

Análisis geoquímico de elementos selectos en conchas subfósiles de *Polymesoda radiata* (Hanley, 1845) del Holoceno medio (Norgripiano) provenientes de la región lagunar Chantuto-Panzacola, Chiapas, México, y la relación Sr/Li como proxy para inferir paleotemperaturas de depósito

*Geochemical analysis of selected elements in subfossil shells of *Polymesoda radiata* (Hanley, 1845) from the middle Holocene (Northgrippian) of the Chantuto-Panzacola lagoon region, Chiapas, Mexico, and the Sr/Li ratio as a proxy to infer depositional palaeotemperatures*

Sánchez-Beristain, Francisco^{1,*}, García-Barrera, Pedro², Bernal, Juan Pablo³, Juárez-Aguilar, Edwin Aldrin⁴, Alvarez-Icaza Pastor, Guadalupe⁵, López-Jiménez, Fanny⁶

¹Unidad Multidisciplinaria de Docencia e Investigación, Campus Juriquilla, Facultad de Ciencias, UNAM (UMDI-FC-J). Campus UNAM 3001. Juriquilla 76230, Santiago de Querétaro, Querétaro, México.

²Museo de Paleontología, Departamento de Biología Evolutiva, Facultad de Ciencias, UNAM. Circuito Exterior S/N, Ciudad Universitaria. Coyoacán 04510, CDMX, México.

³Centro de Geociencias, Campus Juriquilla, UNAM. Campus UNAM 3001. Juriquilla 76230, Santiago de Querétaro, Querétaro, México.

⁴Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología, Facultad de Ciencias, UNAM. Circuito Exterior S/N, Ciudad Universitaria. Coyoacán 04510, CDMX, México.

⁵Licenciatura en Biología, Facultad de Ciencias, UNAM. Circuito Exterior S/N, Ciudad Universitaria. Coyoacán 04510, CDMX, México.

⁶Museo Regional de Chiapas, Instituto Nacional de Antropología e Historia. Calz. de los Hombres Ilustres S/N. Tuxtla Gutiérrez 29000, Chiapas, México.

* sanchez@ciencias.unam.mx

Resumen

El presente estudio reporta por primera vez un análisis geoquímico de tres elementos (magnesio, estroncio y litio) en tres conchas del molusco bivalvo *Polymesoda radiata* provenientes de la región lagunar Chantuto-Panzacola en Chiapas, sureste de México. Se estudiaron estos tres elementos a lo largo de las conchas mediante un transecto a través de Espectrometría de Masas con Plasma Acoplada Inductivamente usando Ablación Láser (LA-ICP-MS) para determinar su concentración a nivel cuantitativo, con el fin de evaluar si existe un cambio en dichas concentraciones a lo largo de la concha y, asimismo, de determinar si existe alguna relación de estas concentraciones con la estructura de la concha. Los resultados arrojan una correlación inversa entre las proporciones Mg/Ca y Sr/Ca en todas las conchas ($r = -0.7$). Asimismo, la proporción Sr/Li, estudiada con el objeto de determinar si puede fungir como un proxy paleoambiental funcional en esta especie de bivalvo, arrojó valores cercanos a 15-30 mmol/mmol, lo que representa temperaturas de precipitación de la aragonita alrededor de los 21.86–26.3 °C, acordes con la temperatura del Océano Pacífico para el Norgripiano. A pesar de que las proporciones Mg/Ca y Sr/Ca no arrojan resultados concluyentes, la proporción Sr/Li sí revela ser de utilidad para la inferencia sobre la paleotemperatura de precipitación de la aragonita biogénica, como lo reporta

Cómo citar / How to cite: Sánchez-Beristain, F., García-Barrera, P., Bernal, J.P., Juárez-Aguilar, E.A., Alvarez-Icaza Pastor, G. & López-Jiménez, F., (2022). Análisis geoquímico de elementos selectos en conchas subfósiles de *Polymesoda radiata* (Hanley, 1845) del Holoceno medio (Norgripiano) provenientes de la región lagunar Chantuto-Panzacola, Chiapas, México, y la relación Sr/Li como proxy para inferir paleotemperaturas de depósito. *Paleontología Mexicana*, 11(2), 77–86.

Manuscrito recibido: Noviembre 15, 2022.

Manuscrito corregido: Diciembre 5, 2022.

Manuscrito aceptado: Diciembre 7, 2022.



la literatura, por lo que se sugiere efectuar una mayor cantidad de estudios en ésta y en otras especies de bivalvos en ambientes estuarinos, oceánicos y dulceacuícolas con el fin de establecer un algoritmo metodológico para la obtención cuantitativa de variables paleoambientales específicas. Asimismo, se recomienda efectuar nuevos estudios geoquímicos, como el análisis de isótopos de oxígeno para calibrar paleotemperaturas, y el estudio de patrones de tierras raras para inferir nuevas variables paleoambientales.

Palabras clave: Aragonita, Bivalvia, Northgrippiano, paleotemperatura, *Polymesoda radiata*, Sr/Li.

Abstract

This study reports for the first-time geochemical analysis of three elements (magnesium, strontium and lithium) in three shells of the bivalve mollusk *Polymesoda radiata* from the Chantuto-Panzacola lagoon region in Chiapas, southeastern Mexico. These three elements were studied throughout the shells by means of a transect through Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry using Laser Ablation (LA-ICP-MS) to determine their concentration at a quantitative level, in order to evaluate if there is a change in these concentrations throughout the shell, and also to determine if there is any relationship between these concentrations and the structure of the shell. The results show an inverse correlation between the Mg/Ca and Sr/Ca ratios in all the shells ($r = -0.7$). Likewise, we analysed the Sr/Li ratio to determine if it can be useful as a functional palaeoenvironmental proxy in this bivalve species. We obtained Sr/Ca values close to 15 to 30 mmol/mmol, which represents aragonite precipitation temperatures around 21.86-26.3 °C, consistent with the temperature of the Pacific Ocean for the Northgrippian. Although the Mg/Ca and Sr/Ca ratios do not yield conclusive results, the Sr/Li ratio does seem to be useful for inferring the precipitation palaeotemperature of biogenic aragonite, as reported in the literature. Further research is necessary in this and in other bivalve species in estuarine, oceanic, and freshwater environments to establish a methodological algorithm for quantitatively determining specific palaeoenvironmental variables. Likewise, it is recommended to carry out new geochemical studies, such as the analysis of oxygen isotopes to calibrate palaeotemperatures, and the study of rare earth element patterns to infer new palaeoenvironmental variables.

Keywords: Aragonite, Bivalvia, Northgrippian, palaeotemperature, *Polymesoda radiata*, Sr/Li.

