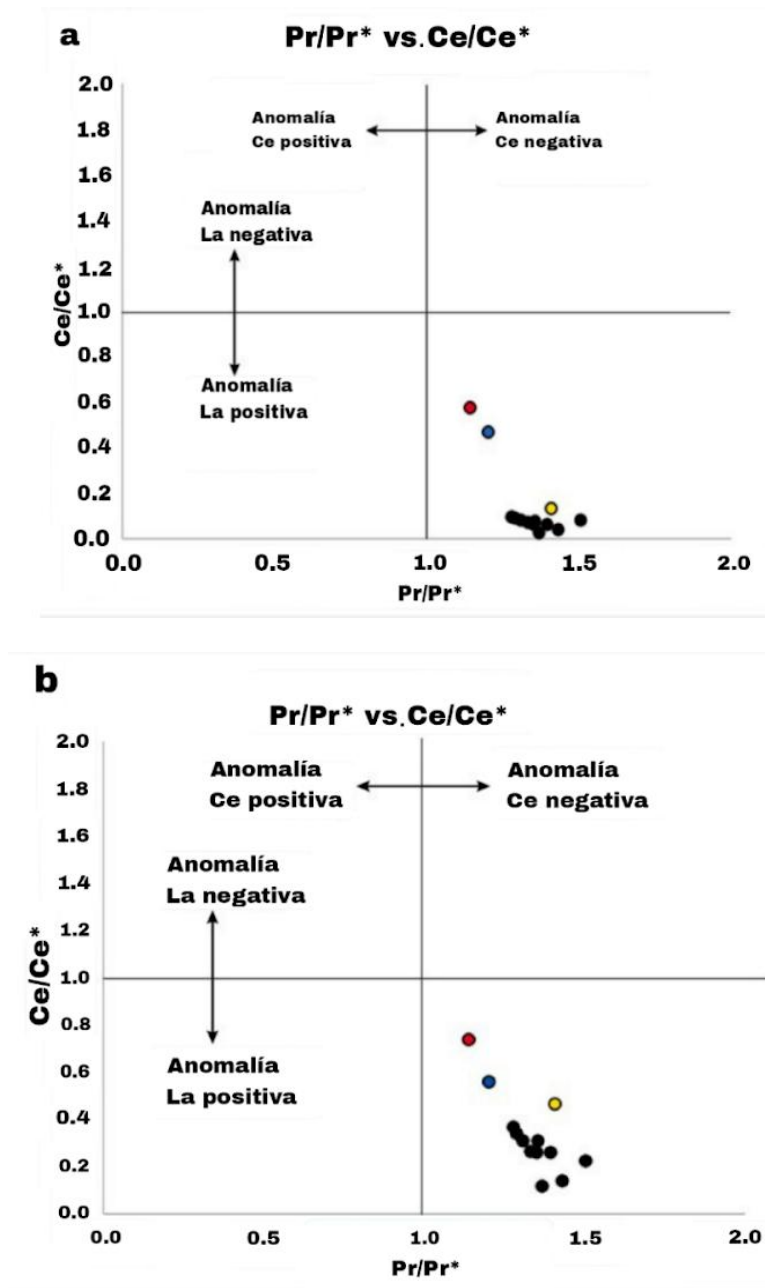


Figura 6. a) Diagrama de discriminación con base en la fórmula de Bau y Dulski (1996), en la cual los valores obtenidos resultan en el cuadrante positivo de La y negativo de Ce; al igual que en b), cuyos valores fueron calculados por medio de la fórmula de Lawrence *et al.* (2006). Dicho cuadrante corresponde a ambientes marinos con condiciones óxicas. Se incluyen *Bathymodiolus* (rojo), *Mytilus edulis* (azul) y *Corbicula fluminea* (amarillo) para su comparación.

