



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

Análisis esclerocronológicos en conchas recientes de *Anadara brasiliana* (Mollusca: Bivalvia) del área Tuxpan - Cazones de Herrera (Veracruz, México) por medio de LA-ICP-MS para inferir variables ambientales selectas

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Licenciado en Biología

P R E S E N T A:

EDWIN ALDRIN JUÁREZ AGUILAR



**DIRECTOR DE TESIS:
DR. JUAN FRANCISCO SÁNCHEZ BERISTAIN**

2017
Ciudad Universitaria, CD. MX.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

HOJA DE DATOS DEL JURADO

1. Datos del alumno
Juárez
Aguilar
Edwin Aldrin
5537044109
Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Ciencias
Biología
311243147
2. Datos del tutor
Dr.
Juan Francisco
Sánchez
Beristain
3. Datos del sinodal 1
Dra.
Sara Alicia
Quiroz
Barroso
4. Datos del sinodal 2
Dra.
Beatriz
Ortega
Guerrero
5. Datos del sinodal 3
Dra.
María Martha
Reguero
Reza
6. Datos del sinodal 4
Dr.
Francisco Javier
Vega
Vera
7. Datos del trabajo escrito
Análisis esclerocronológicos en conchas recientes de *Anadara brasiliiana* (Mollusca: Bivalvia) del área Tuxpan – Cazonas de Herrera (Veracruz, México) por medio de LA-ICP-MS para inferir variables ambientales selectas
64 pp
2017

AGRADECIMIENTOS

Al proyecto PAPIIT (Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica) con clave IN-116417, por el financiamiento ofrecido durante la elaboración de esta tesis.

Quiero agradecer enormemente a mi asesor, el Dr. Juan Francisco Sánchez Beristain por haberme dado la oportunidad de trabajar un tema muy interesante, y por toda su ayuda y paciencia durante la realización de este trabajo.

A los miembros de mi jurado: Dra. Sara Alicia Quiroz Barroso, Dra. Beatriz Ortega Guerrero, Dr. Francisco Javier Vega Vera y Dra. María Martha Reguero Reza, por sus comentarios y sugerencias en el mejoramiento de este trabajo.

Al Taller Paleobiología de Invertebrados por todo el conocimiento brindado en estos dos últimos años y la ayuda en mi formación como biólogo/paleobiólogo.

Al Dr. Juan Pablo Bernal Uruchurtu y el Centro de Geociencias, Campus Juriquilla, UNAM, donde se llevó a cabo el análisis geoquímico del material estudiado.

A la M. en F. P. Ana Isabel Bieler Antolín y el M. en C. Alejandro Martínez Mena de la Facultad de Ciencias, UNAM, por la instrucción de algunas técnicas para la toma de fotografías de los ejemplares.

A la M. en C. Leonora Martín Medrano por el apoyo y supervisión brindada durante el corte y pulido de los ejemplares estudiados. Todo esto realizado en los talleres de “Ciencias de la Tierra” y de “Paleobiología” de la Facultad de Ciencias, UNAM.

Al técnico Joaquín Aparicio por el encapsulamiento del material, llevado a cabo en el Taller de Laminación del Instituto de Geología, UNAM.

A mis compañeras de Taller: Sara y Lore por su ayuda y comentarios durante el procesamiento de los datos.

Finalmente, quiero agradecer a mi familia, mi madre Elizabeth Aguilar Ángeles y hermano Yollocalli Juárez Aguilar por el gran apoyo que me han ofrecido durante estos años.

| CONTENIDO | Pág. |
|---|-------------|
| ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS | 1 |
| RESUMEN | 3 |
| I. INTRODUCCIÓN | 5 |
| II. OBJETIVOS | |
| 2.1 General | 9 |
| 2.2. Particulares | 9 |
| III. HIPÓTESIS | 11 |
| IV. ÁREA DE ESTUDIO | |
| 4.1 Ubicación geográfica | 13 |
| 4.2 Características generales del golfo de México | 14 |
| V. MARCO TEÓRICO | |
| 5.1 Esclerocronología | 15 |
| 5.2 Técnica del LA-ICP-MS | 16 |
| 5.3 Interpretaciones de elementos mayores, menores y traza en esclerocronología | 16 |

| | |
|--|----|
| 5.3.1 Mg y Sr | 17 |
| 5.3.2 Na y ¿Ba? | 18 |
| 5.3.3 Ba y Mn | 20 |
| 5.3.4 Zn | 21 |
| 5.3.5 V, Ni y Gd | 21 |
| 5.3.6 Fe | 23 |
| 5.4 Biología general de la especie <i>Anadara brasiliana</i> | 24 |

VI. METODOLOGÍA

| | |
|---|----|
| 6.1 Trabajo de laboratorio | 26 |
| 6.1.1 Selección y limpieza del material | 26 |
| 6.1.2 Determinación taxonómica | 26 |
| 6.1.3 Encapsulado y cortado del material | 28 |
| 6.2 Análisis de elementos mayores, menores y traza mediante LA-ICP-MS | 28 |
| 6.3 Normalizaciones de REE+Y | 29 |

VII. RESULTADOS

| | |
|---------------------------------|----|
| 7.1 Temperatura (Mg/Ca y Sr/Ca) | 31 |
|---------------------------------|----|

| | |
|---|-----------|
| 7.2 Salinidad o episodios de florecimiento algal (Ba/Ca, Na/Ca y Mg/Ca) | 35 |
| 7.3 Episodios de florecimiento algal (Ba/Ca y Mn/Ca) | 37 |
| 7.4 Elemento que determina efectos en funciones biológicas (Zn/Ca) | 38 |
| 7.5 Proxies de contaminación antropogénica (V/Ca, Ni/Ca y Gd/Ca) | 40 |
| 7.6 Diagénesis (Fe/Ca) | 42 |
| VIII. DISCUSIÓN | |
| 8.1 Temperatura | 44 |
| 8.2 Salinidad | 46 |
| 8.3 Florecimiento algal | 46 |
| 8.4 Función biológica | 47 |
| 8.5 Contaminación antropogénica | 47 |
| 8.6 Diagénesis | 48 |
| IX. CONCLUSIONES | 50 |
| X. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 52 |

| ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS | Pág. |
|---|-------------|
| Figura 1. Patrones de crecimiento en conchas de bivalvos (ejemplo: <i>Arctica islandica</i>) | 6 |
| Figura 2. Localización geográfica del área de estudio, Barra de Cazonos, Veracruz | 13 |
| Figura 3. Distribución actual de la especie <i>Anadara brasiliana</i> | 25 |
| Figura 4. Limpieza de terrígenos por el método ultrasónico | 26 |
| Figura 5. Morfología general de <i>Anadara brasiliana</i> | 27 |
| Figura 6. Correlaciones gráficas de proporciones Mg/Ca y Sr/Ca de los tres ejemplares de <i>Anadara brasiliana</i> | 32 |
| Figura 7. Empalme del perfil esclerocronológico de <i>Anadara brasiliana</i> 1 con su respectiva correlación gráfica de Mg/Ca y Sr/Ca | 33 |
| Figura 8. Empalme del perfil esclerocronológico de <i>Anadara brasiliana</i> 2 con su respectiva correlación gráfica de Mg/Ca y Sr/Ca | 34 |
| Figura 9. Gráficos de temperatura de los tres ejemplares de <i>Anadara brasiliana</i> de la relación Sr/Li según la ecuación de Füllenbach <i>et al.</i> (2015) | 35 |
| Figura 10. Correlaciones gráficas de proporciones Mg/Ca, Na/Ca y Ba/Ca de los tres ejemplares de <i>Anadara brasiliana</i> | 36 |
| Figura 11. Correlaciones gráficas de proporciones Ba/Ca y Mn/Ca de los tres ejemplares de <i>Anadara brasiliana</i> | 37 |
| Figura 12. Empalme del perfil esclerocronológico de <i>Anadara brasiliana</i> 2 con su respectiva correlación gráfica de Ba/Ca y Mn/Ca | 38 |

| | |
|--|-----------|
| Figura 13. Gráficas de las proporciones Zn/Ca de los tres ejemplares de <i>Anadara brasiliana</i> | 39 |
| Figura 14. Gráficas de las proporciones V/Ca de los tres ejemplares de <i>Anadara brasiliana</i> | 40 |
| Figura 15. Gráficas de las proporciones Ni/Ca de los tres ejemplares de <i>Anadara brasiliana</i> | 41 |
| Figura 16. Gráfica de las normalizaciones de REE+Y de <i>Anadara brasiliana</i> 1 mediante el PAAS de Mc Lennan (1989) | 42 |
| Figura 17. Gráficas de las proporciones Fe/Ca de los tres ejemplares de <i>Anadara brasiliana</i> | 43 |
| Tabla 1. Resultados de las concentraciones promedio de cada elemento de los tres ejemplares de <i>Anadara brasiliana</i> (A1, A2 y A3) | 30 |

RESUMEN

En este trabajo se evaluaron condiciones ambientales a partir del análisis de tres muestras de bivalvos de la especie *Anadara brasiliiana*. El material se recolectó en Playa Norte, perteneciente al municipio Cazonos de Herrera, Veracruz.

El objetivo de este estudio es determinar condiciones ambientales selectas del medio en que habitaron los ejemplares de bivalvos aplicando un análisis geoquímico con la técnica de Espectrometría de Masas con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo por Ablación Láser (*Laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry*, por sus siglas en inglés: LA-ICP-MS).

Se obtuvieron tres perfiles esclerocronológicos del material y se analizaron sus elementos mayores, menores y traza con LA-ICP-MS. El estudio de estos elementos nos puede proveer información acerca de las características físico-químicas que imperaron en el medio en el que habitaron los organismos.

Durante la ablación de las muestras se utilizó un equipo con excímero 193 nm modelo Resolution M-50, con una fluencia de 2-30 J/cm² y un tamaño de cráter entre 10-480 µm.

El análisis de los perfiles esclerocronológicos consistió en la aplicación de barridos del láser desde la zona del umbo al margen de cada concha. El análisis geoquímico proyectó los siguientes elementos: Li, Na, Mg, P, K, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Y, Mo, Cd, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Pb, Th y U. De los cuales el P, K, Cu, As, Se, Mo, Cd, Pb Th y U no se consideraron en este trabajo debido a sus bajas concentraciones.

Las variables estudiadas fueron obtenidas con los siguientes elementos o grupos de elementos: i) la **temperatura** se determinó con la relación de Mg/Ca y Sr/Ca, así como con la relación de Sr/Li; ii) la **salinidad** se evaluó con la correlación de Mg/Ca y Na/Ca; iii) episodios de **florecimiento algal** fueron estimados gracias a la correlación de Ba/Ca y Mn/Ca; iv) las concentraciones de Zn están relacionadas con **funciones biológicas** de los organismos de estudio; v) la **diagénesis** se resolvió con las concentraciones de Fe/Ca; vi) finalmente, cierto grado de **contaminación antropogénica** fue definido por la presencia significativa de V, Ni y de tierras raras como el Gd.

I. INTRODUCCIÓN

Para reconstruir los ambientes del pasado es necesario estudiar aquellos registros que guardan una señal ambiental del área que se está estudiando. Con registros podemos referirnos a los proxies ambientales. Estos pueden almacenar cambios en las distintas variables físico-químicas de un ecosistema. El estudio de los proxies es una gran herramienta que nos permite inferir y determinar los cambios ambientales que han sucedido a lo largo de años, miles o millones de años en la Tierra (Gornitz, 2009).

Existe una variedad de objetos que pueden ser considerados proxies como: núcleos de hielo, sedimentos oceánicos y lacustres, loess, anillos de crecimiento de árboles y corales, polen fósil, oozes de naturaleza calcárea o silícica, exoesqueletos de bivalvos, isótopos de elementos (e.g. isótopos estables de oxígeno O_{16} y O_{18}), entre muchos más (Beck *et al.*, 1992; Bradley, 2015).

El objeto de estudio para este trabajo son los exoesqueletos de bivalvos. Estos poseen un gran potencial como proxies ambientales por las siguientes razones: son registros de alta precisión que proveen información acerca de las condiciones ambientales anuales, estacionales e incluso semanales; tienen una distribución geográfica muy amplia, por lo que habitan todo tipo de ecosistemas acuáticos, e.g. marinos, estuarios, ríos, lagos, océano profundo, hallándose desde los trópicos a los polos (Gillikin *et al.*, 2005; Hui *et al.*, 2014).

Las conchas de los bivalvos pueden proporcionar una cronología muy precisa, debido a que el carbonato de calcio que se acrecienta a los márgenes de éstas ocurre de manera periódica, e.g. ciclos anuales, quincenales, circadianos, ultradianos (Fig. 1) (Schöne y

Surge, 2014). Este tipo de desarrollo genera líneas o bandas de crecimiento: oscuras y claras. Las oscuras se forman durante periodos de crecimiento lento, es decir, en épocas de temperaturas bajas, y las claras de crecimiento rápido en épocas cálidas (Quitmyer *et al.*, 1997).

Es la esclerocronología, la que se encarga del estudio de las marcas periódicas en organismos marinos que forman bandas o anillos de crecimiento por medio de la precipitación de CaCO_3 en sus exoesqueletos (Clark, 1974).

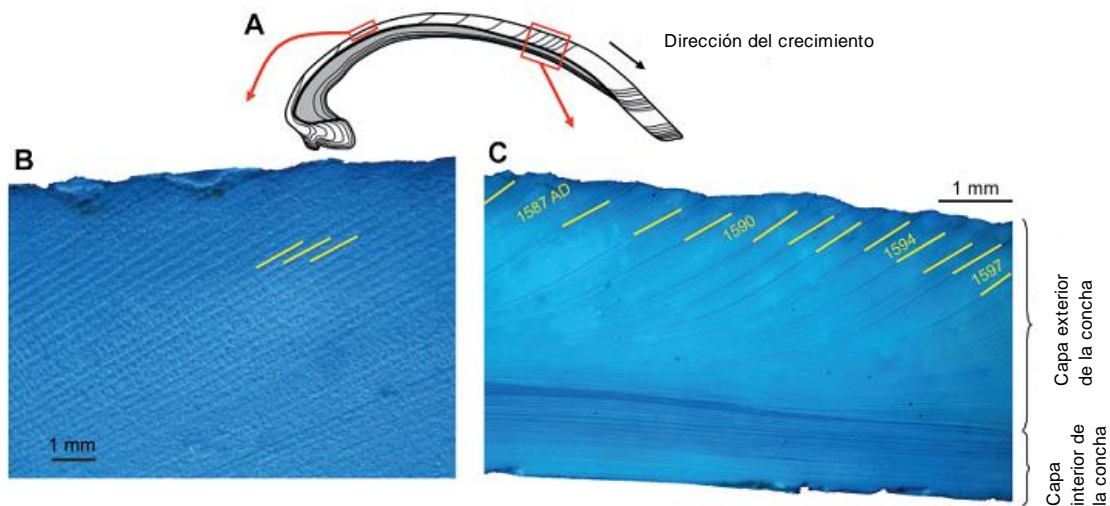


Figura 1. Patrones de crecimiento en conchas de bivalvos (ejemplo: *Arctica islandica*). (A) Esquema del corte transversal que muestra los patrones de crecimiento interno en las capas exterior (blanco) e interior (gris). Las secciones pulidas teñidas con solución de Mutvei muestran patrones de crecimiento diarios (B) y anuales (C) en la capa exterior de la concha. Las líneas de crecimiento (marcadas en amarillo en B y C) delimitan los incrementos de crecimiento. Fuente: Tomado de Schöne y Surge, 2014.

Los cambios ambientales como salinidad, temperatura, disponibilidad de alimento, alcalinidad, etc., quedan registrados en las líneas de crecimiento a medida que se acrecienta material calcáreo a la concha del bivalvo. La forma de estudiar estos cambios

es, utilizar a la geoquímica como herramienta principal para identificar y describir aquellos elementos químicos en conchas de bivalvos que nos determinen una condición ambiental en particular (Gillikin, 2005).

Actualmente, son pocos los trabajos esclerocronológicos en México. Los siguientes escritos son solo algunos de los más representativos durante los últimos 20 años:

Un trabajo sobre la evaluación del crecimiento de colonias de corales hermatípicos de la especie *Montastrea annularis* recolectados en la parte sur del golfo de México (Carricart *et al.*, 1994). La aplicación de la genética poblacional a la esclerocronología en el trabajo del caracol *Astraea undosa* en la costa Pacífica de Baja California (Gluyas-Millán *et al.*, 2000). La evaluación y establecimiento de un modelo para reconstruir la temperatura superficial diaria de aguas poco profundas del norte del golfo de California, a partir de las proporciones de calcificación del bivalvo *Chione cortezi* (Schöne *et al.*, 2002). La combinación de varios proxies para las reconstrucciones ambientales (en particular de la temperatura del agua de mar), de la región noreste del golfo de California, gracias a un análisis multiproxy de especies de moluscos bivalvos y percebes (Schöne *et al.*, 2006). El análisis geoquímico del $\delta^{18}\text{O}$ en conchas del caracol de mar *Turritella leucostoma* de la región del golfo de California para determinar temperatura (Waite y Allmon, 2013). El registro histórico de corales constructores de arrecifes de las especies *Pavona gigantea* y *Porites panamensis* del Pacífico tropical del noreste (Tortolero-Langarica, *et al.*, 2017).