1. Introducción

El Phylum Mollusca es un grupo de invertebrados que ha sido foco de atención durante más de 35 años en el campo de los estudios geoquímicos desde que Grossmann y Ku (1986) obtuvieron los valores de la temperatura de precipitación de carbonato de calcio de las conchas de gasterópodos y escafópodos recientes. Desde ese momento una clase particular del Phylum Mollusca, los bivalvos (Mollusca: Bivalvia), han sido estudiados exhaustivamente desde esta perspectiva, con el objeto de inferir ésta y otras variables ambientales.

Algunos estudios incluyen el uso de isótopos estables (e.g., McConaughay y Gillikin, 2008; Leng y Lewis, 2016), con el fin de obtener información sobre la temperatura/paleotemperatura de depósito. Sin embargo, también se han realizado análisis de elementos con el mismo y con otros fines (e.g. Wanamaker *et al.*, 2008; Poulain *et al.*, 2015). Además de los estudios con tierras raras e itrio (e.g. Valdés-Vilchis *et al.*, 2021) que no serán considerados a profundidad en este trabajo, los trabajos que se han conducido utilizando análisis de elementos engloban diversos proxies y proporciones, con el fin de obtener ciertas variables del ambiente de depósito en torno a variables como la salinidad, productividad, etc. (Thebault *et al.*, 2009; Gillikin *et al.*, 2019).

A continuación, se brindará una descripción general de algunos análisis de elementos que se pueden realizar utilizando conchas de bivalvos como objetos de estudio. Esta técnica, que incluye elementos mayores, menores

y trazas, es de gran ayuda para reconstruir diferentes variables ambientales a partir de conchas de bivalvos. En particular, el uso de paleotermómetros (como las proporciones Mg/Ca y Sr/Ca) tiene especial importancia en el estudio geoquímico de sus conchas. El magnesio (Mg) se incorpora a la calcita fibrosa de las conchas de bivalvos a través de la precipitación desde la columna de agua. En virtud que la incorporación de Mg en CaCO_3 tiene una naturaleza endotérmica (Al-Breiki y Bicer, 2019), a mayor temperatura, una mayor cantidad de Mg se incorpora al cristal de CaCO_3 en crecimiento. Por lo tanto, una relación Mg/Ca alta implica también una temperatura mayor. El magnesio tiene un largo tiempo de residencia en el océano, cercano a los 10 millones de años (Lécuyer, 2016). En consecuencia, es posible ignorar en gran medida los efectos de las variaciones de Mg/Ca en el agua de mar sobre las temperaturas calculadas. Por su parte, el estroncio se incorpora tanto a la aragonita como a la calcita. Esto ha permitido establecer una correlación inversa con la temperatura del agua de mar durante la biomineralización del carbonato de calcio (Lorrain *et al.*, 2005; Lécuyer, 2016). Sin embargo, se ha reportado en las últimas dos décadas que tanto las proporciones de Mg/Ca como de Sr/Ca en las conchas de bivalvos se ven afectadas por diferentes factores, además de la temperatura, como la salinidad, el fraccionamiento biológico que varía de una especie a otra y los efectos cinéticos de los minerales durante la precipitación de conchas (p. ej., Poulain *et al.*, 2015).

En la última década se han publicado algunos trabajos que incorporan nuevos elementos, como el litio. Fullenbach *et al.* (2015) probaron la eficiencia del proxy Sr/Li en conchas de la especie de agua salobre *Cerastoderma edule* del Mar del Norte, en Europa. Dicha investigación reportó la robustez de este proxy comparando los resultados de esta relación con los datos de temperatura obtenidos a partir de los isótopos de oxígeno. Resultados similares fueron obtenidos por Juárez-Aguilar *et al.* (2019) a partir de muestras de la especie *Anadara brasiliana* provenientes del Golfo de México.

Finalmente, es importante destacar el uso de elementos traza como proxies ambientales, ya que en muestras recientes pueden actuar como indicadores de diferentes tipos de contaminantes. En este tenor, Lyubas *et al.* (2021) encontraron la presencia de elementos como hierro, fósforo y diversos oligoelementos (Mg, Al, Mn, Ba y U) en conchas de *Unio* sp. y *Anodonta anatina* provenientes de ambientes fluviales en las cuencas de los ríos Severnaya Dvina y Onega, en Rusia. La presencia de estos elementos se atribuyó a la actividad industrial de la región. Por su parte, Valdés-Vilchis *et al.* (2021) encontraron tierras raras e itrio (REE+Y) en conchas de *Anadara brasiliana* de la región de Czones de Herrera, Golfo de México. Estos autores encontraron que la mayor parte del REE+Y reflejaba la señal marina original. Sin embargo, también dedujeron que las concentraciones altas de Gd y Sm se asociaba a la presencia de contaminantes derivados de medios de contraste y de la industria petrolera, respectivamente.

El panorama que ofrecen los bivalvos para los estudios geoquímicos en México es amplio, considerando la diversidad de especies y ambientes en los que han vivido a lo largo del tiempo geológico y hasta el presente. Es importante destacar que todos los ejemplos dados aquí pueden aplicarse con éxito al campo de los bivalvos fósiles y subfósiles, con el objetivo de reconstruir las condiciones paleoambientales. Sin embargo, el único estudio que trata sobre geoquímica de bivalvos fósiles en México es el realizado por Sánchez-Beristain *et al.* (2015), quienes realizaron un estudio piloto sobre caparazones de dos especies de rudistas del período Cretácico: *Biradiolites rudissimus* y *Titanosarcolites* sp. En este trabajo fue posible determinar las concentraciones de elementos como Mn, Ba, Mg, Sr, Ni, Ba, V y Cr gracias al excelente estado de conservación de las muestras, es decir, libres de diagénesis. Según este estudio, elementos como el Ba y su relación con las concentraciones de Ca podrían estar relacionados con episodios de paleoproductividad.

Además de la paleontología el campo de la geoquímica de los moluscos puede extenderse a la arqueología. Kennett y Voorhies (1996) estudiaron las concentraciones de los isótopos de oxígeno en conchas de *Polymesoda radiata* de marismas modernas y antiguas (ca. 6000 AP) en el estuario de Acapetahua en Chiapas, sureste de México. Ellos registraron la alternancia de

estaciones secas y húmedas, infiriendo así patrones prehistóricos de precipitaciones para la región.