## 9. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la tabla 1 se muestran los promedios obtenidos para los análisis geoquímicos de tierras raras + itrio en las conchas de los bivalvos de la especie *Anadara brasiliana* (Lamarck), así como los



valores resultantes de la normalización hecha con el estándar PAAS (Lutitas Australianas Post-Arqueanas), resultando lo siguiente: La= 0.0042, Ce= 0.0002, Pr= 0.0009, Nd= 0.0011, Sm= 0.0089, Eu= 0.0018, Gd= 0.0041, Tb= 0.0025, Dy= 0.0032, Y= 0.0080, Ho= 0.0051, Er= 0.0049, Tm= 0.0058, Yb= 0.0072 y Lu= 0.0081. Se incluyen los promedios de otras especies recientes y se utilizan para comparación porque tienen Sm/Sm\*. Dichas especies son los bivalvos marinos *Bathymodiolus aduloides* y *Mytilus edulis*, extraídas del análisis de Bau *et al.* (2010) y *Corbicula fluminea*, especie de agua dulce que provienen de Alemania y que se utilizaron para comparación porque son indicadoras de contaminación antropogénica vía REE, fueron analizadas por Merschel y Bau (2015).

La tabla 2 muestra las concentraciones de los elementos de las tierras raras + itrio en las conchas de *Anadara brasiliana* (Lamarck); el valor agregado de la suma de REE es en promedio 0.354 ppm, mientras que los promedios de Y son 0.302 ppm. Se pueden observar dos gráficas: en la figura 5: a) se describe el comportamiento de las REE + Y, resaltando las anomalías positivas de La, Sm, Gd e Y, aunque en las anomalías negativas se presenta el Ce; y b) se observa la comparación gráfica con los valores promedio de las otras tres especies marinas y en general sobresale que *A. brasiliana* (Lamarck) tiene un comportamiento similar a *C. fluminea*; sin embargo, las 4 especies tienen una tendencia similar hacia una pendiente positiva.

### **9.1 Patrón de REE+Y en conchas de *Anadara brasiliana* (Lamarck)**

Los patrones de REE+Y en conchas de *Anadara brasiliana* (Lamarck) son una opción viable para evaluar las condiciones ambientales en las que se hallaron dichas muestras, debido a que a través de las REE+Y se puede obtener información acerca del estado de oxidación, pH, salinidad, temperatura e incluso proveniencia de fuentes hidrotermales (Hohl *et al.*, 2015; Tostevin *et al.*, 2016).

En la figura 5b se observa una comparación del patrón de REE+Y entre *Anadara brasiliana* (Lamarck) y otras muestras donde se realizaron análisis similares de REE+Y en bivalvos. En el caso de *Corbicula fluminea*, a pesar de ser un bivalvo de agua dulce, también se encontró una anomalía atípicamente positiva de La y Sm a las que Merschel y Bau (2015) le atribuyeron origen antropogénico derivado de la industria del petróleo. Por otra parte, la anomalía acentuadamente positiva de Eu en el bivalvo *Bathymodiolus* es un reflejo del ambiente hidrotermal en el que habita (representa la interacción de altas temperaturas con las rocas), esto no se aprecia con *Mytilus edulis* que pertenece a ambiente litoral (Bau *et al.*, 2010).

A continuación, se resumirá el conjunto de variables que se pueden interpretar a partir del análisis de un patrón REE+Y proveniente de ambientes marinos, para efectuar la comparación con los datos obtenidos en el presente trabajo. Desde 1982, Elderfield y Greaves describieron el patrón típico de agua de mar, comparándolo con muestras de diversos sitios. El patrón presenta lo siguiente: anomalía positiva de La/La\*, anomalía negativa de Ce/Ce\*, leve anomalía positiva de Gd/Gd\*, pendiente positiva de LREE vs. MREE y HREE. Adicionalmente, Bau (1996), describe la anomalía de Y, concluyendo así que es un factor identificable en el agua marina, por los valores supercondríticos.

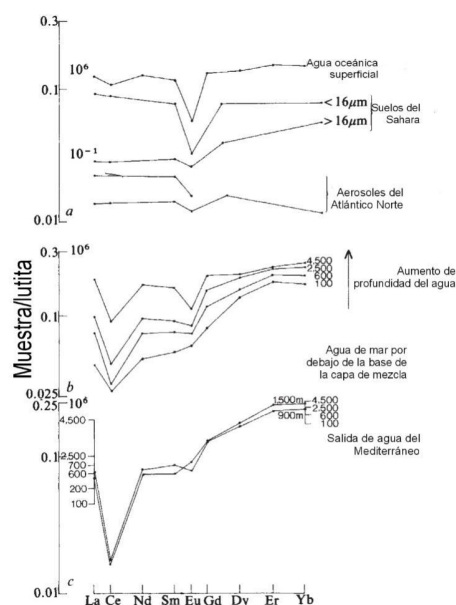


Figura 7. Patrones REE: a agua marina superficial comparada con suelos de Sahara y aerosoles del Atlántico del Norte; b, agua marina debajo de la base de la capa de mezcla, 100-4500 m; c, agua marina en el núcleo del Mediterráneo, 900-1500

m. Modificada de Elderfield y Greaves, 1982.