El conocimiento que nos ofrecen este tipo de trabajos es importante ya que, a partir de éstos es como se ha conseguido reconstruir las características de un ambiente del

pasado. Por lo tanto, estudiar aquellos organismos que forman parte de un ecosistema es como obtendremos la información para realizar dicha reconstrucción ambiental.

En la literatura se conoce un trabajo sobre poblaciones de bivalvos de las especies *Anadara ovalis*, *A. brasiliiana* y *Noetia ponderosa*, en el cual de una muestra de 184 ejemplares de *A. brasiliiana* se obtuvo una media del tamaño de 25 mm con una edad de un año y de 40 mm de dos años (Walker y Gates, 2001). Debido a que, se cuenta con un solo trabajo sobre crecimiento de *A. brasiliiana*, no se estableció la cronología de los ejemplares de estudio.

Para comparar la temperatura determinada con la resultante de la ecuación de Füllenbach *et al.* (2015), se buscó en bases de datos las temperaturas promedio superficiales del occidente del golfo de México, tomando en cuenta el año de recolecta del material (2012) y un año anterior (2011), ya que se desconoce el año de deceso de los ejemplares de estudio y no se sabe con certeza la edad de los ejemplares de bivalvos.

En este trabajo se van a analizar y determinar variables ambientales selectas a partir de un análisis geoquímico en conchas del bivalvo *Anadara brasiliiana*, utilizando la técnica de LA-ICP-MS.

II. OBJETIVOS

2.1 General

- Determinar condiciones ambientales selectas del medio en que habitaron los ejemplares de bivalvos de la especie *Anadara brasiliiana* utilizando la técnica de LA-ICP-MS.

2.2 Particulares

- Determinar las condiciones ambientales a partir de la interpretación de elementos mayores, menores y traza de los tres perfiles esclerocronológicos*.
*Tomando en cuenta que la finalidad del trabajo es estudiar aquellas variables ambientales que imperaron en el medio que habitaron los ejemplares de *Anadara brasiliiana* y no la de establecer la cronología de éstos.
- Agrupar las variables ambientales a partir de correlaciones de elementos/Ca.
- Relacionar ensambles de los perfiles esclerocronológicos con sus respectivas gráficas de concentraciones de elementos con cierta época de vida de *A. brasiliiana*.
- Interpretar, a partir de patrones normalizados, las concentraciones de tierras raras (REE) e identificar si existen anomalías.
- Comparar las condiciones ambientales de los resultados con las características actuales del área de estudio y la influencia de las condiciones del golfo de México.

Este trabajo ampliará el conocimiento en la aplicación de análisis e interpretaciones geoquímicas en conchas de bivalvos para determinar condiciones ambientales de la región occidente del golfo de México, en particular del área Barra de Cazes, Veracruz.

III. HIPÓTESIS

- Dado que los bivalvos de la especie *A. brasiliana* pueden habitar a unos 10 m de profundidad (Fontalvo *et al.*, 2010), se espera que las características físico-químicas analizadas correspondan o sean similares a las de la región occidente del golfo de México.
- Los ejemplares de bivalvos se recolectaron en diciembre de 2012 y la temperatura promedio superficial de ese año en el occidente del golfo de México fue de 26.41 °C (CATD, 2010; NOAA, 2014; COOL, 2017). Con base en lo anterior, se espera poder establecer determinada temperatura promedio utilizando la ecuación del escrito de Füllenbach *et al.* (2015).
- De ser posible distinguir las bandas de crecimiento en las conchas de bivalvos, se espera poder identificar las de crecimiento rápido o lento en los perfiles esclerocronológicos.
- Dado que las aguas del golfo de México son oligotróficas, aunque en algunas ocasiones hay valores altos de clorofila *a* (Biggs, 1992; Sánchez, 1992; Biggs y Müller-Karger, 1994), se esperan oscilaciones en las concentraciones de Ba y Mn.
- Bajo el supuesto de que en el área de estudio Playa Norte, Veracruz, circulen contaminantes por parte de dos estaciones: Petroquímica Escolín e Infonavit Gaviotas hacia el Río Cazonés (Galindo *et al.*, 2005). Por ende, se espera hallar concentraciones significativas de algunos de los elementos presentados en el trabajo de Galindo *et al.* (2005).

- Dado que el material estudiado es reciente, se espera que la relación de Fe/Ca presente concentraciones menores a las 10000 mmol mol⁻¹ (White, 2013), es decir, que las conchas de bivalvos no presentaron alteración por diagénesis.

¿*Anadara brasiliiana* funge como buen indicador de las condiciones ambientales de la región Playa Norte, Veracruz?

¿La información que proporcionan las tres conchas de bivalvos es suficiente para la determinación de las condiciones ambientales del área de estudio?

IV. ÁREA DE ESTUDIO

4.1 Ubicación geográfica

El área de estudio se localiza en Barra de Cazonas, en la parte oeste del golfo de México, de coordenadas: latitud 20° 43'N y longitud 97° 11'W. El municipio colinda al norte con Tuxpan, al este con el golfo de México, al sur con el municipio de Papantla y al oeste con Tihuatlán. Barra de Cazonas está conformada por cuatro playas: Playa Sur, Playa Boquitas, Playa Azul y Playa Norte (CEIEG, 2016). De esta última se recolectaron los ejemplares de conchas de bivalvos (Fig. 2).

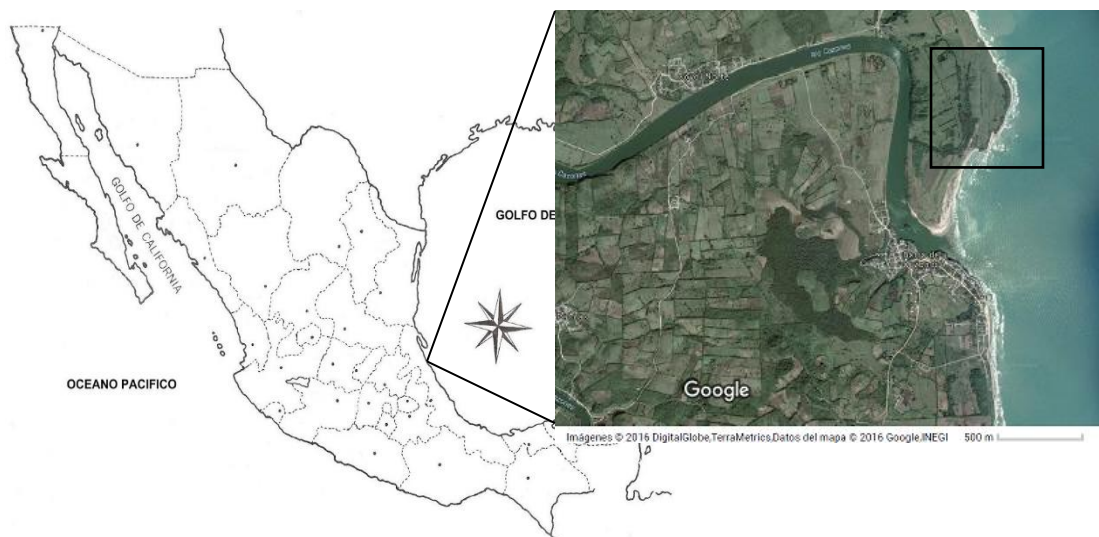


Figura 2. Localización geográfica del área de estudio, Barra de Cazonas, Veracruz. El recuadro señala la ubicación de Playa Norte, lugar donde se recolectaron los ejemplares de *Anadara brasiliana*. Fuente: Obtenido de Google Maps, 2016.

4.2 Características generales del golfo de México

La temperatura superficial del golfo de México varía de acuerdo a la latitud: en la parte norte-central la temperatura es de 24 °C y en el occidente del golfo varía entre los 27 – 28 °C (Love *et al.*, 2013).

Respecto a la salinidad, existe un incremento en los niveles de salinidad de la parte norte del golfo de México hacia el sur, desde 24 a 36 unidades prácticas de salinidad (ups) (Love *et al.*, 2013).

Está bien documentado que, la concentración y distribución de clorofila *a* en el golfo de México nos revela que éste es de tipo oligotrófico (i.e. sus aguas están empobrecidas de nutrientes). No obstante, en regiones específicas como: aguas cercanas a las costas y en la nutriclina (región donde se producen repentinos gradientes de nutrientes) se han observado registros con valores altos de clorofila *a* (Biggs, 1992; Sánchez, 1992; Biggs y Müller-Karger, 1994). De acuerdo a datos satelitales del CZCS (Coastal Zone Color Scanner) las imágenes exhiben que, la variación estacional de la clorofila es sincrónica en todo el golfo, presentando los valores más altos de diciembre a febrero y valores más bajos en los meses de mayo a julio (Müller-Karger *et al.*, 1991).

V. MARCO TEÓRICO

5.1 Esclerocronología

La esclerocronología (derivado de las palabras griegas, *sklero*: duro, y *chronos*: tiempo) se define como el estudio de la periodicidad en las partes duras de los organismos que crecen por acreción secretando en sus exoesqueletos CaCO_3 periódicamente (Surge y Schöne, 2013). Inicialmente se aplicó a los anillos de crecimiento de corales (Buddemeier *et al.*, 1974) y años más tarde a bivalvos y esponjas como las esponjas “coralinas” (Reitner, 1992). La acreción de nuevo material calcáreo puede ocurrir de manera periódica retardada o interrumpida, de acuerdo con las condiciones ambientales, y este registro se puede observar en las líneas de crecimiento que se forman a lo largo de la vida del organismo (i.e. estas líneas describen periodos de crecimiento rápido o lento) (Surge y Schöne, 2013).

El objeto de estudio más utilizado en esclerocronología son los bivalvos, debido a que es uno de los grupos con mayor diversidad y abundancia dentro del Phylum Mollusca. Además, algunos son considerados fósiles índice y presentan una historia geológica amplia, distribución cosmopolita, habitando aguas superficiales y profundas. Las conchas de los bivalvos proveen una cronología muy precisa debido a que el CaCO_3 se acrecienta a los márgenes de éstas (Jones, 1980; Schöne y Surge, 2014).

Si a la esclerocronología se le aplican análisis geoquímicos, es decir, si se estudia la distribución y abundancia de elementos en perfiles esclerocronológicos, se pueden determinar los distintos aspectos ambientales que dominaban en el hábitat de los

organismos como: cambios ecológicos, cambios en las variables físico-químicas de los océanos, producción primaria, descarga de material detrítico por ríos, contaminación, así como periodos de sequía, entre muchos más (Surge y Schöne, 2013).

5.2 Técnica del LA-ICP-MS

El método Espectrometría de Masas con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo por Ablación Láser (LA-ICP-MS) permite el análisis múltiple de elementos traza, mayores, menores (Russo *et al.*, 1998; Günther y Hattendorf, 2005), y composiciones y relaciones isotópicas (e.g. U-Pb) de muestras sólidas biológico-geológicas (e.g. corales, plumas de aves, conchas, huesos, anillos de árbol, dientes, sulfuros, silicatos, betún, carbón, cristales) (Jackson *et al.*, 1992; Fryer *et al.*, 1993).

5.3 Interpretaciones de elementos mayores, menores y traza en esclerocronología

Los elementos mayores presentes en la Tierra, tienen una proporción en peso mayor o igual a 1%, en cambio, los menores una proporción en peso entre 0.1-1%. Finalmente, los elementos traza se encuentran en una concentración comprendida entre 10^{-2} y 10^{-10} %.

Dentro de los elementos traza están los elementos de tierras raras (REE, por sus siglas en inglés: Rare Earth Elements), los cuales son 15 elementos de números atómicos que van desde el lantano al lutecio (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, HO, Er, Tm, Yb y Lu= lantánidos, Misra, 2012). Para efectos de estudios paleoclimáticos se suele

incluir también al itrio, debido a que presenta carga atómica y radio iónico similares a las tierras raras pesadas (White, 2013; Gergoric *et al.*, 2017).

Los proxies geoquímicos, por ejemplo, algún elemento o grupos de elementos son importantes porque pueden registrar las señales ambientales de un ecosistema. Por lo que, al estudiarlos nos proveerán información útil y fidedigna acerca de los cambios ambientales ocurridos durante determinado tiempo. Esto con la finalidad de realizar reconstrucciones de la vida y su ambiente en el pasado (Gornitz, 2009).

A continuación, se enlistan los fundamentos teóricos de elementos y/o grupos de elementos que ayudaron a determinar las condiciones ambientales en las que habitaron los ejemplares de *Anadara brasiliiana* estudiados en este trabajo.

5.3.1 Mg y Sr

A diferencia de las proporciones de isótopos de oxígeno, la composición de elementos traza en el océano permanece relativamente constante en escalas de tiempo desde décadas hasta miles de años (Beck *et al.*, 1992).

Dos de los proxies más utilizados en la reconstrucción de la temperatura de los océanos son los elementos Mg y Sr (Beck *et al.*, 1992; Lear *et al.*, 2002). Estos elementos tienen una residencia en el océano de 13 y 5 millones de años, respectivamente. Pero las proporciones de Mg/Ca y Sr/Ca, al presentar una residencia más corta que las anteriores, han sido sugeridas como buenos proxies para determinar la temperatura superficial del agua (Broecker y Peng, 1982; Orsman, 2011).

Es conocido que, en un medio con temperatura ambiente, la presencia de cantidades bajas de Mg^{2+} o Sr^{2+} favorece la precipitación de aragonito en lugar de calcita (Reddy y Wang, 1980).

En aragonitos de origen biogénico, existe una correlación inversa entre el Mg/Ca y Sr/Ca, es decir, a medida que aumenta el valor del primero, el segundo decrece y viceversa. Esto se ha observado en experimentos de precipitación de aragonito en esqueletos de la especie *Diploria labyrinthiformis* (del grupo “corales cerebro”). En donde se realizó un registro de las proporciones de Mg/Ca, Sr/Ca y Ba/Ca durante 12 meses, dando como resultado que, hay una correlación positiva de la temperatura superficial del agua con la proporción Mg/Ca, y una correlación negativa con las proporciones de Sr/Ca y Ba/Ca (Gaetani y Cohen, 2006). De esta correlación inversa entre Mg/Ca y Sr/Ca, se puede decir que valores altos de Mg/Ca se consideran propios de épocas cálidas. En cambio, valores altos de Sr/Ca pueden indicar épocas frías.

5.3.2 Na y ¿Ba?

En este apartado se describirán algunas de las razones del porque el Na y Ba han sido utilizados para determinar la salinidad del medio. Esto con la finalidad de aplicar los fundamentos teóricos a los resultados de este trabajo y determinar cuál de estos elementos funge como proxy de salinidad.

Por un lado, se ha considerado que la proporción de Ba/Ca en conchas de bivalvos (especialmente *Mytilus edulis*), presenta una relación lineal inversa entre la salinidad y las concentraciones de Ba disueltas en el medio (Gillikin *et al.*, 2006; 2008). Esta

proporción puede ser utilizada para la reconstrucción de las fluctuaciones de la salinidad en estuarios y aguas cercanas a la costa (Poulain *et al.*, 2015).

En un estudio sobre conchas aragoníticas de la almeja manila, se investigó la influencia de la salinidad en las proporciones de Mg/Ca, Sr/Ca y Ba/Ca. Uno de los resultados obtenidos fue que, a una salinidad constante de 35, el promedio de la proporción Ba/Ca fue de $0.77 (\pm 0.04) \text{ mmol mol}^{-1}$. Mientras que, a una salinidad de 28, se indujo inmediatamente la proporción de Ba/Ca a $4.03 (\pm 0.45) \text{ mmol mol}^{-1}$, y a $11.30 (\pm 1.32) \text{ mmol mol}^{-1}$ a una salinidad de 20 (Poulain *et al.*, 2015).

Por otra parte, los picos agudos de Ba en conchas de bivalvos han sido considerados indicadores de eventos de productividad primaria (Stecher *et al.*, 1996; Vander Putten *et al.*, 2000; Lazareth *et al.*, 2007). Asimismo, en un experimento de bivalvos pectínidos de la especie *Comptopallium radula*, se llegó a la conclusión de que, los picos elevados de Ba/Ca son atribuidos a la ingesta de diatomeas ricas en Ba (Thébault *et al.*, 2009).