Polymesoda radiata (Hanley, 1845), comúnmente conocida como almeja verde o almeja de marisma, es un molusco bivalvo (Bivalvia: Corbiculidae) que se distribuye desde las costas de Mazatlán (norte de México) hasta Ecuador. Se encuentra principalmente cerca de la desembocadura de los ríos en la zona de transición entre aguas salobres y dulces, así como en sistemas de lagunas poco profundas y aguas de baja salinidad. La información sobre la biología de esta especie es escasa y de índole mayormente taxonómica, a pesar de ser una especie importante para el consumo humano desde el período Arcaico Medio (7500–6000/5500 a. P.; Morton, 1985; Ruiz-Campos *et al.*, 1998; Voorhies *et al.*, 2002). Es importante mencionar que el Arcaico Medio en la Arqueología corresponde al Norgripiano en la escala del tiempo geológico, referencia temporal que se utilizará en este estudio (International Union of Geological Sciences, 2022).

Precisamente, *Polymesoda radiata* es el objeto de estudio del presente trabajo, en el que se evaluará de manera cualitativa y cuantitativa la robustez de tres proxies geoquímicos con el objetivo de inferir la paleotemperatura de depósito de estos bivalvos en los estuarios de la región durante el Norgripiano.

2. Material y métodos

2.1. Material y área de estudio

Tres valvas derechas de *Polymesoda radiata* fueron colectadas en marzo de 2016 en la base de los “concheros” del Sitio Arqueológico Chantuto dentro del Sistema Lagunar Chantuto-Panzacola, con coordenadas 15°15' 16" N, 92° 53' 29" O (Figura 1).

2.2. Limpieza y encapsulado

Las conchas fueron limpiadas mediante ultrasonificación. El proceso fue llevado a cabo en la sonda ultrasónica OEM VWR (Scientific Products, Aquasonic Modelo 150T), ubicada en el taller de Ciencias de la Tierra de la Facultad de Ciencias, UNAM, con agua destilada como medio líquido. Posterior a la limpieza se procedió al encapsulado de las muestras mediante la resina cristal Struers EpoFix Resin, dentro de un molde cilíndrico de una pulgada de diámetro. Esto, con el fin de realizar un corte transversal a través de la concha justo por la mitad del umbo, con el objeto de que la parte químicamente más pura del esqueleto del molusco quedara expuesta (e.g. Juárez-Aguilar *et al.*, 2019).

2.3. Corte y preparación de las muestras

Para esta etapa se siguió la metodología descrita en Juárez-Aguilar *et al.* (2019). Se cortaron las cápsulas

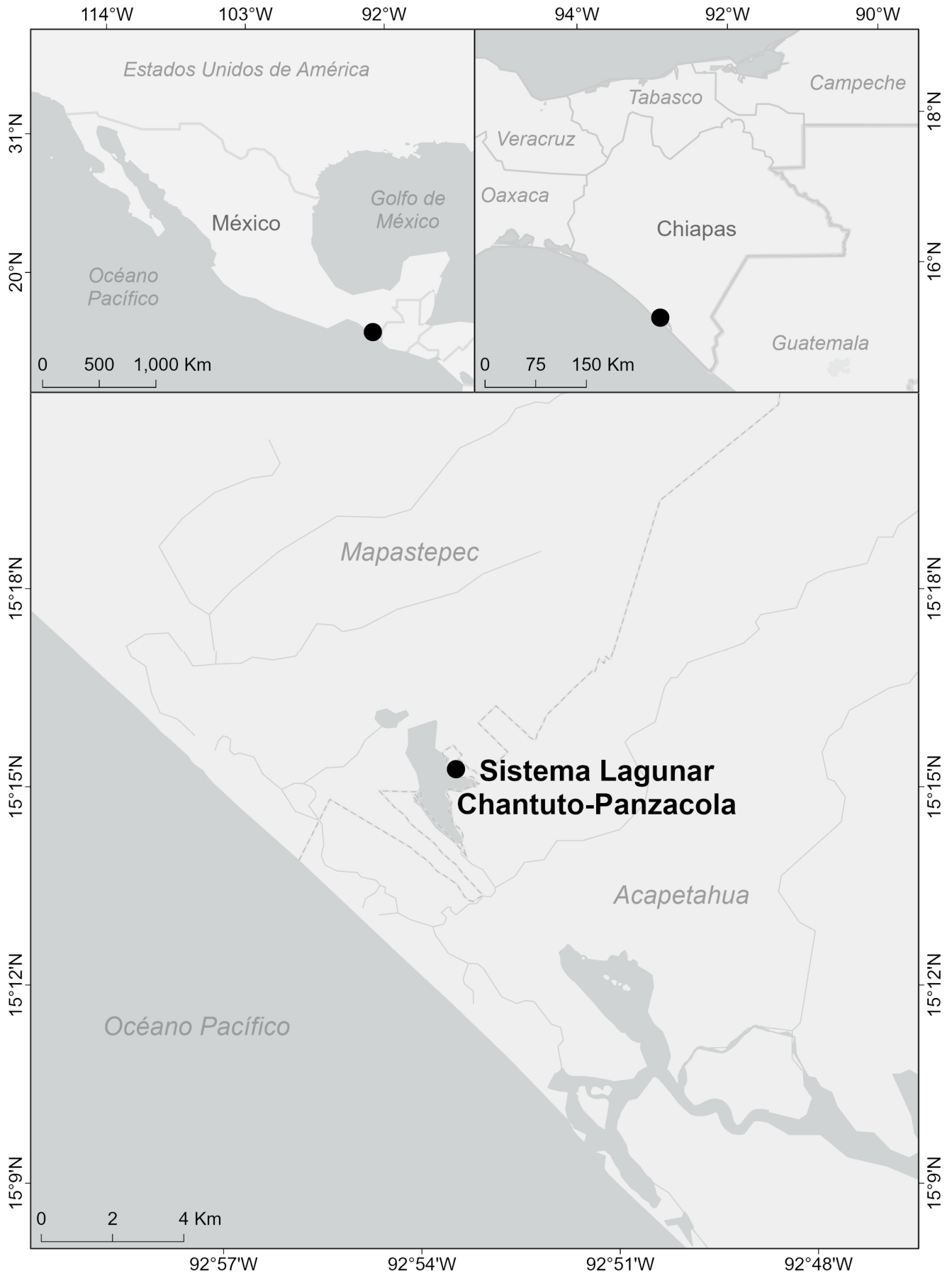


Figura 1. Ubicación del área de muestreo: Sistema Lagunar Chantuto-Panzacola. El área pertenece al Sitio Arqueológico Chantuto.

cilíndricas con una sierra de diamante húmeda, a una velocidad de aproximadamente 200-350 RPM, utilizando agua destilada. Las conchas se cortaron a lo largo del eje de crecimiento máximo para obtener la resolución de tiempo máxima; es decir, en dirección dorso-ventral (Figura 2). Posteriormente, se enjuagaron las secciones de concha con agua destilada y se secaron al aire. Una vez realizados los cortes, se obtuvieron secciones pulidas de 2 a 3 mm de espesor de un solo lado de la concha, lo que reveló una superficie transversal del plano dorso-ventral de las conchas. Estas secciones fueron pulidas con abrasivos de mayor a menor calibre con el fin de preparar la muestra para la siguiente fase.

