



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS



El Jicarero, Jojutla, Morelos, 10 de Junio 2021.

**DRA. DULCE MARÍA ARIAS ATAIDE  
DIRECTORA GENERAL DE SERVICIOS ESCOLARES  
PRESENTE.**

Por este conducto comunico a Usted, que he revisado el documento que presenta el Pasante de Licenciado en Biología: **C. RAFAEL RODRÍGUEZ AGAMA**, con el título del trabajo: **Tafonomía molecular de gasterópodos y bivalvos preservados en fluorita del Cretácico de Coahuila, México**

En calidad de miembro de la comisión revisora, expreso la siguiente decisión:

VOTO A FAVOR:           SI          

VOTO EN CONTRA: \_\_\_\_\_

NECESITA ARREGLAR O ELIMINAR ALGO: \_\_\_\_\_

COMENTARIOS: \_\_\_\_\_

**FIRMA**

Dr. Francisco Riquelme Alcántar \_\_\_\_\_

Dr. Humberto Reyes Prado \_\_\_\_\_

Dr. Alejandro Mitrani Viggiano \_\_\_\_\_

Dr. Fernando Varela Hernández \_\_\_\_\_

Dr. José Luis Ruvalcaba Sil \_\_\_\_\_



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL  
ESTADO DE MORELOS

Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

### Sello electrónico

**FRANCISCO RIQUELME ALCANTAR | Fecha:2021-06-10 17:03:36 | Firmante**

LDskSKoImT9ZADWhr1CVOVSIRruGLIHw42pLGXb37IHdtGEWrgHkULUZyKi2P6ECJfoLBQu4bTkyqio3WLF024f4t/5/eFGsUox+NI9Loa9HTZ4tYSgqcYge985njQQJKXwMmr0g5V55qkKWZML6PA06pmRv6cTUZ9qjR5OFTpJQx8mD3xB/+1re7ZXB1+DXb2wjjKLR9uwNCs3GKX19vf9/O/eijmUVu8Nbd7fhfRaBZUE3f2BI5pkzSvGsk5BhbDr92yxexUcdRaoa4ROsbf8BjLwHqQZwvctiFOIAzxxPSQI4dREyZhZp5jAh/Bl02/E9Bwf6D+onxvTFIBfOg==

**FERNANDO VARELA HERNANDEZ | Fecha:2021-06-11 14:31:15 | Firmante**

MglL2ljo3ACtfxyk5X6E51R59eZeSgZnLywAUr9qRCb/vPicd8LapBel/sKvH7SN5fo9e2bPCXsd+sco7XlwcGmfKDD4A2vjsYK8uAe9te81SO5QR+zNjKByu1EDLkXingKBVq2NdG5ycdHaMZWvcECmv8wW/dN3DDgACjPxl3Qx7nXOLQmeP3XbWwQHRvJc3z26tIC441158nazoR5HqeAt9lrjqfIOBvG2VUGDhRMFqsG464ssgN5afPnATgIToLj5A+9TojAe8QNvnJt9+J5HWo4ZznHuc4OI5vOGpWdWtr/Q3U6NHhyuH1XCcJ7rYv/jcc7rLJahQBaoKoA==

**HUMBERTO REYES PRADO | Fecha:2021-06-11 21:44:28 | Firmante**

MmRsSMH3CjErSa4IMSSvCjVeDMvmUTnFFN0w7vGbDk8te+wQUm7SjYMBKta6hezUOf+EuaZzdCvqSX+ToCMYTGgV3xrB1gu5y+TwySSRu0+BmLjkkZuLJirxzfGCFc4BulYr7Lu5dAIRuusCW7h0wJEyKZ9T+DZl07rNlfrkBME56me0ldaOrvD7xZ8JEePLddtC5KpkfKYKQdzyjoWJZ9GyhdK3Z0r0nWfVnNipVz6ywg2vnr2PChXhkmrt5N3BPAG9SM/bZaX4NIOXotDPMoR/FKfeAVXp4THoYd3x2hV4H4w2UPn71pzuWuN7/F9VVHwwldk0W/fk07c3woknjs8A==

**ALEJANDRO MITRANI VIGGIANO | Fecha:2021-06-16 10:48:22 | Firmante**

FArxc3dfz08THz6kHfWwWeW4L4SbCcGqKZ7V1S//4SWM8gK2orF7WnDuaWfBycSzM531YNhSyc6KoPq5noCJ2lJRHMIT5WXHnxzQa7zdrqNT03ZIDpwzJFlebH2a1TyPVI8zM3lEsxDqyfc+Itoch//2prMFZRLZ77nhpHkU6SicWQR67OCIPrep9WUwMpJVJJlU4b02f0eqijWOJMW/yUHotsCYgMMejmNZ6fq1Rdfk8ERECmoNG6PXW8iuYlWdLr5awEuaH9WJkDP5O1JeGSmhtill9I4YiCV2ZQwPPyfmCeEUgpFrV1P4GDW21t87Oc7ZptDxEKQCQBv67bVg==