También, se ha observado en experimentos de cultivos de foraminíferos bentónicos (*Ammonia tepida*) que, la proporción Na/Ca puede servir como un proxy robusto que permite reconstruir la salinidad del medio. En los experimentos se analizó la variable de la salinidad con las concentraciones de las proporciones de Na/Ca, Mg/Ca y Sr/Ca. Los resultados indicaron que, el control con salinidad de $30 (\pm 0.1)$ y una temperatura de $20 \text{ }^{\circ}\text{C} (\pm 0.3)$, las concentraciones de Mg/Ca eran de 4.98, Na/Ca de 46.97 y las de Sr/Ca de $5.01 \text{ mmol mol}^{-1}$. Mientras que, a una salinidad de $38.6 (\pm 0.1)$ y una temperatura de $20 \text{ }^{\circ}\text{C} (\pm 0.2)$, las concentraciones de las proporciones aumentaban

ligeramente: Mg/Ca a 5.19, Na/Ca a 48.95 y Sr/Ca a 9.55 mmol mol⁻¹ (Wit *et al.*, 2013). Por lo tanto, la evaluación de las concentraciones de Mg/Ca y Na/Ca (en cultivos de foraminíferos bentónicos) se correlacionan significativamente con la salinidad del medio. Esta correlación positiva está relacionada con el aumento en la actividad del Mg/Ca y el Na⁺ libres con el incremento en la salinidad (Wit *et al.*, 2013).

5.3.3 Ba y Mn

En esta sección, se toca nuevamente al Ba, ya que previamente se explicó que, la proporción Ba/Ca además de fungir como proxy de salinidad (Gillikin *et al.*, 2006, 2008; Poulain *et al.*, 2015), también puede determinar un florecimiento de algas (en inglés: *algal bloom*) (Stecher *et al.*, 1996; Vander Putten *et al.*, 2000; Lazareth *et al.*, 2007; Thébault *et al.*, 2009; Tabouret *et al.*, 2012).

Tabouret *et al.* (2012) postulan que el incremento en la concentración de Ba disuelto, después de la proliferación de algas, aumenta la biodisponibilidad de este elemento, lo que en última instancia influye en su incorporación en las conchas de bivalvos. Adicionalmente, se ha postulado que, la concentración de Ba disuelto en los océanos incrementa a continuación de un episodio de florecimiento algal (Stecher y Kogut, 1999; Ganeshram *et al.*, 2003).

Los cocientes Ba/Ca, Mn/Ca, Mo/Ca y Li/Ca han sido relacionados previamente a productividad primaria. Pero especialmente Mn/Ca y Ba/Ca han sido empleados como proxies para determinar productividad primaria (Vihtakari, 2014). Además, en estudios geoquímicos de conchas de bivalvos de las especies *Mytilus edulis* (“mejillón azul”) y

Serripes groenlandicus (“berberecho liso”) se observó que, las fluctuaciones directas de Mn/Ca pueden ser una causa de la proliferación del fitoplancton. Esto debido a que, los picos altos de Mn/Ca en perfiles esclerocronológicos, coinciden con los periodos del año en los que las concentraciones de clorofila *a* están en su máximo punto (Vander Putten *et al.*, 2000; Carroll *et al.*, 2009).

5.3.4 Zn

En un organismo, la alta concentración de Zn es importante para llevar a cabo funciones biológicas, ya que este elemento actúa como cofactor para varias enzimas (Coombs, 1972; Calvert y Pedersen, 1993, Oehlenschläger, 1997). El Zn es un metal traza que está presente en una gran variedad de enzimas y proteínas, aunque valores por encima del límite de 50 mg kg⁻¹ de peso húmedo en el músculo puede ser tóxico (Vallee, 1978).

5.3.5 V, Ni y Gd

Un grupo importante denominado “elementos esenciales” incluye elementos que son necesarios en cantidades pequeñas para la vida de los organismos, sin embargo, a altas concentraciones pueden ser tóxicos (e.g. Cu, Fe, Mn y Zn). Otros como el Cd, Hg y Pb no son considerados elementos esenciales o no tienen un papel específico en el metabolismo y son clasificados como tóxicos (Silva y Williams, 2001; Singh *et al.*, 2011). Así como los bivalvos toman CaCO₃ del agua de mar para construir sus

esqueletos, también pueden incorporar algunos de los elementos antes mencionados (Schöne y Surge, 2012; White, 2013).

Se han reportado varios trabajos sobre análisis de elementos traza en distintas especies de bivalvos (e.g. Cu, Zn, As, Cd, Pb, U, Ni) que actúan registrando contaminantes de procedencia antropogénica (Puente *et al.*, 1996; Richardson *et al.*, 2001; Yap *et al.*, 2003; Pearce y Mann, 2006).

Durante 1988-1989, se efectuó un estudio sobre la evidencia de Pb como contaminante en el bivalvo *Mya arenaria*. El resultado fue que, existe una fuerte correlación entre el contenido de Pb en conchas y el disuelto en el agua de mar en el que crecen, por lo que se concluye que, esta especie es un buen indicador de contaminantes antropogénicos (Pitts y Wallace, 1993). Adicionalmente, se desarrolló un trabajo sobre elementos traza (Hg, Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni, Fe, Mn, V, Li y Al) en conchas de *Mytilus edulis* de la costa del Mar Báltico, concluyendo que esta especie es un modelo adecuado para el biomonitoreo de esta región (Protasowicki *et al.*, 2008).

En un estudio sobre la contaminación del Río Cazonos, Veracruz, se identificó la presencia de elementos como el Fe, Cu, Zn, Co y Pb en dos estaciones diferentes: Petroquímica Escolín e Infonavit Gaviotas. Las concentraciones de estos elementos indicaron contaminación por desechos antropogénicos e industriales (Galindo *et al.*, 2005).

La composición del petróleo varía dependiendo de dónde se encuentre su yacimiento. Pero los elementos generales que lo constituyen son el C (con un porcentaje en peso entre 83 y 87), H (entre 10-15% en peso), azufre, nitrógeno y oxígeno (menor al 5%p).

Pero la presencia de Ni y V es característica (Romero *et al.*, 2001) y, en algunas ocasiones, éstos sobrepasan en conjunto las 1000 ppm (Speight, 2006), considerando que 10000 ppm es equivalente a 1%.

5.3.6 Fe

Un elemento muy importante en la identificación de diagénesis en ejemplares de bivalvos es el Fe. En muestras de carbonatos, si las concentraciones de Fe se presentan entre 1000 y 3200 mmol mol⁻¹ pueden indicar alteración diagenética (Railsback y Hood, 2001).

Un medio de agua dulce se diferencia de uno de agua de mar debido a que, contiene menos concentraciones de Sr⁺², Na⁺ y Mg⁺², pero elevadas de Mn⁺², Fe⁺² y Zn⁺². Por lo tanto, si en conchas de bivalvos las concentraciones de Mn, Fe o Zn son altas, y las de Sr, Na y Mg son bajas, es debido a la incorporación constante de agua meteórica al medio marino y, por ende, estos elementos se incorporan en las conchas de bivalvos a medida que precipitan CaCO₃ (Brand y Veizer, 1980).

Elementos como el Mn y U en conjunto con el Fe en altas concentraciones, usualmente indican algún grado de alteración diagenética (Kaufman *et al.*, 1996). Asimismo, se ha observado en conchas fósiles y subfósiles que si altas concentraciones de Fe están acompañadas de bajas cantidades de Mg y Sr pueden indicar alteración por diagénesis (Brand y Veizer, 1980; Brand y Morrison, 1987; Takesue y van Geen, 2004).

5.4 Biología general de la especie Anadara brasiliana

A. brasiliana es un molusco bivalvo que pertenece a la familia Arcidae. Generalmente, se encuentra asociado a sustratos arenosos o adherido a rocas en zonas de baja profundidad (Abbott, 1954). En un estudio de moluscos bentónicos, Fontalvo *et al.* (2010) realizaron arrastres en la península de La Guajira, Colombia, hallando *A. brasiliana* a una profundidad de 10 m.

Se ha documentado que esta especie se distribuye actualmente desde Carolina del Norte hasta Brasil (Fig. 3) (Abbott, 1954); aunque fósiles de edad Pleistoceno Medio – Holoceno se han encontrado en latitudes de hasta 38° S en las costas de Uruguay y Argentina (Aguirre, 1993; Gordillo, 1998; Lopes *et al.*, 2013).

La valva izquierda se superpone a la derecha considerablemente. Presenta de 26 a 28 costillas radiales intercaladas con costillas concéntricas. Puede crecer de 1.5 a 2 mm por mes, alcanzando los 40 mm a los dos años, y un tamaño máximo en estado adulto de hasta 60 mm. (Walker y Gates, 2001).



Figura 3. Distribución de la especie *Anadara brasiliiana*. Los círculos anaranjados representan las observaciones de los bivalvos, y los puntos morados son los registros georeferenciados de la base de datos GBIF (Global Biodiversity Information Facility). Fuente: Tomado de iNaturalist y de la base de datos GBIF, 2017.

VI. METODOLOGÍA

6.1 Trabajo de laboratorio

6.1.1 Selección y limpieza del material

Se seleccionaron valvas derechas y de un tamaño preferentemente menor a 20 mm. Esta medida es la requerida en el análisis con la técnica de LA-ICP-MS para el Centro de Geociencias, Juriquilla, UNAM. Una vez realizado lo anterior se prosiguió a limpiar con el método ultrasónico utilizando el aparato Cole Parmer 8893 en dos ciclos de 30 segundos cada uno (Fig. 4).



Figura 4. Limpieza de terrígenos por el método ultrasónico.

6.1.2 Determinación taxonómica

Se determinaron taxonómicamente los ejemplares con base en el “Catálogo Ilustrado de Moluscos Bivalvos del Golfo de México y Mar Caribe” de García-Cubas y Reguero

(2007). Las características específicas que definieron al ejemplar como *Anadara brasiliiana* fueron las siguientes: concha trapezoide; altura-anchura-espesor alrededor de los 20 mm; impresión de los músculos dimiaria e isomiaria; costillas radiales cruzadas con líneas concéntricas y un número entre 25-30; línea palial continua; umbo incurvado; charnela taxodonta (Fig. 5). Además, su distribución geográfica en el golfo de México (García-Cubas y Reguero, 2007) y su registro geológico desde el Pleistoceno Medio al Holoceno (Aguirre, 1993; Gordillo, 1998; Lopes *et al.*, 2013).

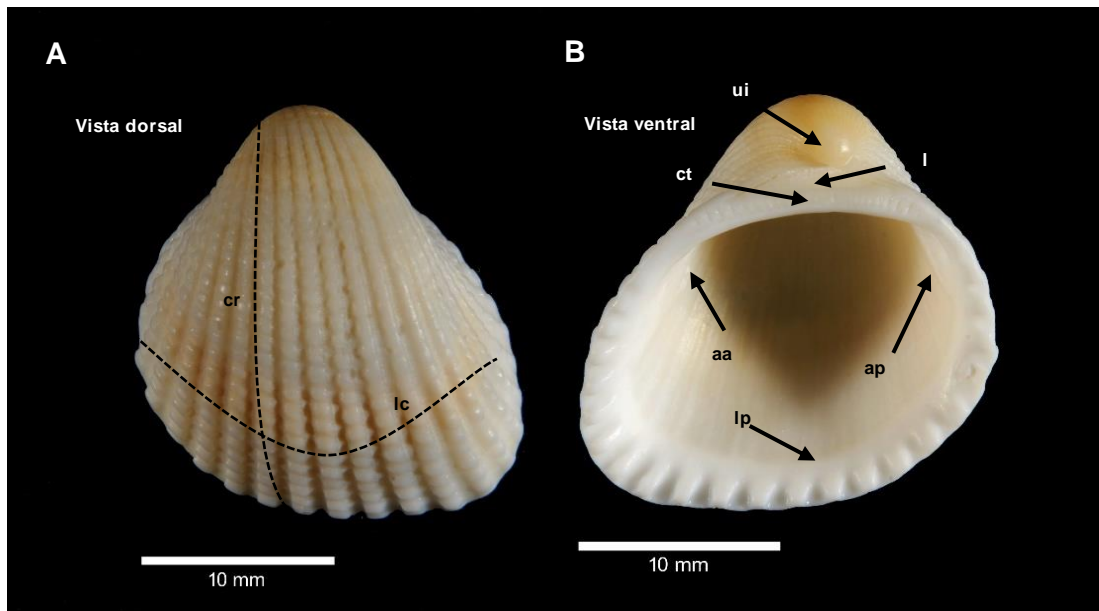


Figura 5. Morfología general de *Anadara brasiliiana*. A, vista dorsal mostrando una morfología tipo trapezoide y costillas radiales muy marcadas (cr) cruzadas con líneas concéntricas (lc). B, vista ventral exhibiendo las impresiones de los músculos aductores anteriores y posteriores (aa y ap, respectivamente); presencia de la línea palial (lp); umbo incurvado hacia interior (ui); charnela taxodonta (ct); y por encima de esta última se halla la evidencia de la inserción del ligamento (l).

6.1.3 Encapsulado y cortado del material

Se realizaron tres encapsulados con resina cristal transparente. Posteriormente, se efectuó el corte de las muestras a la altura del umbo con un disco de 1 mm de espesor y a 1,400 rpm con el equipo ISOMET 4000. Finalmente, se realizaron las correcciones con abrasivo del No. 400 dejando la superficie de la muestra completamente plana. El objetivo de tener un perfil esclerocronológico es que con la técnica de LA-ICP-MS se obtenga la relación de elementos químicos de las bandas de crecimiento desde la zona del umbo hasta el margen de la concha.

6.2 Análisis de elementos mayores, menores y traza mediante LA-ICP-MS

Se analizaron los siguientes elementos agrupados como: elementos mayores (Fe, Na, Mg y K); menores (Mn y P); traza (Li, V, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Mo, Ba, Pb, Th, U, Se y Cd); y REE+Y (tierras raras + itrio, por sus siglas en inglés: Rare Earth Elements + Yttrium) (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu).

El análisis geoquímico se llevó a cabo con un espectrómetro de masas con fuente de plasma y analizador dual (eléctrico y magnético), con colectores múltiples Thermo Neptune Plus (MC-ICPMS), acoplado a un sistema de ablación láser excímero a 193 nm, modelo Resolution M-50 (Centro de Geociencias, Campus Juriquilla, UNAM). Con una fluencia de 2-30 J/cm² y un tamaño de cráter entre 10-480 μm.

Se utilizó la técnica de barrido para los tres perfiles esclerocronológicos de *A. brasiliiana* comenzando desde la zona del umbo hasta el margen de cada concha. Al

mismo tiempo, los datos se normalizaron con un estándar interno (calcio-40) y uno externo (vidrio NIST: National Institute of Standards and Technology). De cada ejemplar se obtuvieron los siguientes puntos de lectura: A1: 4394, A2: 5498 y A3: 4498.

6.3 Normalizaciones de REE+Y

El procedimiento se llevó a cabo utilizando el estándar *Post Archean Australian Shales* (por sus siglas en inglés: PAAS) de Mc Lennan (1989). El cual permite conocer si alguno o varios de los elementos se expresan significativamente sobre los demás. Con este método los datos se normalizan y los resultados se expresan como anomalías positivas o negativas (Espinoza-Campuzano, 2013).

En este trabajo, los datos fueron analizados utilizando el programa estadístico Excel, Office 2017. Una vez obtenida la media de cada elemento (REE+Y) se realizó la normalización de los datos con los siguientes valores del estándar PAAS de Mc Lennan (1989):

La: 38.2 Ce: 79.6 Pr: 8.83 Nd: 33.9 Sm: 5.55 Eu: 1.08 Gd: 4.66 Tb: 0.77
Dy: 4.68 Ho: 0.99 Er: 2.85 Tm: 0.41 Yb: 2.82 Lu: 0.61 Y: 27.0

Debido a que en los tres ejemplares de *A. brasiliiana* las gráficas resultantes presentaban la misma marcada anomalía del Gd, en los resultados solamente se ejemplifica la gráfica de A1.

VII. RESULTADOS

Se midieron concentraciones de distintos elementos con relación al Ca de tres conchas de bivalvos de la especie *Anadara brasiliiana* para determinar los cambios físico-químicos del ambiente en el que vivieron.

Los resultados arrojaron concentraciones de elementos que se agruparon de la siguiente manera, de acuerdo con la clasificación de Wedepohl (1995): elementos mayores: Fe, Na, Mg, K; menores: Mn y P; traza: Li, V, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Mo, Ba, Pb, Th, U, Se y Cd; y tierras raras (REE): La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu (lantánidos), incluyendo al Y.

En la tabla 1 se muestran las medias de las concentraciones de los elementos de los tres modelos analizados obtenidos mediante la técnica de LA-IPC-MS.