2.4. Análisis geoquímico vía LA-ICP-MS

La espectrometría de masas por plasma acoplada inductivamente con ablación láser (LA-ICP-MS, por sus siglas en inglés) permite el análisis múltiple de elementos mayores, menores y trazas con una alta resolución espacial en muestras sólidas de naturaleza biológica y geológica (Juárez-Aguilar *et al.*, 2019; Valdés-Vilchis *et al.*, 2021).

Esta técnica se utilizó para obtener la composición cuantitativa de elementos mayores como Mg, Sr y el Li como traza. Los análisis se llevaron a cabo en el

Laboratorio de Estudios Isotópicos, Centro de Geociencias UNAM, utilizando la estación de trabajo de ablación láser Resonetics L-50 acoplada a un ICP-MS Thermo Icap-Q. El sistema de ablación láser está compuesto por un excímero COMPEX 220 ArF (23 ns FWHM, λ 193 nm) y una celda de ablación de dos volúmenes proporcionada por Laurin-Technic (Solari *et al.*, 2010). El láser se enmascaró para proyectar un haz circular de 33 μ m de diámetro sobre la superficie de la muestra, con una fluencia de 3 J/cm² y una frecuencia de muestreo de 5 Hz, siguiendo la metodología descrita por Bernal *et al.* (2016). Todos los resultados se obtuvieron utilizando SRM NIST 612 como estándar externo, agrupando el análisis de cada diez sitios de muestreo con un análisis de 30 s del estándar de vidrio. Esto corrigió cualquier desviación potencial debido a la acumulación de material en los conos de muestreo. Se utilizó la compilación más reciente de composición elemental recomendada para SRM NIST 6120 de Jochum *et al.* (2011). Este enfoque ha demostrado estar libre de efectos de matriz (Sylvester, 2008) y producir composiciones precisas de elementos traza (<10 % de sesgo; % RSD 4–5 %) (Bernal *et al.*, 2008).

Se utilizó la técnica de barrido de Sánchez-Beristain *et al.* (2011) para los tres perfiles esclerocronológicos de *Polymesoda radiata* a partir de la zona del umbo hasta el margen de cada concha. Se obtuvieron los siguientes

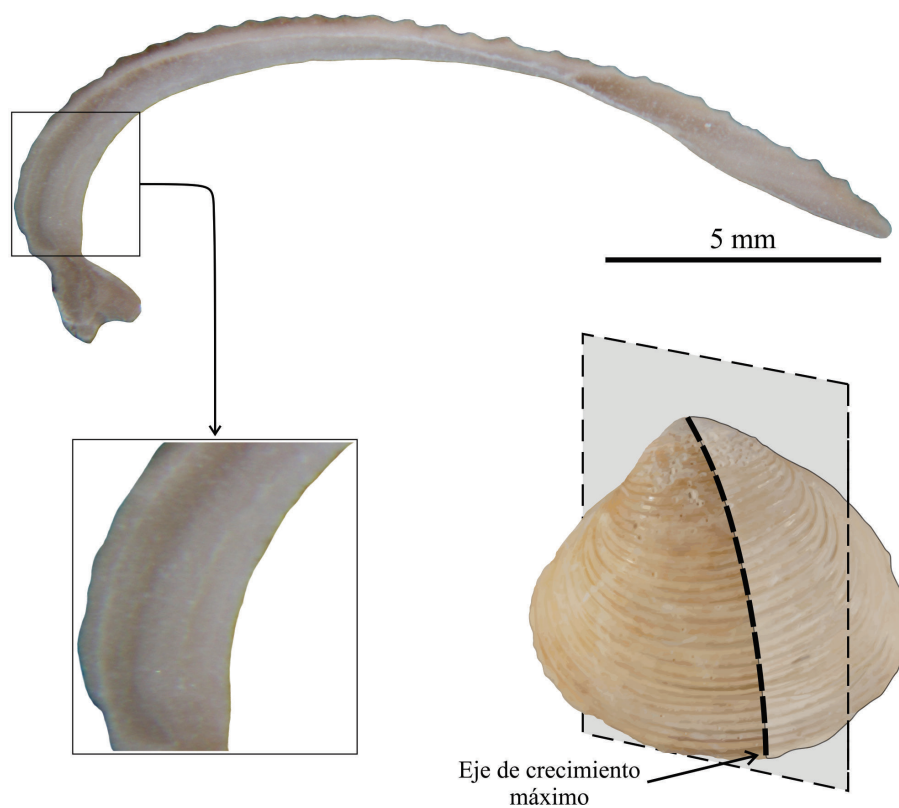


Figura 2. Corte longitudinal de valva de *Polymesoda radiata*, indicando la sección por donde fue efectuado, de umbo hacia la comisura (abajo, derecha), y resaltando en aumento la escasez de líneas de crecimiento (abajo, izquierda), que son más comunes hacia el final del transecto, cerca de la comisura. Ver texto para mayor información.

puntos de lectura para cada espécimen: P1: 4772, P2: 4187 y P3: 2345, correspondiendo a 19.80, 17.37 y 19.45 mm, respectivamente.

2.5. Análisis estadístico

Las relaciones Mg/Ca, Sr/Ca y Sr/Li se graficaron en función del tiempo de ablación a lo largo del transecto, obteniendo así las distribuciones de estos elementos a lo largo de las conchas (Fig. 3). Para la relación Mg/Ca se ha demostrado que existe una posible correlación directa en conchas de bivalvos con componente calcítico (e.g. Juárez-Aguilar *et al.*, 2019) directamente proporcional a la temperatura de precipitación, así como también para la relación Sr/Ca (Freitas *et al.*, 2005). Sin embargo, algunos trabajos afirman que la relación Mg/Ca vs T°C es inversa (Schöne *et al.*, 2012), o bien, que no es concluyente (Gillikin *et al.*, 2005).

Juárez-Aguilar *et al.* (2019) utilizaron la función r^2 (Coeficiente de Determinación) en Microsoft Excel, con el fin de obtener la correlación entre los valores de la relación Sr/Li y el valor de $\delta^{18}\text{O}$. Al graficar los valores de temperatura obtenidos, encontraron que la proporción Sr/Li es más confiable que la composición isotópica de las conchas. Se tomaron algunos valores para obtener la temperatura de precipitación de aragonita, con base en la ecuación de Füllenbach *et al.* (2015; Ecuación 1):

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

Donde T [°C] = temperatura en Celsius y Sr/Li (mmol/mmol) = relación de concentración milimolar de Sr/Li. Este valor se obtuvo a partir de la división entre dos proporciones: Sr/Ca y Li/Ca en mmol/mol, resultando así en las proporciones milimolares de los elementos traza en cuestión: Sr y Li.