## 9.2 Proporción Y/Ho

La anomalía positiva de Itrio expuesta en los patrones de REE+Y es típica de agua marina, lo cual es esperado, ya que las muestras de *Anadara brasiliiana* (Lamarck) pertenecen a un organismo marino. Como se menciona anteriormente, el Y tiene características geoquímicas parecidas a las REE, por ello que el aumento en la complejidad de sus reacciones químicas en agua marina tendrá un comportamiento similar al Ho. Las variaciones que existen cuando se lleva a cabo la normalización con PAAS para las REE+Y se suelen expresar en patrones o en relaciones entre los REE, en específico su relación con el Ho debido a que es muy similar a este, pero es más afín a los terrígenos que el Ho, por lo que refleja la presencia de los mismos (Hohl *et al.*, 2015).

En el caso de la relación Y/Ho, la cual se utiliza para confirmar si existe una anomalía del Y, se obtuvo un intervalo de 35.85 a 64.91 (promedio: 44.68, confirmando la presencia de la anomalía positiva de Y y que la muestra proviene de ambiente marino), como se puede observar en la tabla 1. Cuatro de dichas muestras presentan una relación supercondrítica (44-74 para agua marina), que es superior a lo que presenta una condrita (28-43 para agua marina) (Byrne y Lee, 1993; Bolhar y van Kranendonk, 2007), lo que tiene sentido, ya que *Anadara brasiliiana* (Lamarck) es una especie perteneciente a ambientes marinos, por lo tanto, refleja señales marinas como lo antes mencionado. El Ho es mayormente secuestrado por particulados que el Y por los oxihidróxidos, dotando de mayor permanencia a este último en la columna de agua (Ernst y Bau, 2020).

## 9.3 $LREE_{SN}$ y $MREE_{SN}$ vs. $HREE_{SN}$

El agotamiento de LREE y MREE con respecto al enriquecimiento de HREE es una característica típica de las REE en agua marina (Bolhar *et al.*, 2004; Bau y Ernst, 2020). Dicho agotamiento fue determinado por medias de las relaciones  $Pr_{SN}/Yb_{SN}$ ,  $Nd_{SN}/Yb_{SN}$  y  $Dy_{SN}/Yb_{SN}$ , esta evaluación se llevó a cabo para buscar señales de REE de agua marina. Las medias obtenidas de  $Pr_{SN}/Yb_{SN}$ ,

$Nd_{SN}/Yb_{SN}$  fueron 0.127 y 0.160 respectivamente, contra el moderado agotamiento de HREE calculado por medio de  $Dy_{SN}/Yb_{SN}$  con un promedio de 0.443. Y esto es relevante, debido a que la pendiente positiva indica que las REE están más pobres que las HREE y MREE, como en el agua marina. Al reflejarse en las conchas, la señal marina de REE se muestra de nuevo.

#### **9.4 Anomalía de La**

La anomalía de  $La_{SN}$  puede tener un origen antropogénico, debido a que normalmente no hay anomalía de La tan pronunciada en el mar, y una fuente posible puede ser la contaminación, ya que este elemento es utilizado en la industria petrolera y reacciones químicas como catalíticos de cracking (Song *et al.*, 2016; Munemoto *et al.*, 2020) y la actividad petrolera en Poza Rica es considerable (Flores-Cruz, 2016).