**JOSÉ LUIS RUVALCABA SIL | Fecha:2021-06-17 09:50:51 | Firmante**

QfEAV74FyvxgCSnDSMidnjVobIIW1u2l1qCzaxzRSWw6gZjiP51Q3A5dGwOubbrRsi+271OyQLGyAbT9O9+uW8aVOIB0GL8tBirnKsVIFtjefYSuzdQ2dTjHzXDyqZsY1fk0+2QsO7GTqWsgNGrWyu7r9mdWhj1jLg2OgKVgHoZKrnjdSFqIMP2cJNNAONSVC3gEH8ujtPsrDHOTeYoV+ci/IotSFpTwdR5Zk1hS7AV8eXWMa3PbrK0uH6LJ8Kx465vogaABUHiH9idyhHhBev5p4XPI7o7J3dkSjQL077WxrcWlkzbWAS5vkf5U13nKFXTYPZicC2X2WY2HSeYA==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



gPyDJp

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/UDiswUyb0M9fVh1dIEUG7QzPkuPAeBB>





UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

ESCUELA DE ESTUDIOS SUPERIORES DEL JICARERO

**Tafonomía molecular de gasterópodos y bivalvos preservados en fluorita del  
Cretácico de Coahuila, México**

**TESIS PROFESIONAL**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**BIÓLOGO**

P R E S E N T A:

**RAFAEL RODRÍGUEZ AGAMA**

**DR. FRANCISCO RIQUELME ALCANTAR**

**DIRECTOR DE TESIS**

**JOJUTLA, MORELOS**

**JUNIO, 2021**

## Hoja de datos del Jurado

### 1. Datos del alumno

Rafael Rodríguez Agama

Universidad Autónoma del Estado de Morelos

Escuela de Estudios Superiores del Jicarero

### 2. Director de Tesis

Dr. Francisco Riquelme Alcantar

### 3. Sinodal I

Dr. Humberto Reyes Prado

### 4. Sinodal II

Dr. Alejandro Mitrani Viggiano

### 5. Sinodal III

Dr. José Luis Ruvalcaba Sil

### 6. Sinodal IV

Dr. Fernando Varela Hernández

## AGRADECIMIENTOS ACADÉMICOS

El presente proyecto de investigación se llevó a cabo bajo los términos y normatividad del Programa Educativo de Biología, UAEM. Agradezco la atención y apoyo brindado al personal académico, así como al personal administrativo de la Escuela de Estudios Superiores del Jicarero (EESJicarero), UAEM durante mi formación académica en el periodo 2016-2020.

Agradezco de manera particular el apoyo y orientación del Director de Tesis: Dr. Francisco Riquelme, Profesor Investigador del Laboratorio de Sistemática Molecular, EESJicarero, UAEM. Este proyecto fue financiado por dicho laboratorio.

Igualmente, agradezco a los miembros que conforman el Comité de Síndicos: Dr. Alejandro Mitrani Viggiano, Técnico Académico del Laboratorio Nacional de Ciencias para la Investigación y Conservación del Patrimonio Cultural (LANCIC), Instituto de Física, UNAM, por su asesoría, comentarios, análisis técnico y apoyo constante durante el desarrollo del presente proyecto. Dr. Humberto Reyes Prado, Profesor Investigador del Laboratorio de Ecología Química, EESJicarero, UAEM, por sus revisiones al manuscrito final y sus comentarios en los seminarios de Investigación. Dr. Fernando Varela, Profesor Investigador del Laboratorio de Sistemática Molecular, EESJicarero, UAEM, por su revisión y comentarios al manuscrito final. Agradezco al Dr. José Luis Ruvalcaba Sil, Coordinador del LANCIC, IF-UNAM, por su apoyo académico y su apoyo técnico a través de los proyectos CONACYT LN293904, LN299076, LN314846 y LN315853, y PAPIIT UNAM IN112018 y IN108521. Así como al personal técnico del LANCIC: Ing. Francisco J. Jaimes Beristain, Ing. Mauricio Escobar Reyes, Dr. Alejandro Mitrani Viggiano y Dra. Valentina Aguilar Melo, quienes mostraron disponibilidad y paciencia al realizar los análisis PIXE, SEM-EDS y XRD.