3. Resultados

Para la relación Mg/Ca en P1, se obtuvo un promedio de 961 mmol/mol ($\sigma = 0.428$), en tanto que para P2 y P3, los valores fueron de 822 y 647 mmol/mol, respectivamente ($\sigma = 0.275$ y 0.413). Por su parte, para la relación Sr/Ca, los valores fueron de 1733, 351 y 2168 mmol/mol respectivamente para las muestras P1, P2 y P3 ($\sigma = 0.145$, 0.227 y 0.314). Cabe señalar que es posible, en cierta medida, observar patrones al estilo “cresta-valle” para las proporciones Mg/Ca y Sr/Ca en las tres muestras. Estos corresponden a las bandas de crecimiento de la concha, que son más notables hacia la comisura (Figura 3; comp. Juárez-Aguilar *et al.*, 2019, Figura 4). No obstante, es interesante notar que ambas proporciones exhiben gráficas relativamente opuestas; esto es, una cresta en Mg/Ca equivale a un valle en Sr/Ca, y viceversa (Figura 3; $r^2 = 0.62$, 0.5 y 0.75 para P1, P2

y P3, respectivamente). Por ello, las crestas para Mg/Ca (valles para Sr/Ca) corresponden normalmente a bandas claras, en tanto que los valles en Mg/Ca (crestas para Sr/Ca) corresponden a las bandas oscuras. Es importante resaltar que la correlación entre Mg/Ca y Sr/Ca llega a ser marcadamente negativa en los puntos donde las crestas y los valles son más pronunciados, alcanzando valores de -0.7 ($r^2 = 0.49$). Las proporciones se mantienen relativamente constantes, como queda evidenciado por las líneas de tendencia (Figura 3).

Los cálculos de la proporción Sr/Li arrojaron valores que van en promedio de 15 a 30 mmol/mmol (Figura 3), lo cual corresponde a temperaturas de precipitación para la aragonita en un intervalo de 21.86 a 26.3 °C, de acuerdo con la Ecuación 1.

4. Discusión

Se observa una tendencia hacia la correlación positiva entre los patrones de bandas claras y los valores más altos de las proporciones Mg/Ca en todas las conchas de *Polymesoda radiata* (Figuras 2–3), que corresponden también a los valores más bajos de Sr/Ca y Sr/Li. Por el contrario, las bandas oscuras corresponden a valores altos de Sr/Ca y Sr/Li, así como a los valores más bajos de Mg/Ca. Pese a ello, y pese a que las proporciones Mg/Ca y Sr/Ca se encuentran anticorrelacionadas en algunos puntos ($r^2 > 0.5$ en todos los casos), se discutirá a continuación el por qué no es confiable utilizar estas proporciones como proxy paleotérmico. Asimismo, se discutirá brevemente la validez de la proporción Sr/Li con el fin de utilizarla para inferir valores sobre esta variable.

Vander Putten *et al.* (2000) encontraron una asociación robusta entre la relación Mg/Ca de la capa externa calcítica del mejillón común, *Mytilus edulis*, y su temperatura de precipitación. Como parte de sus resultados, estos autores establecieron una ecuación que relaciona este proxy con la temperatura. De hecho, este fenómeno está ampliamente documentado en la literatura para esqueletos calcíticos, en donde se refleja una correlación positiva entre la relación Mg/Ca y la temperatura de precipitación del calcio abiogénico o biogénico carbonato en distintos organismos de la Clase Bivalvia. Freitas *et al.* (2005) determinaron las variaciones estacionales del crecimiento de la especie *Pinna nobilis* del Mediterráneo, en el que tanto las proporciones Mg/Ca como las de Sr/Ca en la capa externa calcítica de la concha, estaban directamente relacionadas con aumentos o disminuciones en los cambios en la temperatura de precipitación. Wanamaker *et al.* (2008) encontraron resultados similares para ambos proxies en *M. edulis*. Sin embargo, ellos agregaron que una alta salinidad del medio acuático (valores superiores a 24 psu) podría alterar esta relación.

Por el contrario, Freitas *et al.* (2008) encontraron una correlación insignificante entre la relación Mg/Ca y las