En los datos presentados en las figuras 5a y 5b se observan anomalías positivas de lantano, las cuales son típicas en diagramas de REE+Y normalizadas con lutita (Bolhar *et al.*, 2004). En la tabla 2 se obtuvieron anomalías de  $La/La^*$  y  $Ce/Ce^*$  con base en la fórmula de Bau y Dulski (1996) y de Lawrence *et al.* (2006). A partir de los cálculos anteriores, se graficaron diagramas de discriminación para cada fórmula, con el objetivo de localizar los cuadrantes correspondientes para las anomalías de  $La_{SN}$  y  $Ce_{SN}$ . En la figura 6a se graficaron los cálculos de la fórmula de Bau y Dulski (1996) para  $Ce/Ce^*$  vs.  $Pr/Pr^*$  y en la figura 6b los pertenecientes a la fórmula de Lawrence *et al.* (2006) para  $Ce/Ce^*$  vs.  $Pr/Pr^*$ ; en dichas gráficas se observan valores  $<1$  para  $Ce/Ce^*$  y valores  $>1$  en  $Pr/Pr^*$ , resultando así, anomalías positivas de La en todas las conchas. Como se puede observar en las figuras 6a y 6b todos los valores se ubicaron en el cuadrante “ $La_{SN}$  positivo/  $Ce_{SN}$  negativo (IV)” de ambos diagramas para las conchas de *Anadara brasiliiana*. Las anomalías positivas de La son propias de los patrones REE+Y de agua de mar.

### 9.5 Anomalía de Ce

Las anomalías de Ce son un confiable proxy de condiciones redox en ambientes marinos carbonatados. Sin embargo, dichos carbonatos pueden experimentar lixiviación al analizar las REE+Y (Tostevin *et al.*, 2016). En las figuras 5a y 5b se puede observar que existe una anomalía negativa de Ce, la cual se presenta en un patrón típico de agua marina moderna de REE+Y (Bolhar *et al.*, 2004) y la presencia de una anomalía negativa de  $Ce_{SN}$ , la cual también se observa en el diagrama de discriminación, indica un ambiente oxidante, ya que el Ce es geoquímicamente muy reactivo y redox-dependiente (Zaky *et al.*, 2016). Esto es debido a que el cerio tiene un estado de oxidación trivalente Ce (III) -que es menos soluble- y uno tetravalente Ce (IV) (Hohl, 2015) que, al ser más soluble, es removido por las partículas suspendidas a través de la columna de agua. Así, se explica su empobrecimiento en el patrón REE+Y (Bolhar *et al.*, 2004).

Las anomalías de  $Ce_{SN}$  (tabla 2) obtenidas a partir de los valores de 0.37 (A10) a 0.106 (A4) fueron calculadas con la fórmula de Bau y Dulski (1996), y del 0.130 al 0.351 se calcularon de acuerdo con Lawrence *et al.* (2006). Dichos valores indican que hay una verdadera anomalía negativa de  $Ce_{SN}$  en las muestras analizadas en el presente trabajo.

### 9.6 Anomalía de Sm

De manera atípica, para todas las muestras de *Anadara brasiliiana* se observan anomalías considerablemente positivas de samario. En el patrón de REE+Y de la figura 5a., Bau y Merschel (2015) obtuvieron una anomalía de Sm similar en muestras de *Corbicula fluminea*, atribuyéndose esto a aportes antropogénicos de la industria petrolera en el agua de los ríos Rhine y Weser, Alemania (figura 5b).

La industria petrolera en Veracruz surgió a finales del siglo XIX, trayendo consigo un crecimiento demográfico en comunidades como Poza Rica y la explotación de hidrocarburo se fue abriendo paso como la principal actividad del sitio (Flores-Cruz, 2016). Poza Rica se considera de las ciudades petroleras más importantes de México, por su extracción y exploración de petróleo y tratamiento de gas (Barcelata-Chávez, 2012). Ha habido algunos periodos de crisis de producción en la industria petrolera en Poza Rica. Sin embargo, en el año 2000, hubo un auge en la producción con la implementación de proyectos que incluían empresas extranjeras que llevaban a cabo la explotación del energético, a la par de PEMEX (Rodríguez-San Martín, 2019). Esto sugiere en que la actividad de la industria petrolera en Veracruz ha tenido un importante papel en la contaminación de los cuerpos acuáticos que se encuentran presentes en la zona y ello explicaría la atípica anomalía positiva de  $S_{mSN}$  encontrada en las muestras analizadas en este trabajo. Como afirmaban Galindo *et al.* (2005), el Río Cazonas tiene un considerable aporte de contaminantes atribuibles a dicha industria, tal como el caso expuesto por Bau y Merschel (2015), donde dan cuenta de la presencia de Sm que se encuentra como producto del proceso de crackeo catalítico.