Extiendo mi gratitud a Héctor Porras Múzquiz, Director del Museo de Paleontología de Múzquiz, Coahuila, y al personal que ahí mismo labora, por el apoyo y atención brindada en mi estancia académica, por el apoyo logístico en el campo, y por el préstamo de material para su estudio. Además, Agradezco a la Dra. Edna Naranjo, Investigadora del Instituto de Biología, UNAM, por el apoyo en la caracterización taxonómica del material fósil.

# ÍNDICE

	<i>p.</i>
ÍNDICE DE FIGURAS	<i>vi</i>
ÍNDICE DE TABLAS	<i>viii</i>
RESUMEN	<i>ix</i>
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>11</b>
<b>Tafonomía</b>	11
<b>Tafonomía molecular</b>	12
<b>Preservación fósil</b>	13
<b>Tipos de fosilización en Mollusca</b>	14
<b>Ambiente geológico</b>	16
<b>Registro fósil</b>	18
<b>Fluorita</b>	18
<b>2. OBJETIVOS</b>	<b>21</b>
<b>Objetivo general</b>	21
<b>Objetivos específicos</b>	21
<b>3. MATERIAL Y MÉTODOS</b>	<b>22</b>
<b>Localidad y horizonte geológico</b>	22
<b>Material fósil</b>	25
<b>SEM-EDS</b>	25
<b>PIXE</b>	26
<b>XRD</b>	28
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>30</b>
<b>Identificación taxonómica</b>	30
<b>Alteración tafonómica</b>	32
<b>SEM-EDS</b>	36
<b>PIXE</b>	41
<b>XRD</b>	47
<b>5. CONCLUSIONES</b>	<b>49</b>
<b>6. REFERENCIAS</b>	<b>51</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

1.	Localidades de fluorita en el norte de Coahuila, México. El Distrito Minero La Encantada-Buena Vista se conforma por las regiones de El Triángulo, La Roja y Sabinas	23
2.	Sección estratigráfica correspondiente a la Subprovincia Norte de Fluorita en Coahuila, México, Cretácico. Tomado de Goldhammer (1999) y Tritlla et al. (2006)	24
3.	SEM-EDS; Microscopio TM3030 Plus perteneciente al LANCIC, IF-UNAM	25
4.	Sistema de análisis por PIXE aplicado a un gasterópodo en la línea externa de salida del Acelerador Tandem de 3 MeV Pelletron, IF-UNAM	27
5.	XRD; análisis a muestra en polvo de CPAL.202, gasterópodo; LANCIC, IF-UNAM	28
6.	Gastropoda de la Formación Georgetown, Cretácico. Coahuila, México (escala: 2cm). Material depositado en el Museo de Paleontología de Múzquiz	31
7.	Gastropoda de la Formación Georgetown, Cretácico. Coahuila, México (escala: 2cm). Material depositado en el Museo de Paleontología de Múzquiz	32
8.	Gastropoda (MUZ-1204) con inclusiones minerales de fluorita en su concha (escala: 4mm)	33
9.	Bivalvos inocerámidos (MUZ-1208) con inclusiones minerales de fluorita (escala: 1cm) a) vista lateral. b) vista superior (escala: 1cm)	33
10.	Bivalvo inocerámido (MUZ-1209) de la Formación Georgetown, Cretácico, Coahuila, México, (escala: 1cm). Material depositado en el Museo de Paleontología de Múzquiz	34
11.	Bivalvo inocerámido (MUZ-1209) con cristales de fluorita embebidos en el ejemplar y sustrato (escala: 1cm). Material depositado en el Museo de Paleontología de Múzquiz	34
12.	Gasterópodo (CPAL.203) con cristales de fluorita en el sustrato; a) vista superior (escala: 1cm); b) fluorita en forma de cristales idiomorfos (escala: 3mm)	35
13.	SEM-EDS; espectro multielemental representativo de CPAL.201, fluorita	36
14.	SEM-EDS; espectro multielemental representativo de CPAL.202, gasterópodo	36