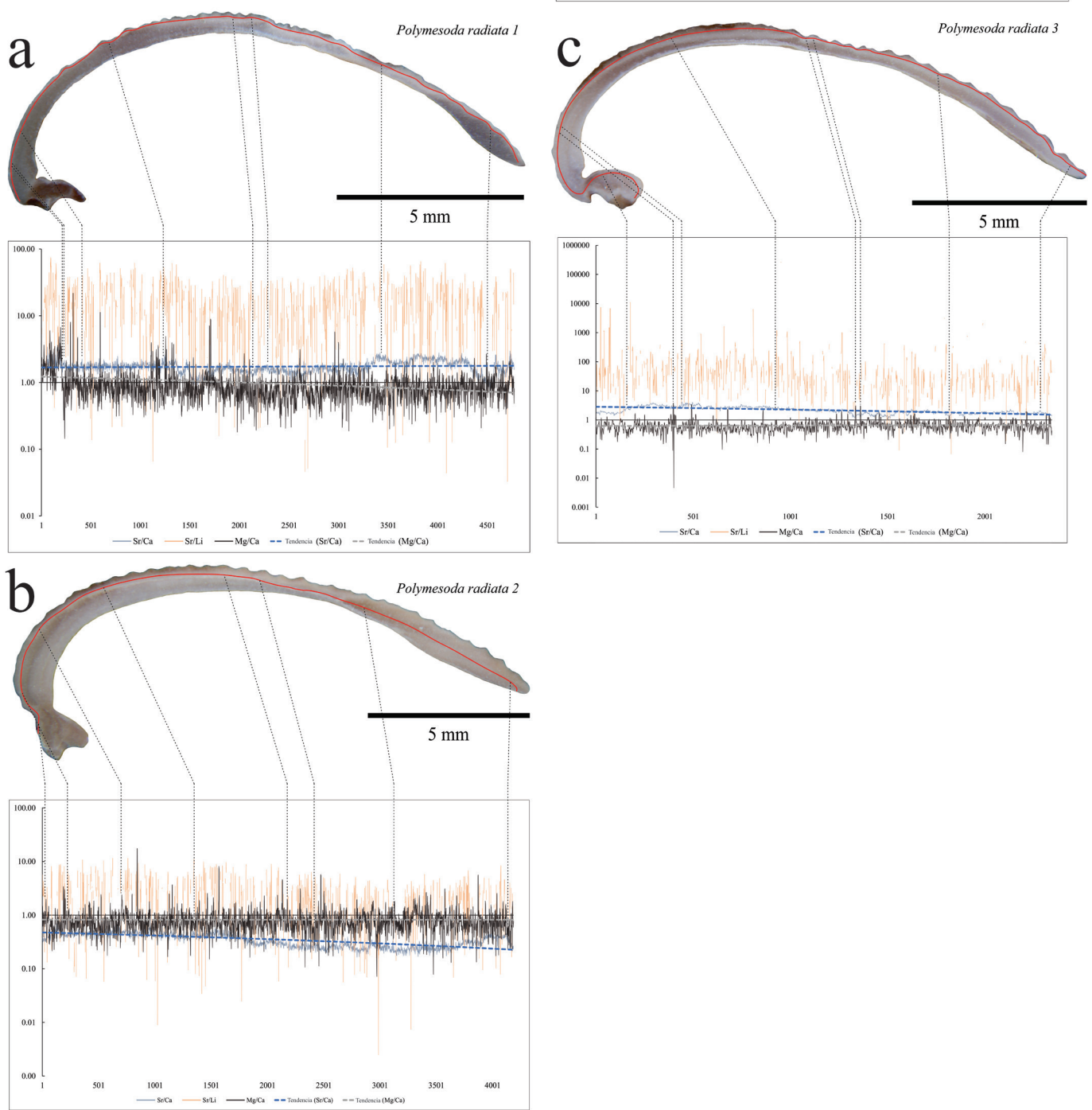


Figura 3. Secciones longitudinales de las tres conchas de *Polymesoda radiata* analizadas en este estudio, desplegando las proporciones Mg/Ca, Sr/Ca (mmol/mol) y Sr/Li (mmol/mmol). a) P1, b) P2 y c) P3. Los transectos efectuados con el láser se muestran en rojo, a lo largo de las secciones de las muestras, con una línea de tendencia para la gráfica de Mg/Ca y Sr/Ca, e indicando los sitios más pronunciados con líneas punteadas. Nótese la anticorrelación entre las proporciones Mg/Ca y Sr/Ca, sobre todo hacia el final del transecto, coincidiendo con la alternancia de bandas claras y oscuras de crecimiento en la concha. Ver texto para mayores detalles.

temperaturas de precipitación para las conchas de *Mytilus edulis* y *Pecten maximus*, con valores de r^2 que, en ningún caso, llegaron a 0.40. Por su parte, Wanamaker *et al.* (2008) determinaron que el proxy Sr/Ca no era lo suficientemente confiable como lo es la relación Mg/

Ca para estimar las temperaturas de precipitación de la concha en su fracción calcítica.

En lo relativo a las conchas aragoníticas, la relación Sr/Ca ha sido ampliamente estudiada. Foster *et al.* (2009) llegaron a la conclusión de que esta relación no

está correlacionada con la temperatura en la especie *Arctica islandica*. Similarmente, Poulain et al. (2015) evaluaron las proporciones Mg/Ca y Sr/Ca en la concha de *Venerupis philippinarum*, encontrando que la relación Mg/Ca refleja efectos vitales de fraccionamiento, lo que torna difícil su interpretación como proxy útil para evaluar factores ambientales. Por otra parte, la relación Sr/Ca no es concluyente, en virtud de que es afectada por la salinidad. Schöne et al. (2013) agregaron que las rutas bioquímicas de los elementos menores y traza podrían verse alteradas por cambios en la estructura cristalina de concha. Esto podría influir en los valores de Sr/Ca y, por tanto, en el papel de esta relación como indicador de temperatura.

Schöne et al. (2012), estudiaron especímenes longevos de *Arctica islandica* y concluyeron que los efectos vitales ejercen una influencia diferencial sobre ambas proporciones (Mg/Ca y Sr/Ca) en diferentes especies. Dicha influencia puede ser más notable en bivalvos de vida corta, donde es aún más difícil establecer relaciones concluyentes entre estos proxies y variables ambientales como la temperatura, en virtud del fraccionamiento biológico (e.g. Lorrain et al., 2005; Surge y Lohmann, 2008; Poulain et al., 2015). Es por ello por lo que algunos estudios, como los efectuados por Juárez-Aguilar et al. (2019) en *Anadara brasiliensis* del Golfo de México, resuelven utilizar otros proxies, como la proporción Sr/Li. Estos autores encontraron una estrecha relación entre dicha proporción elemental y los valores isotópicos de $\delta^{18}\text{O}$. Sin embargo, considerando la salinidad del Golfo de México (equiparable a la del Océano Pacífico), concluyeron que las temperaturas obtenidas vía $\delta^{18}\text{O}$, no son congruentes, en virtud de la alteración de $\delta^{18}\text{O}$ por factores como la tasa de evaporación y la salinidad (comp. Conroy et al., 2014; Tiwari et al., 2018). Los datos de temperatura de precipitación obtenidos vía Sr/Li obtenidos por Juárez-Aguilar et al. (2019), coincidieron con los valores de temperatura de la superficie del mar (TSM) del Golfo de México para el Intervalo 2009–2012. Los datos obtenidos para *Polymesoda radiata* a partir de la proporción Sr/Li coinciden con los valores estimados para el Norgripiano en la región (Zhang et al., 2014).

Por estas razones, consideramos que la proporción Sr/Li puede fungir como un proxy confiable para la inferencia de la temperatura de precipitación de la concha de algunas especies de bivalvos, toda vez que, en comparación con registros actuales y pasados, los valores obtenidos son congruentes.

5. Conclusión

La determinación de las relaciones Sr/Li es una herramienta confiable como proxy para la temperatura de precipitación del carbonato de calcio en la concha del bivalvo *Polymesoda radiata*. No obstante, las relaciones Mg/Ca y Sr/Ca en la concha de *Polymesoda radiata*

no se pueden usar de manera confiable para este propósito posiblemente debido a efectos vitales. Es necesario efectuar más análisis, con el fin de obtener datos más robustos. Un estudio de determinación de paleotemperaturas de precipitación de aragonita por medio de las proporciones $\delta^{18}\text{O}/\delta^{16}\text{O}$ podría conjuntarse con el presente trabajo, con el fin de establecer con mayor precisión los rangos térmicos de precipitación de la concha y así dar mayor contundencia a la información. Adicionalmente, el análisis de los patrones de tierras raras e itrio (REE+Y, por sus siglas en inglés), permitiría determinar otras variables; como, por ejemplo, las condiciones redox del ambiente de depósito a través de la anomalía de cerio y la influencia de los terrígenos en el medio, por conducto de las anomalías de lantano e itrio.