Tabla 1. Resultados de las concentraciones promedio de cada elemento de los tres ejemplares de *A. brasiliiana* (A1, A2 y A3). Los valores están expresados en mmol mol⁻¹.

| | <i>Li/Ca</i> | <i>Na/Ca</i> | <i>Mg/Ca</i> | <i>P/Ca</i> | <i>K/Ca</i> | <i>V/Ca</i> | <i>Mn/Ca</i> | <i>Fe/Ca</i> | <i>Co/Ca</i> |
|-----------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| A1 | 0.009035 | 11.515657 | 1.682833 | 0.023980 | 2.481816 | 0.000508 | 0.021761 | 0.287198 | 0.000194 |
| A2 | 0.002491 | 9.913904 | 1.720967 | 0.087390 | 2.540063 | 0.000659 | 0.018317 | 0.274115 | 0.000070 |
| A3 | 0.004742 | 10.295513 | 1.687526 | 0.089427 | 0.506115 | 0.000322 | 0.034267 | 0.206995 | 0.000333 |
| | <i>Ni/Ca</i> | <i>Cu/Ca</i> | <i>Zn/Ca</i> | <i>As/Ca</i> | <i>Se/Ca</i> | <i>Rb/Ca</i> | <i>Sr/Ca</i> | <i>Y/Ca</i> | <i>Cd/Ca</i> |
| A1 | 0.016786 | 0.021957 | 0.028652 | -0.000030 | -0.000613 | 0.245588 | 1.396774 | 0.000191 | -0.000119 |
| A2 | 0.000416 | 0.009991 | 0.040430 | -0.000060 | -0.000783 | 0.269809 | 1.513256 | 0.000293 | -0.000146 |
| A3 | 0.001540 | 0.004260 | 0.030996 | 0.000051 | -0.000197 | 0.324607 | 1.842340 | 0.000120 | -0.000135 |

| | <i>Ba/Ca</i> | <i>La/Ca</i> | <i>Ce/Ca</i> | <i>Pr/Ca</i> | <i>Nd/Ca</i> | <i>Sm/Ca</i> | <i>Eu/Ca</i> | <i>Gd/Ca</i> | <i>Tb/Ca</i> |
|-----------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| A1 | 0.012273 | 0.000122 | 0.000165 | 0.000014 | 0.000066 | 0.000012 | 0.000003 | 3.536597 | 0.000001 |
| A2 | 0.008584 | 0.000149 | 0.000222 | 0.000020 | 0.000103 | 0.000017 | 0.000004 | 4.791137 | 0.000003 |
| A3 | 0.015826 | 0.000033 | 0.000041 | 0.000004 | 0.000021 | 0.000004 | 0.000001 | 1.371255 | 0.000001 |
| | <i>Dy/Ca</i> | <i>Ho/Ca</i> | <i>Er/Ca</i> | <i>Tm/Ca</i> | <i>Yb/Ca</i> | <i>Lu/Ca</i> | <i>Pb/Ca</i> | <i>Th/Ca</i> | <i>U/Ca</i> |
| A1 | 0.000009 | 0.000002 | 0.000007 | 0.000001 | 0.000004 | 0.000001 | 0.001968 | 0.000003 | 0.000146 |
| A2 | 0.000019 | 0.000003 | 0.000011 | 0.000001 | 0.000007 | 0.000001 | 0.000412 | 0.000001 | 0.000161 |
| A3 | 0.000007 | 0.000001 | 0.000005 | 0.000001 | 0.000003 | 0.000001 | 0.000183 | 0.000000 | 0.000314 |

7.1 Temperatura (*Mg/Ca* y *Sr/Ca*)

La determinación de la temperatura se realizó a través de la correlación gráfica de las concentraciones de *Mg/Ca* y *Sr/Ca*. Usualmente, con estos elementos químicos se observa una correlación inversa, cuando los valores de *Mg* aumentan los de *Sr* disminuyen y viceversa. A continuación, se muestran las correlaciones de *Mg/Ca* y *Sr/Ca* de los tres ejemplares de *A. brasiliiana* en los cuales se observa una clara similitud entre A1 y A2 (Fig. 6).

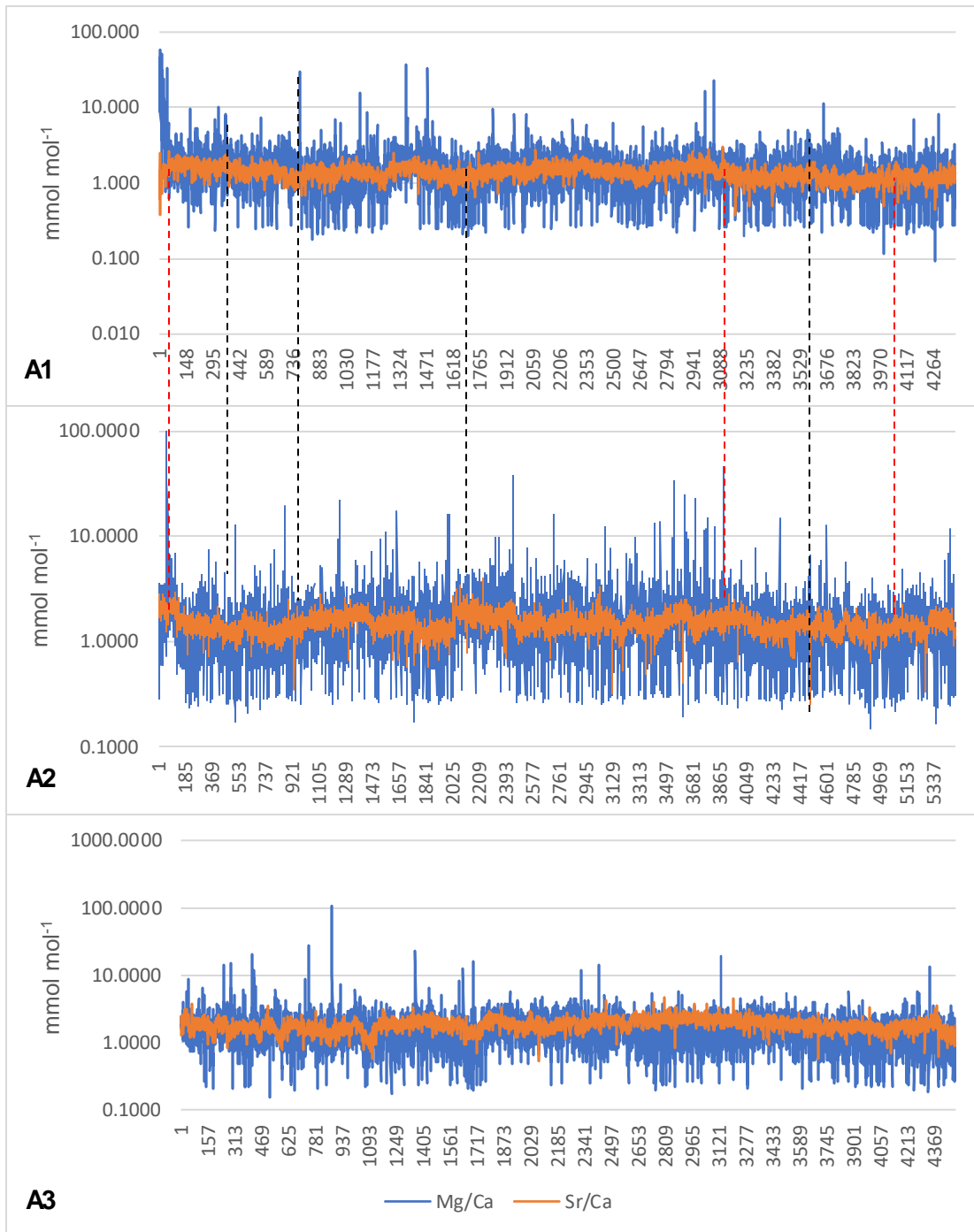


Figura 6. Correlaciones gráficas de proporciones Mg/Ca y Sr/Ca de los tres ejemplares de *Anadara brasiliensis*. En A1 y A2, las líneas punteadas negras señalan las aproximaciones de los valores altos de Mg, mientras que las rojas los de Sr. En el caso de A3 no se observa una relación de concentración con las primeras dos gráficas, pero se pueden distinguir varias altas en la concentración de Sr.

Asimismo, se realizaron empalmes de los perfiles esclerocronológicos de A1 y A2 con sus respectivas gráficas de Mg/Ca y Sr/Ca con el fin de relacionar las bandas oscuras de las conchas con su respectiva concentración de elementos (Figs. 7 y 8).

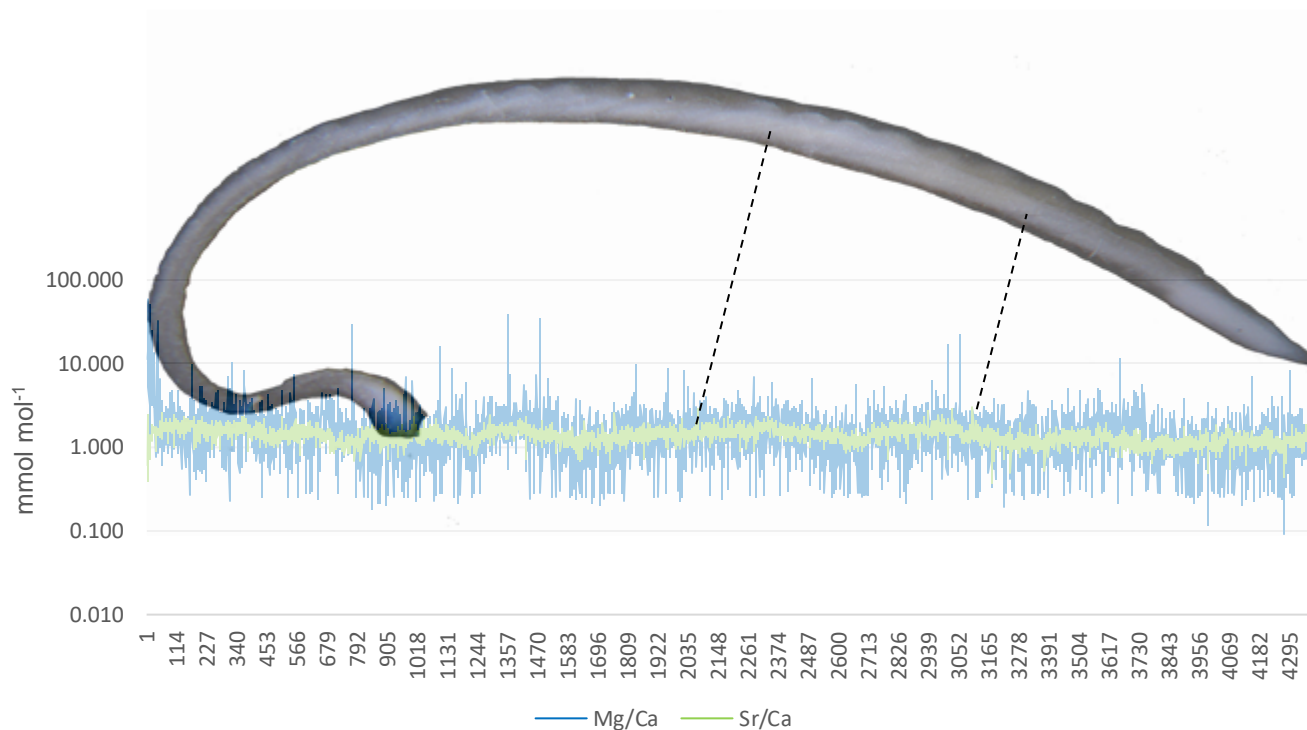


Figura 7. Empalme del perfil esclerocronológico de *Anadara brasiliana* 1 con su respectiva correlación gráfica de Mg/Ca y Sr/Ca. Las líneas punteadas relacionan las altas concentraciones de Sr con las bandas oscuras.

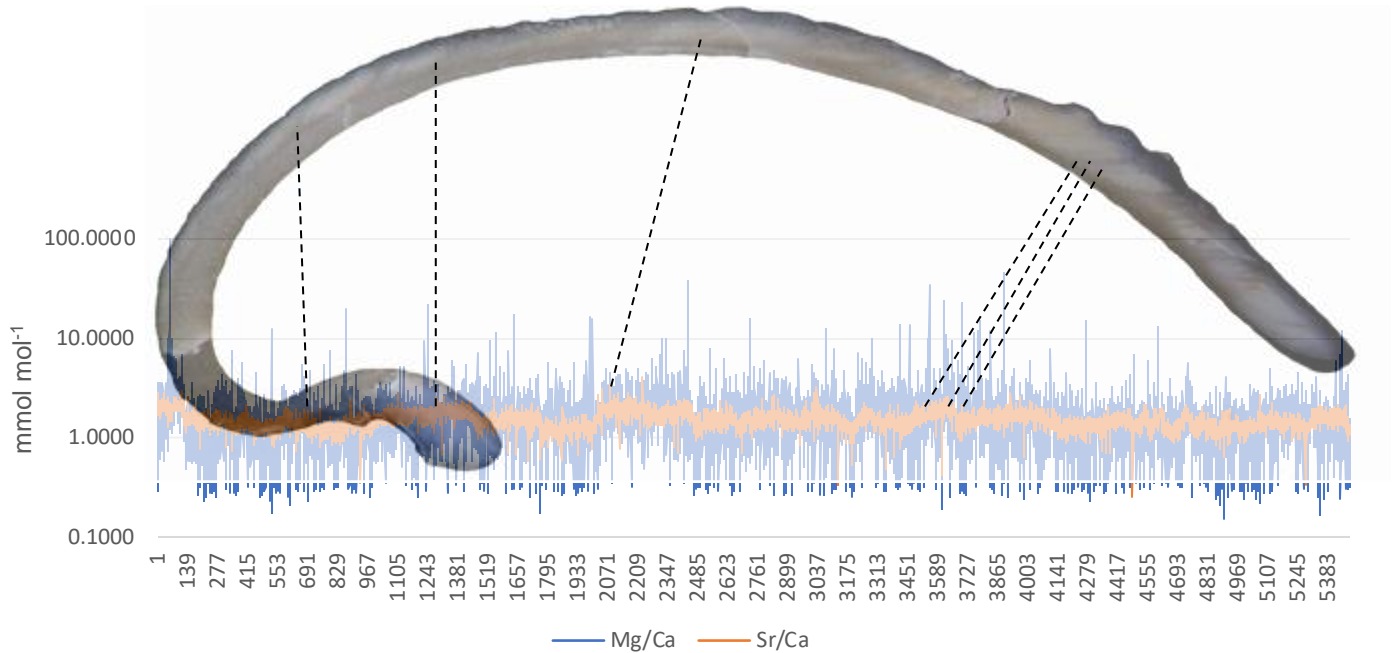


Figura 8. Empalme del perfil esclerocronológico de *Anadara brasiliana 2* con su respectiva correlación gráfica de Mg/Ca y Sr/Ca. Las líneas punteadas relacionan las altas concentraciones de Sr con las bandas oscuras.

Una manera más para aseverar esta relación fue calcular la temperatura con la relación de Sr/Li de acuerdo con la ecuación de Füllenbach *et al.* (2015).

$$T [^{\circ}C] = \frac{\frac{Sr [mmol]}{Li [mmol]} - 320(\pm 8)}{-12.4(\pm 0.5)}$$

A continuación, se muestran las temperaturas resultantes de cada concha de *A. brasiliana* (Fig. 9), donde las temperaturas concuerdan con el patrón de Mg/Ca y Sr/Ca de la figura 6. En los tres casos se omitieron los valores negativos de los resultados de la relación Sr/Li, ya que no proporcionan información sobre la temperatura.