### **9.7 Anomalía de Gd**

Las anomalías positivas de gadolinio observadas en las figuras 5a y 5b son características de agua de mar moderna, por los afluentes fluviales que aportan Gd proveniente de los equipos de imagen por resonancia magnética (MRI por sus siglas en inglés) (Ernst y Bau, 2020). No obstante, la anomalía resultante en el presente estudio es mayor que lo típicamente observado. Para los valores calculados de  $Gd/Gd^*$  se utilizó la fórmula de Zhang *et al.* (2019), la cual considera al neodimio y disprosio normalizados con PAAS y proporciona resultados fiables para obtener  $Gd/Gd^*$ , pues no involucran al samario, en este caso, con distribución anómala. Se obtuvieron anomalías entre el rango de 1.513 a 2.276 con dicha ecuación.

El Río Cazones atraviesa diferentes comunidades humanas e industrias, antes de derivar en el golfo de México, lo cual favorece que su afluente se contamine en el trayecto y vaya adquiriendo elementos contaminantes, como el Gd (Galindo *et al.*, 2005). Algunos organismos acuáticos absorben y desechan el gadolinio, el cual se mantiene en el sistema acuático; aunque en algunos casos, dichos organismos expuestos acumulan el Gd en el intestino y más adelante, pueden llegar a formar parte de la cadena alimentaria humana y tener efectos negativos (Lingott *et al.*, 2016), como daños en la estructura del túbulo renal, además de que puede ser tóxico para las células humanas; en general, una acumulación considerable de REE puede causar problemas a la salud que pueden ser mortales (Adeel *et al.*, 2019).

El sistema de diagnóstico a través de imágenes de resonancia magnética (MRI) es un método frecuentemente utilizado por la medicina, para hacer análisis de anatomía y fisiología. Algunos de sus principales agentes de contraste son compuestos hechos con base en el gadolinio, por lo que los niveles de este han aumentado en el listado de desechos de origen antropogénico, cuyo destino pueden ser los ríos y, por lo tanto, desembocados más tarde en aguas oceánicas (Bau y Dulski, 1996; Song *et al.*, 2016).

Por esta razón, es posible haber encontrado una significativa anomalía positiva de Gd en el patrón de REE+Y de *Anadara brasiliiana*, por ello se puede inferir que la abundancia del Gd es debida a un aporte antropogénico.

## 10. CONCLUSIÓN

Con base en los análisis anteriores, se determinó que las muestras de *Anadara brasiliiana* (Lamarck, 1819) que se obtuvieron en Barra de Cazonos, Veracruz son un proxy confiable para el análisis de REE en medios marinos. Las conchas analizadas mostraron un patrón de REE+Y coincidente con su origen marino, considerando que *Anadara brasiliiana* es un bivalvo marino, así como también a la contaminación antropogénica que puede deberse a la trayectoria que realiza el Río Cazonos y finalmente, desemboca en el océano. Se encontró:

- La/La\* positiva

-Ce/Ce\* negativa (también indica ambientes óxicos, lo cual es relevante porque sugiere que Ce/Ce\* se podría usar exitosamente para indicar condiciones redox en otras muestras recientes e incluso pasadas).

-Y/Y\* positiva

-Relación supercondrítica Y/Ho

-Un agotamiento de LREE<sub>SN</sub> y MREE<sub>SN</sub> en contraste con el enriquecimiento de HREE<sub>SN</sub> (mostrado en las relaciones Pr<sub>SN</sub>/Yb<sub>SN</sub>, Nd<sub>SN</sub>/Yb<sub>SN</sub> y Dy<sub>SN</sub>/Yb<sub>SN</sub> <1), que significa que existe una pendiente positiva en el patrón REE+Y.

Adicionalmente, se da cuenta en el presente estudio de Sm/Sm\* y Gd/Gd\* positivas, que podrían indicar contaminación antropogénica. Por un lado, las anomalías de Sm<sub>SN</sub> se asocian con la industria de hidrocarburos y las anomalías halladas en el Gd<sub>SN</sub> con la industria farmacéutica, debido al amplio uso de este elemento en las resonancias magnéticas, dichos compuestos son evacuados por los organismos y drenados en los sistemas acuáticos, cuyo destino último es su desembocadura en los océanos.

El presente trabajo es una aportación más que indica la importancia de las REE como proxies ambientales y como perspectiva a futuro en muestras recientes y también pasadas. Es la primera vez



que se reporta esto en el área y en bivalvos para el país, aportando a un mayor entendimiento de las implicaciones ambientales que tienen algunas actividades antropogénicas y el uso de ciertos materiales antes mencionados en los organismos y ambientes marinos (Valdés-Vilchis *et al.*, 2021).