Agradecimientos

Los autores deseamos agradecer al M. en C. Javier Avendaño-Gil (Tuxtla Gutiérrez, Chis.) por su colaboración en la fase de colecta. De la misma manera, agradecemos a la M. en C. Itzia Nieto-López (Facultad de Ciencias, UNAM), y al Dr. Rafael Villanueva-Olea (Facultad de Ciencias, UNAM), así como también a la M. en C. Beatriz Zúñiga-Ruiz (Facultad de Ciencias, UNAM) por el apoyo técnico para la preparación de las muestras.

Agradecemos a la Dra. Yunuén Reygadas-Langarica (University of Richmond; Richmond, EE.UU.) por la elaboración de la Figura 1 del manuscrito, así como también a la Biol. Yoatzin Reygadas-Langarica (Ciudad de México) por el apoyo logístico proporcionado. Asimismo extendemos nuestro agradecimiento al Dr. Carlos Ortega-Obregón (Centro de Geociencias, UNAM) por haber efectuado los análisis geoquímicos vía LA-ICP-MS. Finalmente, agradecemos a los revisores anónimos por sus valiosos comentarios y sugerencias que permitieron mejorar sustancialmente el presente manuscrito, así como también al Dr. Josep Anton Moreno-Bedmar (Instituto de Geología, UNAM) por el proceso de edición del mismo. FSB agradece a la Dra. R. Gabriela Castaño-Meneses y al Dr. Enrique A. Cantoral-Uriza, por el apoyo académico-administrativo en la instalación del grupo de trabajo en la UMDI-Juriquilla, así como a todo el personal administrativo de la Facultad de Ciencias (Campi CU y Juriquilla).

El presente trabajo fue posible gracias financiamiento por parte del proyecto PAPIIT IN-118420 (DGA-PA-UNAM; responsable: FSB).

Referencias

- Al-Breiki, M. & Bicer, Y. (2019). Thermodynamic analysis of theoretical dolomite formation from seawater and captured carbon dioxide. *SN Applied Sciences*, 1:1272. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1313-7>