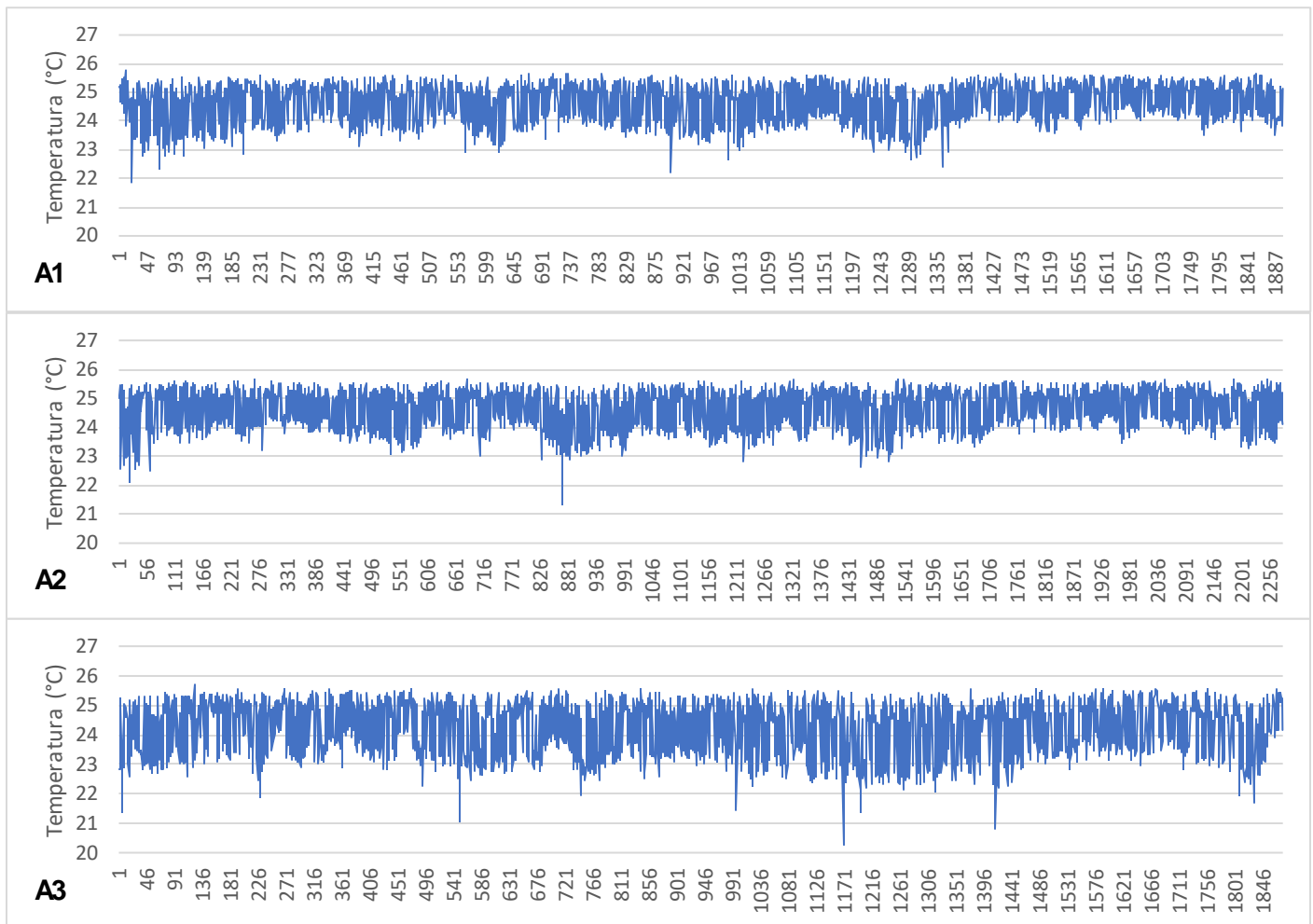


Figura 9. Gráficos de temperatura de los tres ejemplares de *Anadara brasiliiana* de la relación Sr/Li según la ecuación de Füllenbach *et al.* (2015). En A3 se observan episodios marcados de temperaturas por debajo del promedio.

7.2 Salinidad o episodios de florecimiento algal (Ba/Ca, Na/Ca y Mg/Ca)

En este apartado, de acuerdo a la literatura, la proporción de Ba/Ca puede ayudar a determinar tanto la salinidad como episodios de florecimiento algal. Por lo que, si al comparar el Ba con el patrón de la gráfica de Na con Mg no hay relación, entonces el Ba (en este caso) no será tomado en cuenta para determinar salinidad de las muestras.

La influencia de salinidad en las tres muestras se evaluó con la correlación de Mg/Ca y Na/Ca. En la figura 10 se observa la relación del incremento/decremento de la concentración de Mg con la del Na.

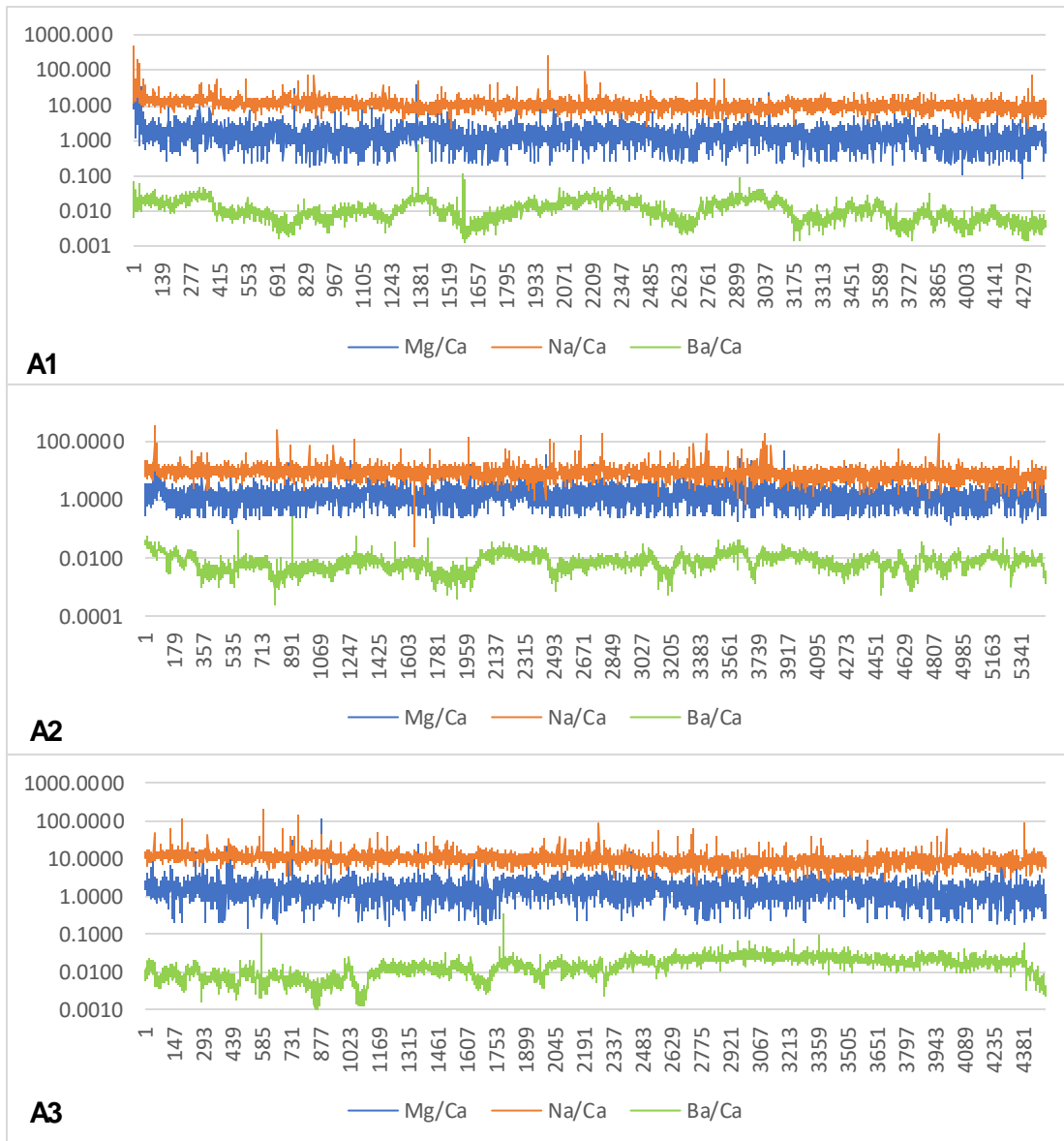


Figura 10. Correlaciones gráficas de proporciones Mg/Ca, Na/Ca y Ba/Ca de los tres ejemplares de *Anadara brasiliensis*. En los tres perfiles se observa que el aumento y disminución de los valores de Na siguen el mismo patrón que los de Mg. Los valores de Ba/Ca no se correlacionan con los de Mg/Ca y Na/Ca, por lo tanto, el Ba no determinó esta condición ambiental.

7.3 Episodios de florecimiento algal (Ba/Ca y Mn/Ca)

En este caso, el Ba junto con el Mn ayudó a establecer episodios de florecimiento algal. Para determinar altos y bajos en la productividad primaria de zonas cercanas a la costa se analizaron las fluctuaciones de los elementos Ba y Mn en los tres ejemplares de *A. brasiliana*. En la siguiente figura se exhibe esta correlación contundente entre los dos elementos de cada ejemplar de *A. brasiliana* (Fig. 11).

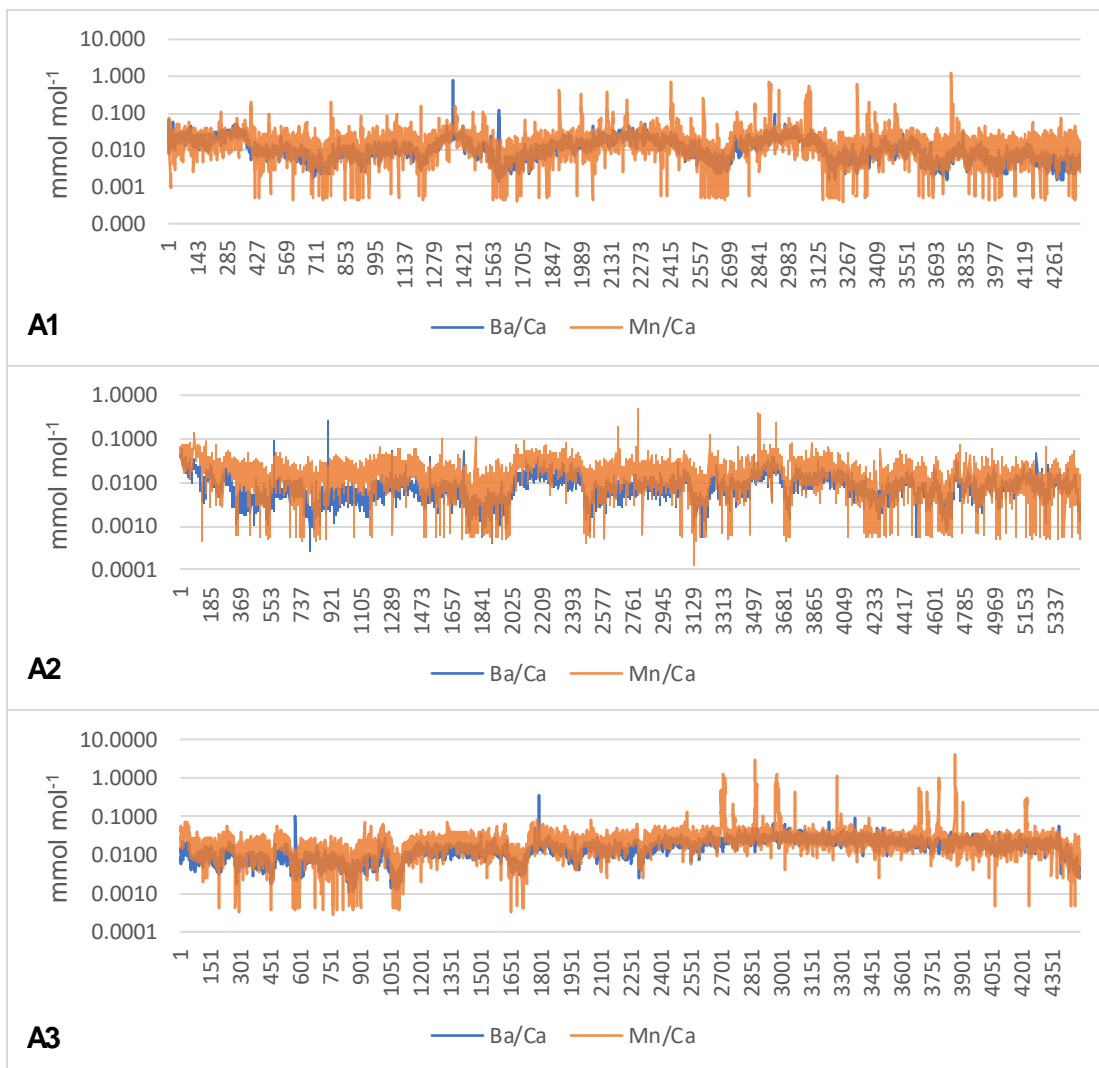


Figura 11. Correlaciones gráficas de proporciones Ba/Ca y Mn/Ca de los tres ejemplares de *Anadara brasiliana*. En los tres ejemplares se distingue la correlación: cuando aumentan las concentraciones de Ba también lo hacen las de Mn. En A3 se distinguen picos de Mn más pronunciados.

De igual manera, para observar tal afirmación se acopló la gráfica A2 con su perfil esclerocronológico (Fig. 12). En la siguiente figura se observa que las bandas oscuras se relacionan con las altas concentraciones de Ba/Ca y Mn/Ca.

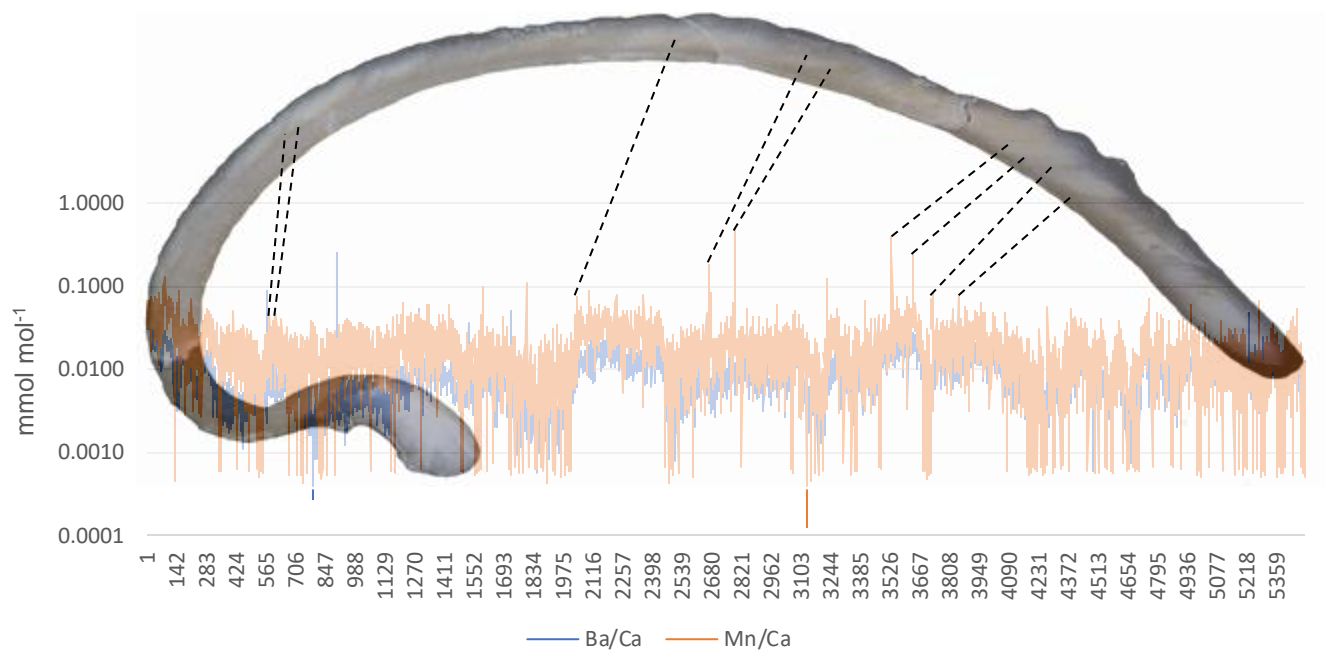


Figura 12. Empalme del perfil esclerocronológico de *Anadara brasiliiana* 2 con su respectiva correlación gráfica de Ba/Ca y Mn/Ca. Se puede distinguir que las bandas oscuras se relacionan con las concentraciones altas de Ba/Ca y Mn/Ca.

7.4 Elemento que determina efectos en funciones biológicas (Zn/Ca)

El Zn no se relacionó con elementos indicadores de condiciones reductoras (Cd, Mo y V) ni con elementos que indican contaminación por residuos antropogénicos (Cu, As, Cd, Pb, U, Ni). Para este caso, se tomó en consideración lo mencionado por Coombs

(1972), Calvert y Pedersen (1993) y Oehlenschläger (1997) sobre la función biológica del Zn en los organismos.

A continuación, se muestran las gráficas de los tres ejemplares, en las cuales las concentraciones de Zn se encuentran por debajo de 1 mmol mol^{-1} (Fig. 13).