## 11. BIBLIOGRAFÍA

- Adeel, M., Yinn, J., Zain, M., Nawab, A., Ahmad, M., Shafiq, M., Yi, H., Jilani, G., Javed, R., Horton, R., Rui, Y., Tsang, D. y Xing, B. (2019). Cryptic footprints of the rare elements on natural resources and living organisms. *Environment International*, 127, 785-800.
- Akagi, T. y Edanami, K. (2017). Sources of rare earth elements in shells and soft-tissues of bivalves from Tokyo Bay. *Marine Chemistry*, 194, 55-62.
- Alamo, M. y Rivas, G. (Eds.). (2007). *Niveles de organización en animales*. UNAM.
- American Chemical Society. (1999). Separation of rare earth elements. *A National Historic Chemical Landmarks*, 27, 1-4.
- Armstrong-Altrin, J. (2009). Provenance of sands from Cazonos, Acapulco and Bahía Kino beaches, México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 26, 764-782.
- Audesirk, T., Audesirk, G. y Byers, B. (2012). *Biología. La vida en la Tierra con fisiología* (9.ª ed.) Pearson Educación de México, S.A de C.V.
- Bau, M., Balan, S., Schmidt, K. y 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, 310-316.
- Bau, M. y Dulski, P. (1996). Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa. *Precambrian Research*, 79, 37-55.
- Bau, M., Schmidt, K., Pack, A., Bendel, V. y 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 (1), 142-149.
- Berrocal-Hernández, P. (2017). Galerías de crustáceos en la Formación Tuxpan; Mioceno (Langhiano) de la desembocadura del Río Cazonos, Estado de Veracruz, México. [Tesis de licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México] Repositorio Institucional de la UNAM <https://repositorio.unam.mx/contenidos/galerias-de-crustaceos-en-la-formacion->

tuxpan-mioceno-langhiano-de-la-desembocadura-del-rio-cazones-estado-de-veracru-  
136723?c=4AAJ4Oyd=falseyq=\*:yi=1yv=1yt=search\_0yas=1

- Bolhar, R., Kamber, B., Moorbath, S., Fedo, C. y Whitehouse, M. (2004). Characterisation of early Archaean chemical sediments by trace element signatures. *Earth and Planetary Science Letters*, 222(1), 43-60.
- Bolhar, R. y Vankranendonk, M. (2007). A non-marine depositional setting for the northern Fortescue Group, Pilbara Craton, inferred from trace element geochemistry of stromatolitic carbonates. *Precambrian Research*, 155(3-4), 229–250.
- Brätz, H. y Klemm, R. (2002). Analysis of rare elements in geological samples by Laser Ablation - Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS). *Agilent Technologies* (5988-6305EN)
- Brusca, R., Moore, W. y Shuster, S. (2016). *Invertebrates* (2.<sup>a</sup> ed.). Sinauer Associates.
- Byrne, R. y Lee, J. (1993). Comparative yttrium and rare earth element chemistries in seawater. *Marine chemistry*, 44(2-4), 121-130.
- Camacho, H. (2008). Bivalvia. En Vázquez Mazzini, *Los Invertebrados fósiles* (387-436). Fundación de Historia Nacional.
- Carpenter, K. y De Angelis, N. (Eds.). (2002). *The living marine resources of the Western Central Atlantic* (Vol. 2, p. 1373). Rome: Food and agriculture organization of the United Nations.
- Castillo-Rodríguez, Z. (2014). Biodiversidad de moluscos marinos en México. *Revista mexicana de biodiversidad*, 85, 419-430.
- Echeverri, F. y Parra, J. (2019). Los lantánidos: ni tierras ni raras. *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, 43(167), 291-296.
- Elderfield, H. y Greaves, M. J. (1982). The rare earth elements in seawater. *Nature* 296 (5854), 214-219.
- Ernst, D. y Bau, M. (2021). Banded iron formation from Antarctica: The 2.5 Ga old Mt. Ruker BIF and the antiquity of lanthanide tetrad effect and super-chondritic Y/Ho ratio in seawater. *Gondwana Research*, 91, 97-111.