- Bernal, J.P., Cruz, F.W., Strikis, N.M., Wang, X., Deininger, M., Catunda, M.C.A., Ortega-Obregón, C., Cheng, H., Edwards, R.L. & Auler, A.S. (2016). High-resolution Holocene south American monsoon history recorded by a speleothem from Botuverá Cave, Brazil. *Earth and Planetary Science Letters*, 450, 186–196. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2016.06.008>
- Bernal, J.P., Solari, L., Gómez-Tuena, A., Pérez-Arvizu, O., Gabay, C., Miller, P. & Shelley, J.M.G. (2008). Preliminary results from a new ELA-ICPMS: U-Pb geochronology and elemental analysis. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 72 (12, Supplement), A41–A126.
- Conroy, J.L., Cobb, K.M., Lynch-Stieglitz, J. & Polissar, P.J. (2014). Constraints on the salinity-oxygen isotope relationship in the central tropical Pacific Ocean. *Marine Chemistry*, 161, 26–33. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2014.02.001>
- Foster, L.C., Allison, N., Finch, A.A. & Andersson, C. (2009). Strontium distribution in the shell of the aragonite bivalve *Arctica islandica*. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* G3, 10 (3), Q03003. <https://doi.org/10.1029/2007GC001915>
- Freitas, P., Clarke, L.J., Kennedy, H., Richardson, C. & Abrantes, F. (2005). Mg/Ca, Sr/Ca and stable-isotope ($\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$) ratio profiles from the fan mussel *Pinna nobilis*: seasonal records and temperature relationships. *Geochemistry Geophysics Geosystems* G3, 6 (4), Q04D14. <https://doi.org/10.1029/2004GC000872>
- Füllenbach, C.S., Schöne, B.R. & Mertz-Kraus, R. (2015). Strontium/lithium ratio in aragonitic shells of *Cerastoderma edule* (Bivalvia) – a new potential temperature proxy for brackish environments. *Chemical Geology*, 417, 341–355. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.10.030>
- Hanley, S.C.T. (1845). Descriptions of new species of *Cyrena*, *Venus* and *Amphidesma*. *Proceedings of the Zoological Society of London*, 12, 159–162.
- Gillikin, D.P., Lorrain, A., Navez, J., Taylor, J.W., André, L., Keppens, E., Baeyens, W. & Dehairs, F. (2005). Strong biological control on Sr/Ca ratios in aragonitic marine bivalve shells. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* G3, 6 (5), Q05009. <https://doi.org/10.1029/2004GC000874>
- Gillikin, D.P., Wanamaker, A.D. & Andrus, C.F.T. (2019). Chemical sclerochronology. *Chemical Geology*, 526, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.06.016>
- Grossman, E.L. & Ku, T.L. (1986). Oxygen and carbon isotope fractionation in biogenic aragonite: temperature effects. *Chemical Geology*, 59, 59–74. [https://doi.org/10.1016/0168-9622\(86\)90057-6](https://doi.org/10.1016/0168-9622(86)90057-6)
- International Commission on Stratigraphy (ICS). (2022). International Chronostratigraphic Chart (En línea). *China, International Union of Geological Sciences*, Publicado en octubre de 2022, disponible en [<https://stratigraphy.org/ICSchart/ChronostratChart2022-10.pdf>], consultado el 8 de noviembre de 2022.
- Jochum, K.P., Weis, U., Stoll, B., Kuzmin, D., Yang, Q., Raczek, I., Jacob, D.E., Stracke, A., Birbaum, K., Frick, D.A., Günther, D. & Enzweiler, J. (2011). Determination of Reference Values for NIST SRM 610-617 Glasses following ISO Guidelines. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 35 (4), 397–429. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2011.00120.x>
- Juárez-Aguilar, E.A., Sánchez-Beristain, F. & Bernal, J.P. (2019). Determination of the temperature of precipitation of aragonite in shells of *Anadara brasiliana* (Mamarck, 1819) from Playa Norte, Cazones de Herrera (Holocene, Veracruz, Mexico) by means of trace element analysis. *Journal of South American Earth Sciences*, 91, 71–79. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2019.01.007>
- Kennett, D.J. & Voorhies, B. (1996). Oxygen isotopic analysis of archaeological shells to detect seasonal use of wetlands on the Southern Pacific coast of Mexico. *Journal of Archaeological Science*, 23, 689–704. <https://doi.org/10.1006/jasc.1996.0065>
- Lécuyer, C. (2016). Seawater residence times of some elements of geochemical interest and the salinity of the oceans. *Bulletin de la Société Géologique de France*, 187 (6), 245–260. <https://doi.org/10.2113/gssgfbull.187.6.245>
- Leng, M.J. & Lewis, J.P. (2016). Oxygen isotopes in Molluscan shell: Applications in environmental archaeology. *Environmental Archaeology*, 21 (3), 295–306. <https://doi.org/10.1179/1749631414Y.00000000048>
- Lorrain, A., Gillikin, D.P., Paulet, Y.-M., Chauvaud, L., Le Mercier, A., Navez, J. & André, L. (2005). Strong kinetic effects on Sr/Ca ratios in the calcitic bivalve *Pecten maximus*. *Geology*, 33, 965–968. <https://doi.org/10.1130/G22048.1>
- Lyubas, A.A., Tomilova, A.A., Chupakov, A.V., Vikhrev, I.V., Travina, O.V., Orlov, A.S., Zubrii, N.A., Kondakov, A.V., Bolotov, I.N. & Pokrovsky, O.S. (2021). Iron, phosphorus and trace elements in mussels' shells, water, and bottom sediments from the Severnaya Dvina and the Onega River Basins (Northwestern Russia). *Water*, 13, 3227. <https://doi.org/10.3390/w13223227>
- McConnaughey, T.A. & Gillikin, D.P. (2008). Carbon isotopes in mollusk shell carbonates. *Geo-Marine Letters*, 28, 287–299. <https://doi.org/10.1007/s00367-008-0116-4>
- Morton, B. (1985). The reproductive strategy of the mangrove bivalve *Polymesoda (Geloina) erosa* (Bivalvia: Corbiculidae) in Hong Kong. *Malacological Review*, 18, 83–89.
- Poulain, C., Gillikin, D.P., Thebault, J., Munaron, J.-M., Bohn, M., Robert, R., Paulet, Y.-M. & Lorrain, A. (2015). An evaluation of Mg/Ca, Sr/Ca, and Ba/Ca ratios as environmental proxies in aragonite bivalve shells. *Chemical Geology*, 396, 42–50. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.12.019>
- Ruiz-Campos, E., Cabrera-Peña, J., Cruz, R.A. & Palacios, J.A. (1998). Composición bioquímica de la carne de *Polymesoda radiata* (Bivalvia: Corbiculidae) en Costa Rica. *Revista de Biología Tropical*, 46 (3), 649–653.
- Sánchez-Beristain, F., Simon, K., Pérez-Cruz, L., García-Barrera, P., López-Esquivel Kranksth, L., Urrutia-Fucgauchi, J. & Duda, J.P. (2015). The use of LA-ICP-MS in a pilot study for determining the concentration of selected trace elements in rudist shells. *Boletín Geológico y Minero*, 126 (1), 159–168.
- Sánchez-Beristain, F., Schäfer, N., Simon, K. & Reitner, J. (2011). New geochemical method to characterise microbialites from the St. Cassian Formation, Dolomites, Northeastern Italy. *Lecture Notes in Earth Sciences*, 131, 435–451. https://doi.org/10.1007/978-3-642-10415-2_26
- Schöne, B.R., Radermacher, P., Zhang, Z. & Jacob, D.E. (2013). Crystalline fabrics and element impurities (Sr/Ca, Mg/Ca and Ba/Ca) in shells of *Arctica islandica* – implications for paleoclimate reconstructions. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 373 (1), 50–59. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2011.05.013>
- Schöne, B.R., Zhang, Z., Radermacher, P., Thébault, J., Jacob, D., Nunn, E.V. & Maurer, A.-F. (2012). Sr/Ca and Mg/Ca ratios of ontogenetically old, long-lived bivalve shells (*Arctica islandica*) and their function as paleotemperature proxies. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 302, 52–64.
- Solari, L.A., Gomez-Tuena, A., Bernal, J.P., Perez-Arvizu, O. & Tanner, M. (2010). U-Pb zircon geochronology with an integrated LA-ICP-MS microanalytical workstation: achievements in precision and accuracy. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 34 (1), 5–18. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2009.00027.x>
- Surge, D. & Lohmann, K.C. (2008). Evaluating Mg/Ca ratios as a temperature proxy in the estuarine oyster, *Crassostrea virginica*. *Journal of Geophysical Research*, 113, G02001. <https://doi.org/10.1029/2007JG000623>
- Sylvester, P. (2008). Matrix effects in laser ablation-ICP-MS. En: Sylvester, P. (ed.). *Laser Ablation ICP-MS in the Earth Sciences*. Current Practices and Outstanding Issues. Vancouver, Mineralogical Association of Canada, 67–78.
- Thébault, J., Chauvaud, L., L'Helguen, S., Clavier, J., Barats, A., Jacquet, S., Pécheyran, C. & Amoroux, D. (2009). Barium and molybdenum records in bivalve shells: Geochemical proxies for phytoplankton dynamics in coastal environments?. *Limnology and Oceanography*, 54 (3), 1002–1014. <https://doi.org/10.4319/lo.2009.54.3.1002>
- Tiwari, M., Nagoji, S., Kumar, V., Tripathi, S. & Behera, P. (2018). Oxygen isotope-salinity relation in an Arctic fjord (Kongsfjorden): implications to hydrographic variability. *Geoscience Frontiers*, 9, 1937–1943. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2017.12.007>

- Valdés-Vilchis, S., Sánchez-Beristain, F. & Bernal, J.P. (2021). Rare Earth Elements and Yttrium (REE+Y) patterns in recent *Anadara brasiliana* shells from Playa Nortre, Barra de Cazonas (Veracruz, Mexico): Evidence of anthropogenic contamination linked to river output?. *Journal of South American Earth Sciences*, 110, 103368. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2021.103368>
- Vander Putten, E., Dehairs, F., Keppens, E. & Baeyens, W. (2000). High resolution distribution of trace elements in the calcite shell layer of modern *Mytilus edulis*: environmental and biological controls. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 64 (6), 997–1011. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00380-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00380-4)
- Voorhies, B., Kennett, D.J., Jones, J.G. & Wake, T.A. (2002). A middle Archaic archaeological site on the west coast of Mexico. *Latin American Antiquity*, 13 (2), 179-200. <https://doi.org/10.2307/971913>
- Wanamaker Jr., A.D., Kreutz, K.J., Wilson, T., Borns Jr., H.W., Introne, D.S. & Feindel, S. (2008). Experimentally determined Mg/Ca and Sr/Ca ratios in juvenile bivalve calcite for *Mytilus edulis*: implications for paleotemperature reconstructions. *Geo Marine Letters*, 28 (5–6), 359–368. <https://doi.org/10.1007/s00367-008-0112-8>
- Zhang, Y.G., Pagani, M. & Liu, Z. (2014). A 12-Million-year temperature history of the Tropical Pacific Ocean. *Science*, 344, 84–87. <https://doi.org/10.1126/science.1246172>