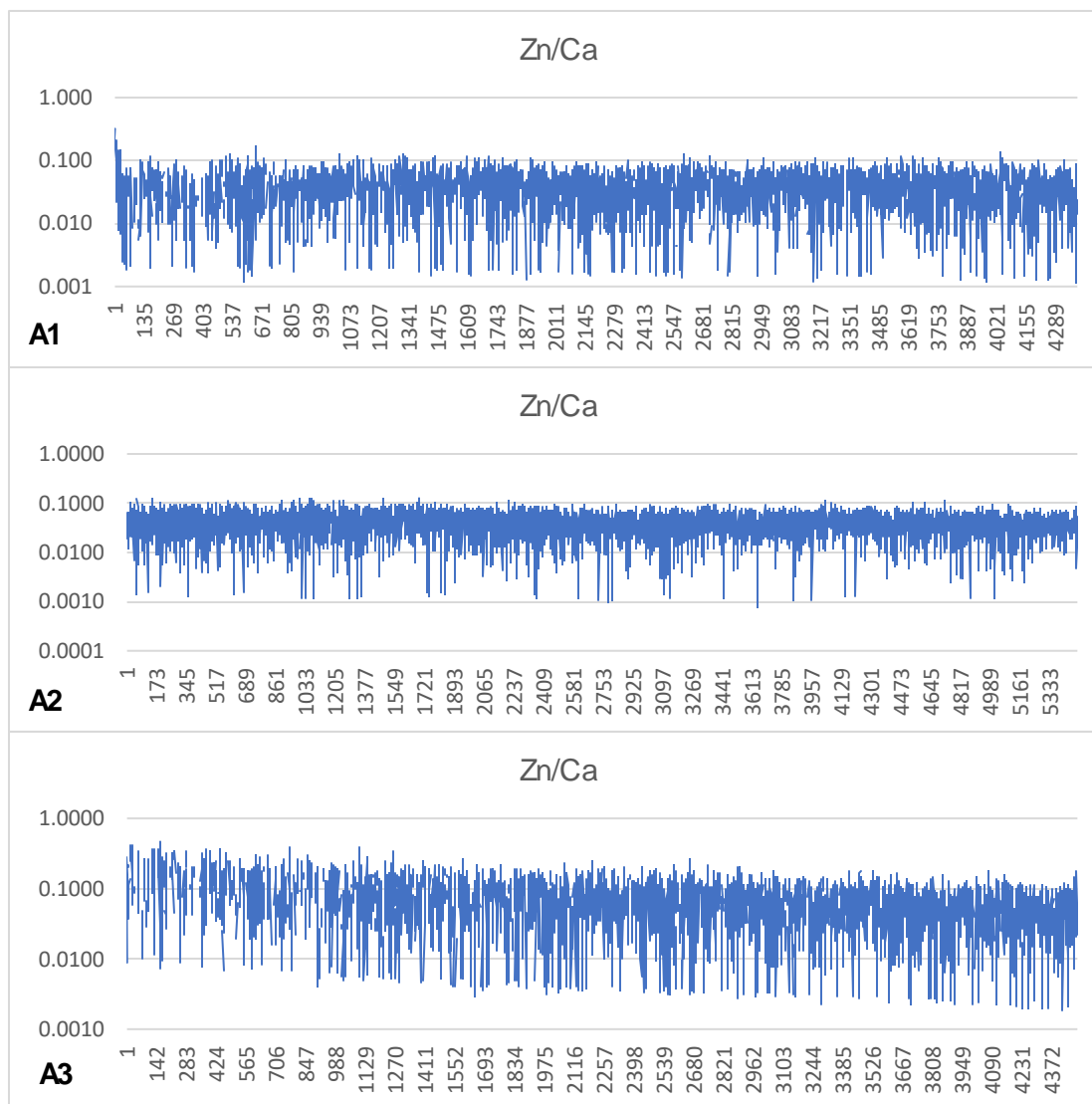


Figura 13. Gráficas de las proporciones Zn/Ca de los tres ejemplares de *Anadara brasiliiana*. En las tres muestras los valores presentan concentraciones menores a 1 mmol mol^{-1} . No obstante, se distinguen varios episodios con concentraciones de hasta $0.001 \text{ mmol mol}^{-1}$.

7.5 Proxies de contaminación antropogénica (V/Ca, Ni/Ca y Gd/Ca)

Algunos metales traza que pueden encontrarse en muestras de bivalvos contaminadas por agentes antropogénicos pueden ser: Cu, Pb, Fe, Mo, Zn, Cd, Ti, Cr, Co, U, Hg y As. En este trabajo, elementos cuyas concentraciones se expresan significativamente son el V y Ni.

En el caso del V solo A1 presenta un valor de $0.059 \text{ mmol mol}^{-1}$, mientras que en A2 y A3 los valores se encuentran entre $0.01 \text{ mmol mol}^{-1}$ (Fig. 14).

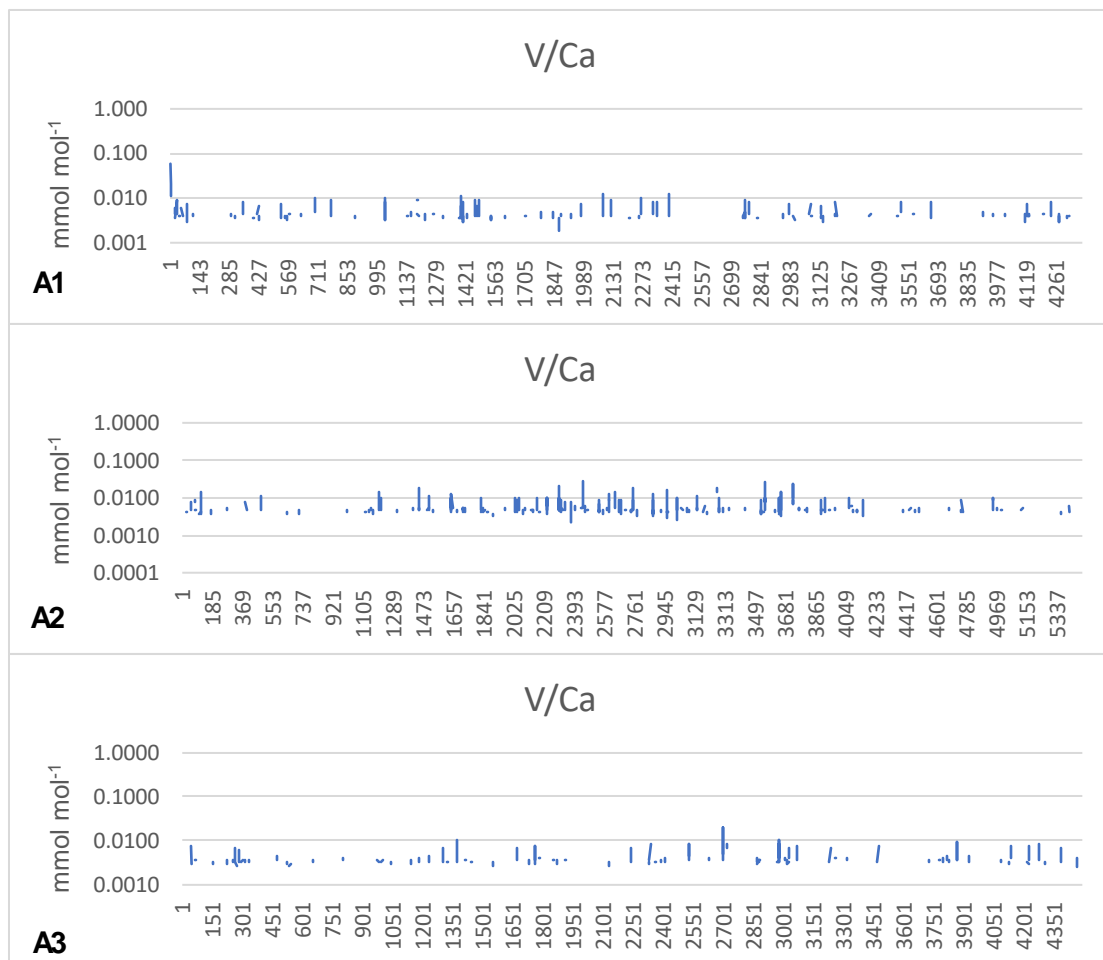


Figura 14. Gráficas de las proporciones V/Ca de los tres ejemplares de *Anadara brasiliiana*. En A1 se observa un pico destacado con valor de $0.059 \text{ mmol mol}^{-1}$. En las muestras restantes los valores se encuentran en una concentración restringida de $0.01 \text{ mmol mol}^{-1}$.

Por otra parte, en las siguientes gráficas los valores de Ni exceden los $0.1 \text{ mmol mol}^{-1}$ en A2 y A3, aunque están más pronunciados en A1 (Fig. 15).

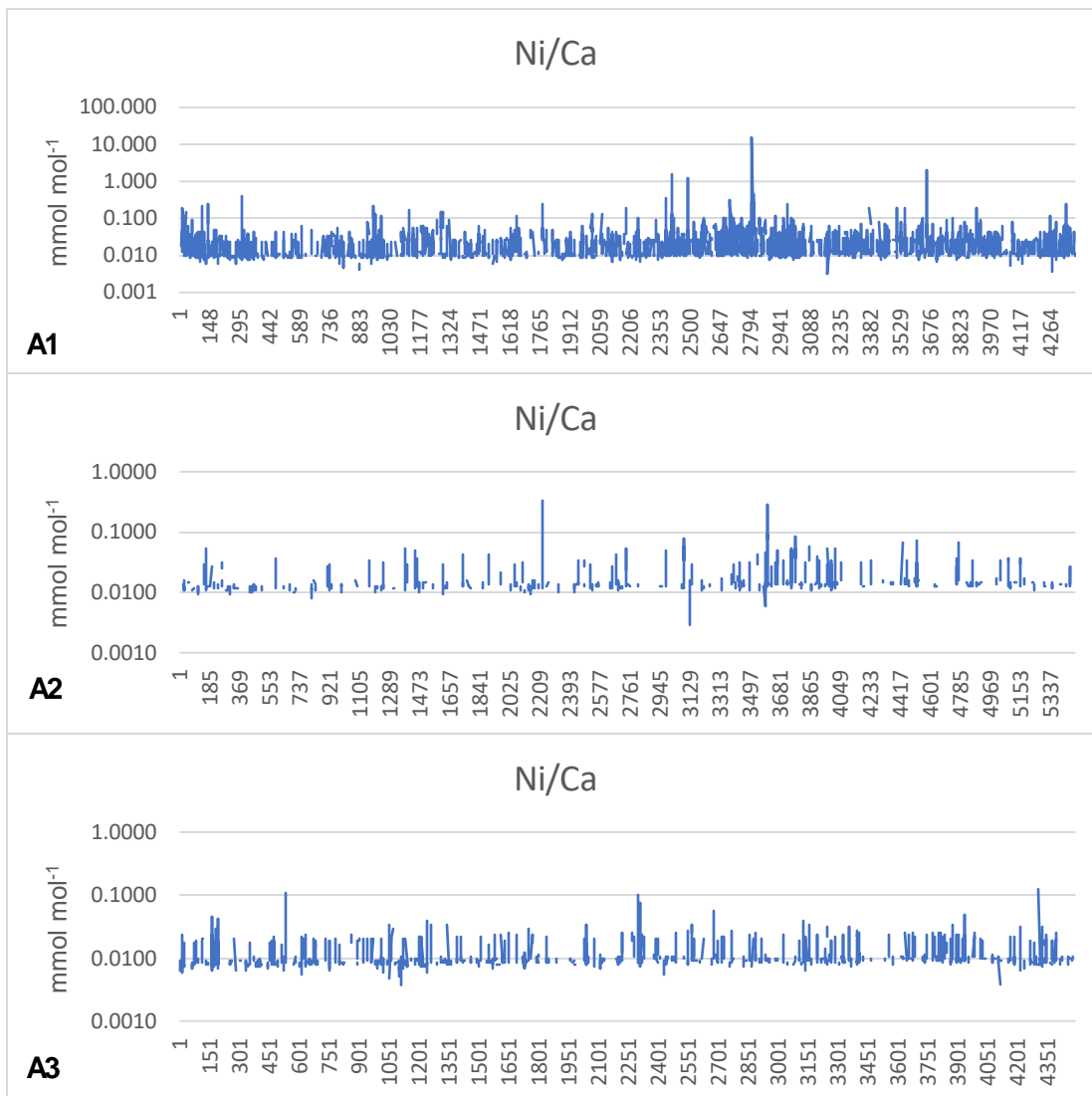


Figura 15. Gráficas de las proporciones Ni/Ca de los tres ejemplares de *Anadara brasiliiana*. En A1 se muestran picos prominentes con valores de hasta 15 mmol mol^{-1} . Con una media de 0.016 para A1, 0.004 en A2 y finalmente $0.015 \text{ mmol mol}^{-1}$ para A3.

Las normalizaciones de REE+Y se realizaron de acuerdo a valores para el estándar PAAS de Mc Lennan (1989) con las medias de cada proporción de los tres ejemplares de *A. brasiliana*. En los tres ejemplares de *A. brasiliana* el Gd presenta una marcada anomalía, por lo tanto, solo se ejemplifica la gráfica de A1 (Fig. 16).

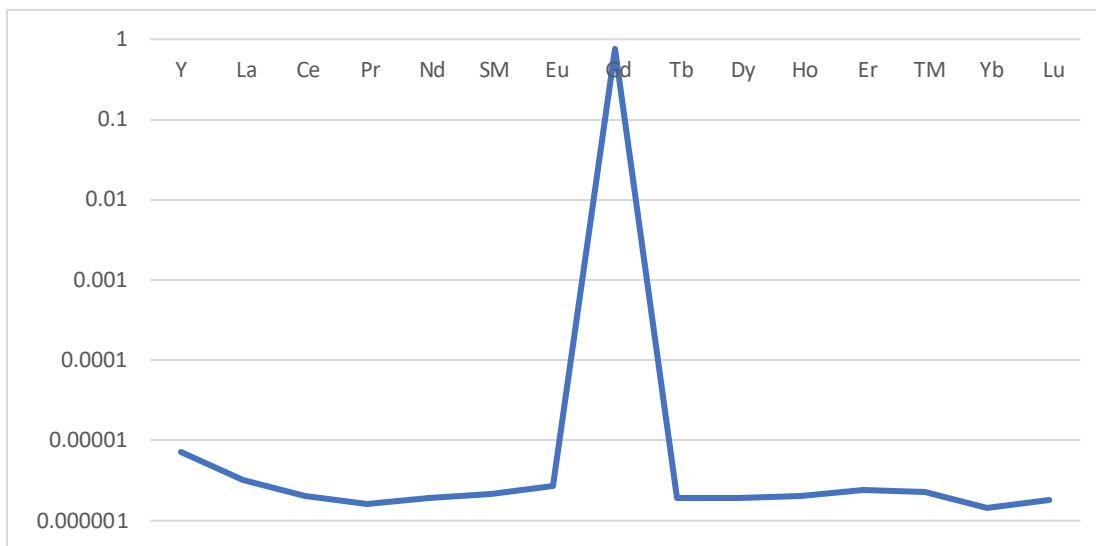


Figura 16. Gráfica de las normalizaciones de REE+Y de *Anadara brasiliana* 1 mediante el PAAS de Mc Lennan (1989).

7.6 Diagénesis (Fe/Ca)

Respecto a la diagénesis, en la figura 17 se muestran las gráficas de los tres ejemplares con concentraciones que no se aproximan a las 1000 mmol mol⁻¹. Elementos como el Mn y U no se tomaron en cuenta debido a que no exhibieron altas concentraciones. Además, las gráficas no exhibieron concentraciones de Fe altas acompañadas de valores bajos de Mg y Sr (Brand y Veizer, 1980; Brand y Morrison, 1987; Takesue y van Geen, 2004).