- Escobar-Navarro, M. (2008). Fundamentos de la Geoquímica del Petróleo. En *XI Congreso Latinoamericano de Geoquímica Orgánica*.
- Fersman, A. (1973). Geoquímica recreativa.
- Cruz, K. (2016) La construcción y evolución urbana de una ciudad media mexicana vinculada a la Industria del petróleo. El caso de Poza Rica de Hidalgo, Veracruz [Tesis de licenciatura]. Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa.
- Galindo, J., Castán, L., Lucas, M., Ortega, M. y Del Ángel, P. (2005). Contaminación del Río Cazones, Veracruz, México durante el periodo octubre 2004-junio 2005. *Revista científica UDO Agrícola*, 5(1), 74-80.
- García-Cubas, A. y Reguero, M. (2007). Catálogo ilustrado de Moluscos Bivalvos del Golfo de México y Mar Caribe. 1ª ed. ISBN: 978-970-32-4219-1. Disponible en: <https://books.google.com.ni/books?id=Sa3wB5TFh2gCyprintsec=frontcoverydq=Clase+bivalvia+pdfyhl=es-419ysa=Xyved=2ahUKEwjOrIvWjbyAhXGSjABHXx-DF4Q6AEwAXoECAUQA#v=onepageyqyf=false>
- Montalvo, V. G. (2020). Los intrigantes elementos químicos conocidos como “Tierras Raras”. Historia e importancia. *Boletín de la Sociedad Química de México*, 14, 16-19.
- García-Montes De Oca, F. (2006). *Separación de Lantánidos mediante Hidroxiapatita* [Tesis Licenciatura]. Universidad Autónoma del Estado de México.
- Helm, M., Bourne, N. y Lovatelli, A. (2006). *Cultivo de bivalvos en criadero: un manual práctico (471)*. FAO Documento Técnico de Pesca.
- Hernández-Lascars, D. (2016). *Paleontología de invertebrados*. Universidad Autónoma Metropolitana.
- Hickman, C. (2009). *Principios integrales de zoología*. McGraw-Hill.
- Hohl, S., Becker, H., Gamper, A., Jiang, S., Wiechert, U., Yang, J.-H. y Wei, H. (2015). Secular changes in shallow-water Yidiacaran ocean: evidence from carbonates at Xiaofenghe, Three Gorges Area, Yangtze Platform, South China. *Precambrian Research* 270, 50–79.

- INEGI. (2009). Cazonas de Herrera, Veracruz de Ignacio de la Llave. Instituto Nacional de Estadística y Geografía.
- Jenner, G. (1996). Trace element geochemistry of igneous rocks: geochemical nomenclature and analytical geochemistry. *Geological Association of Canada, Short Course Notes, 12*, 51-77.
- Juárez-Aguilar, A. (2017). *Análisis esclerocronológicos en conchas recientes de Anadara brasiliana (Mollusca:Bivalvia) del área de Tuxpan-Cazonas de Herrera (Veracruz, México) por medio de LA-ICP-MS para inferir variables ambientales selectas*. [Tesis para obtener grado de licenciatura]. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Lawrence, M., Greig, A., Collerson, K. y Kamber, B. (2006). Rare earth element and yttrium variability in South East Queensland waterways. *Aquatic Geochemistry, 12*, 39-72.
- Lingott, J., Lindner, U., Telgmann, L., Esteban-Fernández, D., Jakubowski, N. y Panne, U. (2016). Gadolinium-uptake by aquatic and terrestrial organisms-distribution determined by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Environmental Science: Processes y Impacts, 18(2)*, 200-207.
- McLennan, S. (2018). Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. *Geochemistry and mineralogy of rare earth elements* (pp. 169-200). De Gruyter.
- Merschel, G. y 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.
- Munemoto, T., Solongo, T., Okuyama, A., Fukushi, K., Yunden, A., Batbold, T. y Nagao, S. (2020). Rare earth element distributions in rivers and sediments from the Erdenet Cu-Mo mining area, Mongolia. *Applied Geochemistry, 123*, 104800.
- Ortiz-Valdés, L. (2013) *Atributos tafonómicos en una acumulación de moluscos recientes en un ambiente marino-marginal siliciclástico, Barra de Cazonas, Veracruz*. [Tesis de licenciatura] Universidad Nacional Autónoma de México.