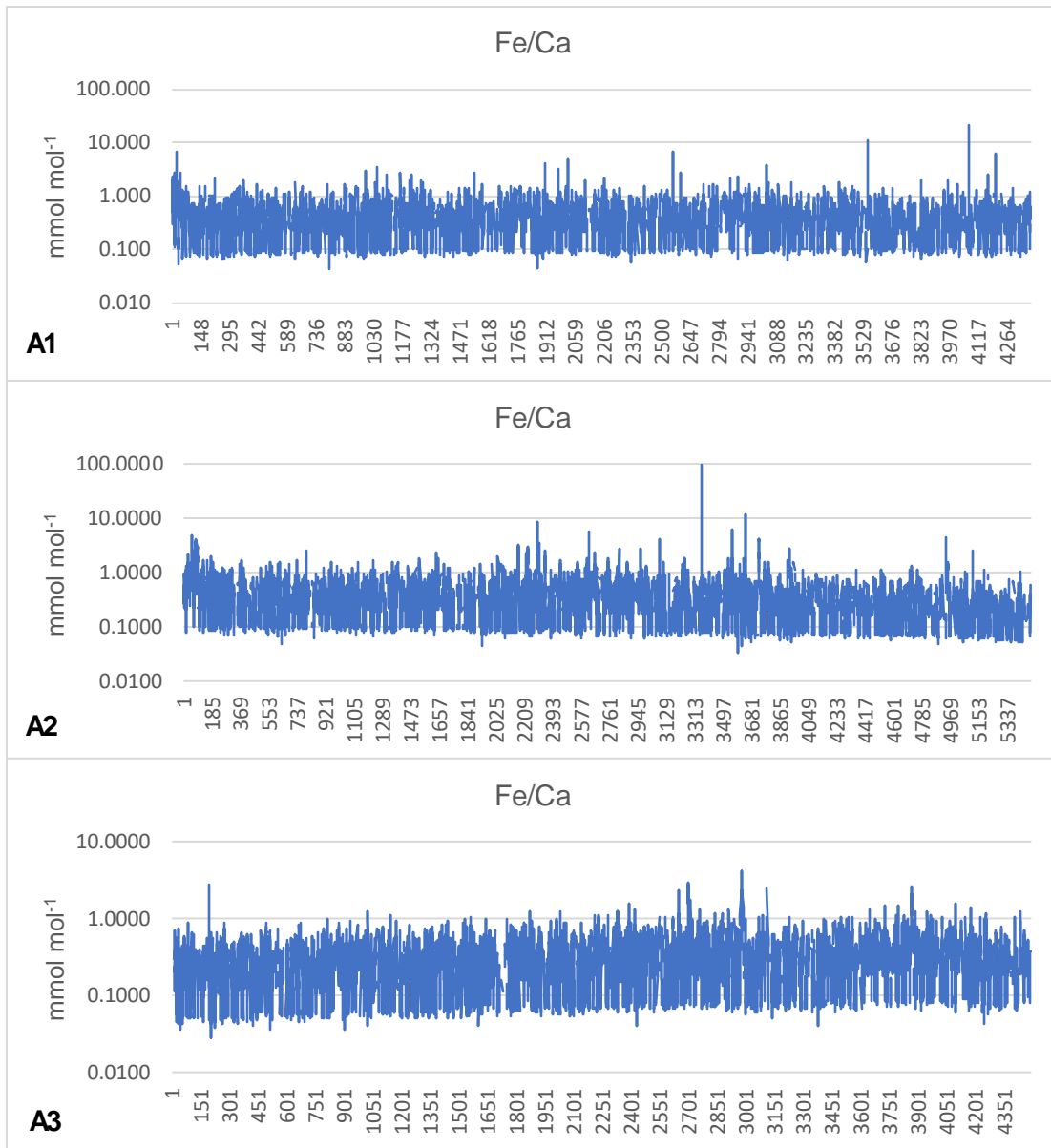


Figura 17. Gráficas de las proporciones Fe/Ca de los tres ejemplares de *Anadara brasiliana*. En las tres muestras los valores no presentan valores más allá de las 100 mmol mol⁻¹, por lo que estos valores no son considerados indicadores de diagénesis.

VIII. DISCUSIÓN

8.1 Temperatura

Existe una fuerte correlación entre las proporciones de Mg/Ca y Sr/Ca de los tres ejemplares de *A. brasiliensis*. Los valores altos de Mg y los bajos de Sr se relacionan en A1 y A2, por lo que hay cierta similitud de la temperatura a la que estuvieron expuestos.

Es notable que en A3 se distinguen distintas altas en la concentración de Sr que no están relacionadas con las primeras dos muestras. Gaetani y Cohen (2006) explican que, en los estudios de corales cerebro las concentraciones de Mg/Ca y Sr/Ca presentan un comportamiento inverso. Por lo tanto, si hay concentraciones altas de Mg y bajas de Sr, pueden indicar temporadas cálidas, por el contrario, si los valores de Mg son bajos y los de Sr altos pueden revelar temporadas frías. Entonces se puede inferir que, A1 y A2 experimentaron más periodos cálidos durante su desarrollo y A3 exhibe más eventos fríos. Pero también se distingue cierta estabilidad en cuanto a las concentraciones de las dos proporciones, es decir, no se presentan valores altos de Mg o de Sr que excedan las 10 mmol mol^{-1} , a diferencia de las primeras lecturas. Esto se puede deducir como eventos templados. Para este caso, se puede inferir que el organismo se encontraría más cercano a la costa, debido a que no existe un gradiente térmico tan marcado en estas zonas. Esto puede estar vinculado con la proliferación de algas, ya que estas se presentan con mayor abundancia en áreas donde hay mayor disponibilidad de luz solar, estratificación de la columna de agua, incremento de los nutrientes por algún afluente, entre otros (Glibert, 2015).

De igual manera, el empalme de las gráficas de Mg/Ca y Sr/Ca con dos de los tres perfiles esclerocronológicos (A1 y A2) permitió verificar lo anteriormente mencionado. En los dos casos, las bandas oscuras se relacionan con las altas concentraciones de Sr, es decir, con temperaturas por debajo del promedio de la región occidente del golfo de México. El acoplamiento de A3 no se realizó debido a que no se distinguen las líneas de crecimiento de la concha.

Las temperaturas resultantes de la ecuación de Füllenbach *et al.* (2015) concuerdan con los eventos cálidos y fríos de cada perfil esclerocronológico. En el caso de A3, los episodios de altas concentraciones de Sr son reflejados en su gráfica de temperatura correspondiente. Por lo tanto, A3 se desarrolló en una época con varios eventos fríos.

Acorde con las bases de datos: CATD de Francia, COOL de la Universidad de Rutgers, Nueva Jersey, E. U. y la NOAA de E. U., las temperaturas promedio superficiales del golfo de México de los años 2011 y 2012 fueron 24.75 °C y 26.41 °C, respectivamente.

En las tres gráficas de temperatura los valores se encuentran entre los extremos de 23 y 26 °C, y al comparar las temperaturas calculadas (según la ecuación de Füllenbach *et al.*, 2015) con las de las bases de datos CATD, COOL y NOAA del 2012, éstas se relacionaron de manera contundente. Por ende, se puede inferir que los ejemplares de *A. brasiliiana* registraron en vida las condiciones ambientales de dicho año.

8.2 Salinidad

Los tres ejemplares presentaron la correlación en las concentraciones de Mg con las de Na. A medida que aumentan los valores de Mg también lo hacen los de Na. En A3 se pueden apreciar numerosas variaciones respecto a las dos concentraciones.

Respecto a la condición ambiental anterior, las concentraciones de Mg revelaron que A1 y A2 crecieron a temperaturas cálidas, lo cual se puede confirmar con las concentraciones altas de Na, ya que cuando aumenta la temperatura del agua de mar ésta se evapora más rápido dando como resultado una alta salinidad. En cambio, en A3 se pueden identificar fluctuaciones muy marcadas de salinidades bajas y altas.

8.3 Florecimiento algal

La productividad primaria es un factor importante que está relacionado con la temperatura. Cuando la temperatura del agua de mar es baja se induce inmediatamente el florecimiento algal, por lo que hay una alta biodisponibilidad de nutrientes necesarios para los organismos marinos. Por el contrario, cuando la temperatura es alta los nutrientes superficiales son escasos y hay menor abundancia de organismos.

En las tres muestras se presenta una relación inversa de las concentraciones de Ba y Mn con sus respectivas temperaturas. Cuando se presenta un incremento en la temperatura del agua las concentraciones de Ba y Mn se reducen, por el contrario, cuando hay bajas temperaturas aumentan las concentraciones de Ba y Mn en el agua de mar.

En A3 se pueden reconocer valores marcados de Mn que presentan concentraciones mayores a las del Ba. Y, de acuerdo con Vander Putten *et al.* (2000) y Carroll *et al.* (2009), se pueden relacionar con proliferaciones elevadas de algas.

8.4 Función biológica

En los tres ejemplares, el Zn presentó concentraciones entre 0.001 y 1.0 mmol mol⁻¹ y, al no estar vinculado con algunos elementos que indican contaminación por agentes antropogénicos (e.g. Cu, As, Cd, Pb, U y Ni) o condiciones reductoras (e.g. Cd, Mo y V), se determinó que este elemento actuó como un micronutriente. Coombs (1972) menciona que el zinc actúa como un cofactor para diversas enzimas. La distribución del zinc en el agua de mar puede presentar efectos en enzimas antioxidantes como el superóxido dismutasa (SOD) y catalasa (CAT) en moluscos (e.g. gasterópodos y bivalvos) (Chandran *et al.*, 2005; Zhang *et al.*, 2010). Estas dos enzimas antioxidantes constituyen un sistema que mantiene una concentración estable de los productos parciales de la reducción del oxígeno en células y tejidos (Escobar *et al.*, 1996).

8.5 Contaminación antropogénica

Concentraciones que se expresaron significativamente proceden de elementos como el V y Ni. En el caso del V se presentan valores aproximados a los 0.100 mmol mol⁻¹. Los valores altos de Ni (especialmente en A1) demuestran que los tres ejemplares se vieron afectados por contaminantes durante su desarrollo. Estas concentraciones son

consideradas demostrativas de contaminación por industrias petroleras (Romero *et al.*, 2001).

En un trabajo sobre la contaminación del Río Cazonas, Veracruz, se analizaron elementos traza (Fe, Cu, Zn, Mn, Ni, Cr, Co, Cd y Pb) y compuestos de un tramo entre dos estaciones: la Petroquímica Escolín e Infonavit Gaviotas. La presencia de elementos como el Cu, Zn, Co y Pb proyectaron que, la estación Infonavit Gaviotas desecha una gran cantidad de contaminantes (e.g. coliformes fecales, grasas, aceites, metales pesados). Por otro lado, las concentraciones de Co, Pb y Fe (en forma de óxidos) son producto de la Petroquímica Escolín (Galindo *et al.*, 2005). En el estudio no se reconocieron concentraciones significativas de Ni y no se analizó el V de las muestras.

Adicionalmente, se estableció que la anomalía marcada del Gd de las tres muestras está relacionada con contaminantes de procedencia antropogénica (descarga de desechos humanos hacia los ríos), sobre la base de un estudio de Merschel y Bau (2015), en el cual se identificó esta anomalía en conchas del bivalvo *Corbicula fluminea*.

8.6 *Diagénesis*

Las concentraciones bajas de Fe indicaron que no ocurrió el proceso de diagénesis. Además, este elemento no se relacionó con el Mn y U, ni con las concentraciones de Mg y Sr (de acuerdo con Brand y Veizer, 1980; Brand y Morrison, 1987; Kaufman *et al.*, 1996; Takesue y van Geen, 2004). Aunque en A2 es posible que los picos agudos se deban a una excesiva toma de micronutrientes como parte del metabolismo del

organismo. La estabilidad de la concentración de este elemento en las tres conchas puede representar evidencia de control biológico en la toma de Fe del medio.

IX. CONCLUSIONES

- Se distinguieron tanto eventos cálidos como fríos en los tres ejemplares de *Anadara brasiliana*. En A1 y A2 se observó una clara relación entre los elementos de Mg y Sr, lo cual se explica asumiendo que estos dos ejemplares estuvieron sometidos a temperaturas similares.
- Las temperaturas calculadas de acuerdo con el trabajo de Füllenbach *et al.* (2015) coinciden enteramente con las temperaturas promedio de los años 2011 y 2012 tomados de las bases de datos CATD, COOL y NOAA.
- Con respecto a los empalmes esclerocronológicos de A1 y A2, estos exhibieron que las bandas oscuras se relacionan de manera contundente con las altas concentraciones de Sr, las cuales se forman en periodos de crecimiento lento y de temperaturas frías.
- Las temperaturas en las que se desarrollaron las conchas están relacionadas con la proliferación de algas que exhiben sus respectivas correlaciones de Ba/Ca y Mn/Ca. Estas concentraciones revelan que, en el área de estudio se presentan altas y bajas en la productividad primaria.
- Aunado a lo anterior, las temperaturas por encima del promedio, a las que estuvieron expuestas A1 y A2, reflejan la concentración de sales en el medio. Por lo tanto, éstas se desarrollaron en altas salinidades y sólo A3 presenta varias oscilaciones de esta condición ambiental.

- Respecto a la productividad primaria, A1 y A2 nuevamente muestran una evidente relación de que se encontraban bajo las mismas condiciones ambientales. Es destacable que durante el desarrollo de A3 sucedieron varios eventos proliferativos de fitoplancton.
- Se estableció que las concentraciones presentes -aunque bajas- de Zn reflejan parte de las funciones biológicas de los organismos.
- Se reconocieron dos tipos de contaminación, gracias a las concentraciones expresivas de V y Ni y la anomalía del Gd: una de petróleo y la otra derivada de agentes antropogénicos.
- En el estudio de Galindo *et al.* (2005) no se menciona al V o Ni, pero al ser elementos característicos del petróleo se puede inferir que las concentraciones de estos elementos analizadas en este trabajo también se relacionan con contaminantes por la Petroquímica Escolín. Por otra parte, sobre la base de la anomalía pronunciada del Gd, al relacionarse con contaminantes por desechos residuales, se puede deducir que la contaminación tiene una procedencia del sitio Infonavit Gaviotas.
- Debido a que el material recolectado es reciente: las concentraciones de Fe no arrojaron valores que revelaran alteraciones diagenéticas.
- Los análisis geoquímicos realizados en este trabajo permitieron determinar y establecer distintas variables ambientales del lugar donde habitaron los ejemplares de bivalvos. Por lo que, en este trabajo *Anadara brasiliiana* fungió como buen indicador registrando los cambios ambientales de su hábitat.

X. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abbott, R. T. 1954. *American Shells* (pp. 346). Second edition. Van Nostrand Reinhold Co., New York.
- Aguirre, M. L. 1993. Palaeobiogeography of the Holocene molluscan fauna from northeastern Buenos Aires Province, Argentina: its relation to coastal evolution and sea level changes. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 102, 1-26.
- Beck, J. W., Edwards, R. L., Ito, E., Taylor, F. W., Recy, J. y Rougerie, F. 1992. Sea surface temperature from coral skeletal strontium/calcium ratios. *Science*, 257(5070), 644-647.
- Biggs, D. C. 1992. Nutrients plankton and productivity in a warm-core ring in the western Gulf of Mexico. *Journal of Geophysical Research*, 97, 2143-2154.
- Biggs, D. C. y Müller-Karger, F. E. 1994. Ship and satellite observations of chlorophyll stocks in interacting cyclone-anticyclone eddy pairs in the western Gulf of Mexico. *Journal of Geophysical Research*, 99, 7371-7384.
- Bradley, R. R. 2015. *Paleoclimatology: reconstructing climates of the quaternary* (pp. 1-10). Third edition. Academic Press, Amsterdam.
- Brand, U. y Morrison, J. O. 1987. Biogeochemistry of Fossil Marine Invertebrates. *Geoscience Canada*, 14(2), 85-107.
- Brand, U. y Veizer, J. 1980. Chemical diagenesis of a multicomponent carbonate system-1: Trace elements. *Journal of Sedimentary Petrology*, 50(4), 1219-1236.

- Broecker, W. S. y Peng, T. H. 1982. *Tracer in the sea* (pp. 25-28). Eldigio Press, Palisades, New York.
- Buddemeier, R. W., Maragos, J. E. y Knutson, D. W. 1974. Radiographic studies of reef coral exoskeletons: Rates and patterns of coral growth. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 14, 179-199.
- Calvert, S. E. y Pedersen, T. F. 1993. Geochemistry of Recent oxic and anoxic marine sediments: Implications for geological record. *Marine Geology*, 113, 67-88.
- Carricart, J. P., Hortapuga, G., Ruizarate, M. A. y Ruizarate, E. 1994. Retrospective growth rates of the hermatipic coral *Montastrea annularis* (Scleractinia, Faviidae) in reefs of the southern Gulf of Mexico. *Revista de Biología Tropical*, 42(3), 515-521.
- Carroll, M. L., Johnson, B. J., Henkes, G. A., McMahon, K. W., Voronkov, A., Ambrose, W. G. y Denisenko, S. G. 2009. Bivalves as indicators of environmental variation and potential anthropogenic impacts in the southern Barents Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 59, 193-206.
- CATD (Centre Aval de Traitement des Données). 2010. Sea Surface Salinity Remote Sensing at CATDS Ocean Salinity Expert Center. Consultado el 20 de marzo de 2017. Obtenido de, <http://www.salinityremotesensing.ifremer.fr/home>
- CEIEG (Comité Estatal de Información Estadística y Geográfica). 2016. Cuadernillos Municipales: Cazonas de Herrera. Consultado el 15 de noviembre de 2016. Obtenido de, <http://ceieg.veracruz.gob.mx/wp-content/uploads/sites/21/2016/05/Cazonas-de-Herrera.pdf>

- Chandran, R., Sivakumar, A. A., Mohandass, S. y Aruchami, M. 2005. Effect of cadmium and zinc on antioxidant enzyme activity in the gastropod, *Achatina fulica*. *Comparative Biochemistry and Physiology, Part C.*, 140, 422-426.
- Clark, G. R. 1974. Growth lines in invertebrate skeletons. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 2, 77-99
- COOL (Coastal Ocean Observation Lab). 2017. Satellite Imagery: Sea Surface Temperature Daily Composite of Gulf of Mexico. Rutgers University. Consultado el 17 de marzo de 2017. Obtenido de, https://marine.rutgers.edu/cool/sat_data/?nothumbs=0&product=sst_comp®ion=gulfmexico
- Coombs, T. L. 1972. The distribution of zinc in the oyster *Ostrea edulis* and its relation to enzymic activity and other metals. *Marine Biology*, 12, 170-178.
- Escobar, J. A., Rubio, M. A. y Lissi, E. A. 1996. SOD and catalase inactivation by singlet oxygen and peroxy radicals. *Free Radical Biology & Medicine*, 20(3), 285-290.
- Espinoza-Campuzano, C. A. 2013. *Análisis geoquímico de microbialitas leiolíticas selectas contenidas en calizas Cipit de la Formación San Casiano (Triásico Medio-Superior, NE de Italia)* (Tesis de licenciatura). Universidad Nacional Autónoma de México. Ciudad de México.
- Fontalvo, E. P., Gracia, A. C. y Duque, G. 2010. Moluscos bentónicos de la Guajira (10 y 50 m de profundidad), Caribe Colombiano. *Boletín de Investigaciones Marinas y Costeras*, 39(2), 397-416.