- 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. *Arabian Journal of Geosciences* 12, 524.
- Rodamilans, M. y Bachs, M. (1984). Elementos traza *Química Clínica*. 3(1), 33-36.
- Rodríguez-López, A. (2016). Evaluación de las características morfológicas de los foraminíferos de la formación Tuxpan, localidad de Barra de Cazonos, Veracruz. [Tesis de licenciatura]. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Rodríguez-San Martín, A. (2019) Territorio y respuestas locales frente a la reforma energética en Poza Rica, Veracruz. [Tesis de maestría] El Colegio de Michoacán A.C.
- Rollinson, H. (2014). *Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation*. Routledge.
- Ruppert, E. y Barnes, R. (1996). *Zoología de los invertebrados*. McGraw Hill.
- Saavedra, J. y Sánchez, A. (1972) Método rápido de determinación de elementos mayores, menores y trazas en suelos y rocas. *Anales de Edafología y Agrobiología*. 31(7) 649-672.
- Sánchez-Beristain, F. y López-Esquivel Krankstith, L. (2011). Análisis geoquímico (elementos mayores, menores, traza,  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  y tierras raras) de microbialitas selectas provenientes de la Formación San Casiano (Triásico Medio-Superior, NE de Italia). *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 63(3), 399-420.
- Sánchez-Beristain, F., García-Barrera, P. y Calvillo-Canadell, L. (2016). Mares calcíticos y aragoníticos: efectos en organismos formadores de arrecifes a través del tiempo. *TIP. Revista especializada en ciencias químico-biológicas*, 19(1), 45-53.
- Santhanam, R. (2018). *Biology and ecology of edible marine bivalve molluscs*. Apple Academic Press.
- Song, H., Shin, W., Ryu, J., Shin, H., Chung, H. y Lee, K. (2017). Anthropogenic rare earth elements and their spatial distributions in the Han River, South Korea. *Chemosphere* 172, 155-165.

- Tostevin, R., Shields, G., Tarbuck, G., He, T., Clarkson, M. y Wood, R. (2016). Effective use of cerium anomalies as a redox proxy in carbonate-dominated marine settings. *Chemical Geology*, 438, 146-162.
- Valdés-Vilchis, S., Sánchez-Beristain, F., Bernal, J. P., y Juárez-Aguilar, E. A. (2021). Rare Earth Elements and Yttrium (REE+ Y) patterns in recent *Anadara brasiliana* shells from Playa Norte, Barra de Cazonos (Veracruz, Mexico): Evidence of anthropogenic contamination linked to river output? *Journal of South American Earth Sciences*, 110, 103368.
- White, W. (2020). *Geochemistry*. John Wiley y Sons.
- World Register of Marine Species. (2021). Obtenido de <https://www.marinespecies.org/aphia.php?p=taxdetails&id=504322>
- Zaky, A., Azmy, K., Brand, U. y Svavarsson, J. (2016). Rare earth elements in deep-water articulated brachiopods: An evaluation of seawater mass. *Chemical Geology*, 435, 22-34.
- Zhang, J., Wang, Z., Wu, Q., An, Y., Jia, H. y Shen, Y. (2019). Anthropogenic rare earth elements: Gadolinium in a small catchment in Guizhou Province, Southwest China. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 16(20), 4052.
- Zhu, Y., Hoshino, M., Yamada, H., Itoh, A., y Haraguchi, H. (2004). Gadolinium anomaly in the distributions of rare earth elements observed for coastal seawater and river waters around Nagoya City. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 77(10), 1835-1842.

## 12. REFERENCIAS DE FIGURAS

Figura 1 Adaptado de *Características generales de las conchas de los bivalvos*. Camacho, H. (2008)

Los invertebrados fósiles.

Figura 2 Adaptado de *Tabla periódica de los elementos*. Real Sociedad Española de Química.

(2017) <https://rseq.org/mat-didacticos/tabla-periodica-de-los-elementos-de-la-rseq-en-castellano-y-en-ingles/>

Figura 3 Adaptado de *Mapa del área de estudio Playa Barra de Cazonos, Veracruz*. Google Earth.

(2021) <https://earth.google.com/web/@20.7214256,-97.203576,21.99065695a,5251.78913645d,35y,0h,45t,0r/data=CkEaPxI5CiUweDg1ZGEzMWJIYzY0MGM5NTk6MHgzZmVkMmE5N2YwMjdiODc5KhBCYXJyYSBkZQpDYXpvmVzGAIgAQ>

Figura 7 Adaptado de *The rare earth elements in seawater*. Elderfield, H. y Greaves, M. J. (1982).