- Fryer, B. J., Jackson, S. E. y Longrich, H. P. 1993. The application of laser ablation microprobe-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LAM-ICP-MS) to in situ U-Pb geochronology. *Chemical Geology*, 109(1), 1-8.
- Füllenbach, C. S., Schöne, B. R. y Mertz-Kraus, R. 2015. Strontium/lithium ratio in aragonitic shells of *Cerastoderma edule* (Bivalvia) – A new potential temperature proxy for brackish environments. *Chemical Geology*, 417, 341-355.
- Gaetani, G. A. y Cohen, A. L. 2006. Element partitioning precipitation of aragonite from seawater: A framework for understanding paleoproxies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 4617-4634.
- Galindo, J. A., Vázquez-Castán, L., Cruz-Lucas, M. A., López-Ortega, M. y San Martín, P. A. 2005. Contaminación del Río Cazonas, Veracruz, México durante el periodo octubre 2004 – junio 2005. *Revista UDO Agrícola*, 5(1), 74-80.
- Ganeshram, R. S., Francois, R., Commeau, J. y Brown-Leger, S. L. 2003. An Experimental Investigation of Barite Formation in Seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(14), 2599-2605.
- García-Cubas, A. y Reguero, M. 2007. *Catálogo Ilustrado de Moluscos Bivalvos del Golfo de México y Mar Caribe* (pp. 23). UNAM, México.
- GBIF (Global Biodiversity Information Facility). 2017. *Anadara brasiliana*. Consultado el 22 de agosto de 2017. Obtenido de, <https://www.gbif.org/species/5188947>
- Gergoric, M., Ekberg, C., Steenari, B-M. and Retegan, T. 2017. Separation of Heavy

Rare-Earth Elements from Light Rare-Earth Elements Via Solvent Extraction from a Neodymium Magnet Leachate and the Effects of Diluents. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 3(3), 601-610.

Gillikin, D. P. 2005. *Geochemistry of Marine Bivalve Shells: the potential for paleoenvironmental reconstruction*. Vrije Universiteit Brussel. Thesis for the degree of Doctor.

Gillikin, D. P., Lorrain, A., Navez, J., Taylor, J. W., André, L., Keppens, E., Baeyens, W. y Dehairs, F. 2005. Strong biological controls on Sr/Ca ratios in aragonitic marine bivalve shells. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 6(5), 1-16.

Gillikin, D. P., Dehairs, F., Lorrain, A., Steenmans, D., Baeyens, W. y André, L. 2006. Barium uptake into the shells of the common mussel (*Mytilus edulis*) and the potential for estuarine paleo-chemistry reconstruction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 395-407.

Gillikin, D. P., Lorrain, A., Paulet, Y. M., André, L. y Dehairs, F. 2008. Synchronous barium peaks in high-resolution profiles of calcite and aragonite marine bivalve shells. *Geo-Marine Letters*, 28(5-6), 351-358.

Gluyas-Millán, M. G., Quiñónez-Velázquez, C. y Talavera-Maya, J. 2000. Parámetros poblacionales del caracol *Astraea undosa* (Wood, 1828) en la costa occidental de la península de Baja California. *Ciencias Marinas*, 26(4), 643-658.

Glibert, P. M. 2015. Algal blooms. En Kenish, M. (ed). *Encyclopedia of Estuaries*. Springer, 7-16.

Gordillo, S. 1998. Distribución geográfica de los moluscos holocenos del litoral

argentino-uruguayo. *Revista de la Asociación Paleontológica de Argentina*, 35(2), 163-180.

Gornitz, V. 2009. Paleoclimate proxies, an introduction, En *Encyclopedia of World Climatology*, (pp. 564-571), Springer, Netherlands.

Günther, D. y Hattendorf, B. 2005. Solid sample analysis using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Trends in Analytical Chemistry*, 24(3), 303-312.

Hui, Y., Jie, C. y Jun, X. 2014. A review on bivalve shell, a tool for reconstruction of paleo-climate and paleo-environment. *Chinese Journal of Geochemistry*, 33, 310-315.

iNaturalist. 2017. Observations: Animals, Molluscs, Bivalves, Incongruous Ark.

Consultado el 22 de agosto de 2017. Obtenido de, <https://www.inaturalist.org/taxa/253280-Anadara-brasiliana>

Jackson, S. E., Longrich, H. P., Dunning, G. R. y Fryer, B. J. 1992. The application of laser-ablation microprobe-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LAM-IPC-MS) to in situ trace-element determinations in minerals. *Canadian Mineralogist*, 30, 1049.

Jones, D. S. 1980. Annual cycle of shell growth increment formation in two continental shelf bivalves and its paleoecologic significance. *Paleobiology*, 6, 331-340.

Kaufman, A., Ghaleb, B., Wehmiller, J. F. y Hillaire, C. M. 1996. Uranium concentration and isotope profile within *Mercenaria* shells: Geochronological implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(19), 3735-3746.

Lazareth, C. E., Guzman, N., Poitrasson, F., Candaudap, F. y Ortlieb, L. 2007.

Nyctimeral variations of magnesium intake in the calcitic layer of a Chilean mollusc shell (*Concholepas*, Gastropoda). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, 5369-5383.

Lear, C. H., Rosenthal, Y. y Slowey, N. 2002. Benthic foraminiferal Mg/Ca

paleothermometry: a revised core-top calibration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(19), 3375–3387.

Lopes, R. P., Simone, L. R., Dillenburg, S. R., Schultz, C. L. y Pereira, J. C. 2013. A

Middle Pleistocene Marine Molluscan Assemblage from the Southern Coastal Plain of Rio Grande Do Sul State, Brazil. *Revista Brasileira de Paleontologia*, 16(3), 343-360.

Love, M., Baldera, A., Yeung, C. y Robbins, C. 2013. *The Gulf of Mexico Ecosystem:*

A Coastal and Marine Atlas (pp. 10-14). New Orleans, LA: Ocean Conservancy. Gulf Restoration Center.

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. In Mineral 21, Mineralogical Society of America, Washington, DC, 169-196.

Merschel, G. y Bau, M. 2015. Rare earth elements in the aragonitic shell of

freshwater mussel *Corbiucla fluminea* and the bioavailability of anthropogenic lanthanum, samarium, and gadolinium in river water. *Science of the Total Environment*, 533, 91-101.

Misra, K. C. 2012. *Introduction to Geochemistry: Principles and Applications* (pp.

318-320). Wiley-Blackwell, United Kingdom.

Müller-Karger, F. E., Walsh, J. J., Evans, R. H. y Meyers, M. B. 1991. On the seasonal phytoplankton concentration and sea surface temperature cycles of the Gulf of Mexico as determined by satellites. *Journal of Geophysical Research*, 96, 12645-12665.

NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration). 2014. Sea Surface Temperature (SST) (Data Snapshots). Consultado el 20 de marzo de 2017. Obtenido de, <https://www.climate.gov/maps-data/data-snapshots/oisst-daily-cdr-2000-01-01?theme=Oceans>

Oehlenschläger, J. 1997. Seafood from procedure to consumer: marine fish- a source for essential elements. En: Lutten, J. B., Borresen, T. y Oehlenschläger, J. (Eds), Elsevier, Amsterdam, 587-607.

Orsman, J. J. 2011. *Evaluating the potential to extract high-resolution paleoclimate information from the near-shore New Zealand molluscan species Austrovenus stutchburyi*. Victoria University of Wellington. Thesis for the degree of Master of Science.

Pearce, N. J. G. y Mann, V. L. 2006. Trace metal variations in the shells of *Ensis siliqua* record pollution and environmental conditions in the sea to the west of mainland Britain. *Marine Pollution Bulletin*, 52, 739-755.

Pitts, L. C. y Wallace, G. T. 1994. Lead Deposition in the Shell of the Bivalve, *Mya arenaria*: and Indicator of Dissolved Lead in Seawater. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 39, 93-104.

- Protasowicki, M., Eken, M. D. y Jaremek, J. 2008. Trace metals in the shells of blue mussels (*Mytilus edulis*) from the Poland coast of Baltic Sea. *Environmental Monitoring and Assessment*, 141, 329-337.
- Poulain, C., Gillikin, D. P., Thebault, J., Munaron, J. M., Bohn, M., Robert, R. Paulet, Y. M. y Lorrain, A. 2015. An evaluation of Mg/Ca, Sr/Ca and Ba/Ca ratios as environmental proxies in aragonite bivalve shells. *Chemical Geology*, 396, 42-50.
- Puente, X., Villares, R., Carral, E. y Carballeira, A. 1996. Nacreous shell of *Mytilus galloprovincialis* as a biomonitor of heavy metal pollution in Galiza (NW Spain). *The Science of the Total Environment*, 183, 205-211.
- Quitmyer, I. R., Jones, D. S. y Arnold, W. S. 1997. The sclerochronology of hard clams, *Mercenaria* spp., from the South-Eastern U. S. A.: a method of elucidating the zooarchaeological records of seasonal resource procurement and seasonality in prehistoric shell middens. *Journal of Archaeological Science*, 24, 825-840.
- Railsback, L. B. y Hood, E. C. 2001. A survey of multi – stage diagenesis and dolomitization of Jurassic limestones along a regional shelf – to – basin transect in the Ziz Valley, Central High Atlas Mountains, Morocco. *Sedimentary Geology*, 139, 285-317
- Reddy, M. M. y Wang, K. K. 1980. Crystallization of calcium carbonate in the presence of metal ions. Inhibition by magnesium ion at pH 8.8 and 25 °C. *Journal of Crystal Growth*, 50(2), 470-480.
- Reitner, J. 1992. “Coralline Spongien”: der Versuch einer phylogenetisch

taxonomischen Analyse. Berliner geowissenschaftliche Abhandlungen. Reihe E., Berlin.

Richardson, C. A., Chenery, S. R. N. y Cook, J. M. 2001. Assessing the history of trace metal (Cu, Zn, Pb) contamination in the North Sea through laser ablation – ICP-MS of horse mussel *Modiolus* shells. *Marine Ecology Progress Series*, 211, 157-167.

Romero, E. T. G., Camacho, V. M., Sánchez, A. C. B., López, J. M., Ramírez, J. J. T., Villaseñor, P. S. y Aspiazú, J. A. F. 2001. Distribución de metales en residuo de vacío, asfaltenos y maltenos por PIXE. *Memorias*, 207-210.

Russo, R. E., Mao, X. y Borisov, O. V. 1998. Laser ablation samplig. *Trends in Analytical Chemistry*, 17(9), 461-469.

Sánchez, L. 1992. *Primary productivity of the northwest Gulf of Mexico: Shipboard measurement in July 1990, October 1990, and March 1991*. Texas A&M University, College Station, Texas. Thesis for the degree of Master of Science.

Schöne, B. R., Lega, J., Flessa, K. W., Goodwin, D. H. y Dettman, D. L. 2002.

Reconstructing daily temperatures from growth rates of the intertidal bivalve mollusc *Chione cortezi* (northern Gulf of California, Mexico). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 184, 131-146.

Schöne, B. R., Rodland, D. L., Fiebig, J., Oschmann, W., Goodwin, D., Flessa, K. W.

y Dettman, D. 2006. Reliability of Multitaxon, Multiproxy Reconstructions of Environmental Conditions from Accretionary Biogenic Skeletons. *The Journal of Geology*, 114, 267-285.

Schöne, B. R. y Surge, D. M. 2012. Bivalve sclerochronology and geochemistry. En:

- Selden, P. A. (ed). *Treatise of Invertebrate Paleontology*, Part N (Mollusca, Bivalvia), Revised, Volume 1, Treatise Online 46, 1-24.
- Schöne, B. R. y Surge, D. 2014. Bivalve shells: ultra high-resolution paleoclimate archives. *PAGES*, 22(1), 20-21.
- Silva, J. J. y Williams, R. J. 2001. *The Biological Chemistry of the Elements*. Oxford University Press, Oxford.
- Singh, R., Gautam, N., Mishra, A. y Gupta, R. 2011. Heavy metals and living systems: An overview. *Indian Journal of Pharmacology*, 43, 246-253.
- Speight, J. G. 2006. *The Chemistry and Technology of Petroleum* (pp. 49-50). Fourth edition, Taylor and Francis Group.
- Stecher, H. A., Krantz, D. E., Lord III, C. J., Luther III, G. W. y Bock, K. W. 1996. Profiles of strontium and barium in *Mercenaria* and *Spisula solidissima* shells. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(18), 3445-3456.
- Stecher, H. A. y Kogut, M. B. 1999. Rapid barium removal in the Delaware estuary. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(7-8), 1003-1012.
- Surge, M. D. y Schöne, R. B. 2013. Bivalve Sclerochronology. *Encyclopedia of Scientific Dating Methods*, 1-14.
- Tabouret, H., Pomerleau, S., Jolivet, A., Pecheyran, C., Riso, R., Thébault, J. Chauvaud, L. y Amouroux, D. 2012. Specific pathways for the incorporation of dissolved barium and molybdenum into the bivalve shell: An isotopic tracer

approach in the juvenile Great Scallop (*Pecten maximus*). *Marine Environmental Research*, 78, 15-25.

Takesue, R. K. y van Geen, A. 2004. Mg/Ca, Sr/Ca, and stable isotopes in modern and Holocene *Protothaca staminea* shells from a northern California coastal upwelling region. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(19), 3845-3861.

Thébault, J., Chauvaud, L., L'Helguen, S., Clavier, J., Barats, A., Jacquet, S.,

Pécheyran, C. y Amouroux, D. 2009. Barium and molybdenum records in bivalve shells: Geochemical proxies for phytoplankton dynamics in coastal environments? *Limnology and Oceanography*, 54(3), 1002-1014.

Tortolero-Langarica, J. J. A., Carricart-Ganivet, J. P. Cupul-Magaña, A. L. y Rodríguez

Troncoso, A. P. 2017. Historical insights on growth rates of the reef-building corals *Pavona gigantea* and *Porites panamensis* from the Northeastern tropical Pacific. *Marine Environmental Research*, 132, 23-32.

Vallee, B. L. 1978. Zinc biochemistry and physiology and their arrangements. En:

Williams, R. J. P. y Silva, J. R. E. F. D. (Eds). *New trends in bioinorganic chemistry*. Academic Press, London, 11-57.

Vander Putten, E., Dehairs, F., Keppens, E. y Baeyens, W. 2000. High resolution

distribution of trace elements in the calcite shell layer of modern *Mytilus edulis*: Environmental and biological controls. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(6), 997-1011.

Vihlakari, M. 2014. *Bivalves as indicators of environmental perturbations related to*

climate and ocean acidification. The Arctic University of Norway, Thesis for the degree of Philosophiae Doctor.

- Waite, R. y Allmon, W. D. 2013. Observations on the Biology and Sclerochronology of *Turitella leucostoma* (Valenciennes, 1832; Cerithioidea: Turritellidae) from the Gulf of California. *American Malacological Bulletin*, 31(2), 297-310.
- Walker, R. L. y Gates, K. W. 2001. Survey of Ark *Anadara ovalis*, *Anadara brasiliiana* and *Noetia ponderosa*, populations in Coastal Georgia. School of Marine Programs, Marine Technical Report Number 01-2. Athens, GA, 8.
- Wedepohl, K. H. 1995. The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(7), 1217-1232.
- Wit, J. C., Nooijer, L. J. Wolthers, M. y Reichart, G. J. 2013. A novel salinity proxy based on Na incorporation into foraminiferal calcite. *Biogeosciences*, 10, 6375-6387.
- White, W. M. 2013. *Geochemistry* (pp. 1-4, 246). John Wiley & Sons, New York.
- Yap, C. K., Ismail, A., Tan, S. G. y Abdul, I. R. 2003. Can the shell of the green-lipped mussel *Perna viridis* from the west coast of Peninsular Malaysia be a potential biomonitoring material for Cd, Pb and Zn? *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 57, 623-630.
- Zhang, Y., Song, J., Yuan, H., Xu, Y. y He, Z. 2010. Concentrations of Cadmium and Zinc in Seawater of Bohai Bay and Their Effects on Biomarker Responses in the Bivalve *Chlamys farreri*. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 59, 120-128.