<b>15.</b> SEM-EDS; análisis del ejemplar CPAL.203, gasterópodo: a) 1000x, (escala: 100µm). b) 300x (escala: 300 µm). c) 120x (escala: 500µm). d) 60x (escala: 1mm)	38
<b>16.</b> SEM-EDS; análisis del ejemplar CPAL.201, fluorita: a) 200x (escala: 100µm). b) 100x (escala: 300µm). c) 100x (escala 500µm). 4 d) 30x (escala: 1mm)	39
<b>17.</b> SEM-EDS; concentraciones elementales de CPAL.201, fluorita, valores expresados en porcentaje en peso (wt %)	40
<b>18.</b> PIXE, espectro representativo que indica los niveles de energía de rayos X característicos para elementos mayores (alta energía) y trazas (baja energía)	41
<b>19.</b> PIXE; puntos de análisis selectos para los siguientes ejemplares: a) CPAL.202, gasterópodo (escala: 1cm); b) CPAL.203, gasterópodo (escala: 1cm); c) CPAL.201, fluorita (escala: 2cm)	42
<b>20.</b> PIXE; concentraciones elementales del ejemplar CPAL.202, gasterópodo; valores expresados en porcentaje en peso (wt %)	44
<b>21.</b> PIXE; concentraciones elementales del ejemplar CPAL.203, gasterópodo; valores expresados en porcentaje en peso (wt %)	45
<b>22.</b> PIXE; concentraciones elementales del ejemplar CPAL.201, fluorita; valores expresados en porcentaje en peso (wt %) El F no puede ser detectado por PIXE.	46
<b>23.</b> XRD; Difractograma representativo del ejemplar CPAL.202, gasterópodo	47



## ÍNDICE DE TABLAS

1. Ensamble de Gastropoda y Bivalvia de la Formación Georgetown, Cretácico. Coahuila, México	30
2. SEM-EDS; concentraciones elementales presentes en el ejemplar CPAL.201, fluorita	37
3. SEM-EDS; concentraciones elementales presentes en el ejemplar CPAL.202, gasterópodo	37
4. PIXE; concentraciones elementales para elementos mayores y trazas; valores expresados en porcentaje en peso (wt %) y partes por millón (ppm) de los ejemplares CPAL.202, CPAL.203 y CPAL.201. El flúor no puede ser detectado por PIXE.	43

## RESUMEN

En este trabajo se presenta un estudio tafonómico caracterizando la composición multielemental y las fases minerales de un ensamble fósil de gasterópodos (Mollusca: Gastropoda) y bivalvos (Mollusca: Bivalvia) preservados en fluorita. El material fósil proviene de las calizas marinas expuestas en los estratos superiores de la Formación Georgetown, Cretácico Inferior, en la parte norte del Estado de Coahuila, México. Este material se encuentra asociado a los depósitos de fluorita que afloran en el contacto con las arcillas suprayacentes de la Formación Del Río, Cretácico Superior. Para nuestro conocimiento, la fosilización selectiva en invertebrados marinos con exoesqueletos calcáreos asociada a depósitos de fluorita no ha sido descrita hasta la fecha en México. Es un tipo de fosilización con una ocurrencia rara en sedimentos carbonatados del Cretácico correlacionados a ambientes marinos.

Preliminarmente, se identificó los grupos taxonómicos de los gasterópodos y bivalvos atendiendo sus semejanzas anatómicas con grupos actuales y extintos. Para Gastropoda se determinó el género *Olivella* Swainson, 1831 incluido en la familia Olividae; y para Bivalvia se determinó tentativamente la familia Inoceramidae, un grupo extinto ampliamente distribuido en el Cretácico tardío. Seguidamente, se realizó un análisis multielemental para caracterizar la preservación fósil de los ejemplares mediante Emisión de Rayos X Inducida por Partículas (PIXE), usando la línea de haz externo de un acelerador Tandem Pelletron 3 MeV. Los resultados de PIXE muestran la presencia de elementos mayores como Ca y Si, y elementos traza como Al, Mg, Mo y Fe. El material fósil también se analizó mediante Microscopía Electrónica de Barrido con Análisis por Energía Dispersiva. (SEM-EDS). Los resultados de SEM-EDS muestran el patrón microcristalino tanto de los fósiles como del sedimento de calcita/fluorita asociada al ejemplar fósil, así como la presencia de elementos ligeros ( $\leq$  Al) que complementa el análisis PIXE. Finalmente, para identificar las fases minerales presentes en los ejemplares, se realizó un análisis de Difracción de Rayos X (XRD). Los resultados de XRD indican la presencia de fluorita microcristalina en la matriz mineral donde se embeben los ejemplares mientras que las fases minerales presentes en los ejemplares se componen de calcita (78%) y clinopiroxeno (22%).

Los resultados anteriores son consistentes con un reemplazamiento mineral en la diagénesis temprana, el cual pudo estar asociado a procesos de fosilización en un ambiente de sustratos carbonatados y materiales siliciclásticos con múltiples etapas sedimentarias. Donde se incluye la incorporación de la fluorita en la matriz mineral que contiene a los gasterópodos y bivalvos fósiles. Esto probablemente ocurrió a través de microfracturas en los estratos rocosos y por el transporte de agua de poro en los sedimentos calcáreos durante los procesos diagenéticos tempranos, que incluye las fases de enterramiento de los ejemplares, la compactación de los sedimentos y el reemplazamiento mineral de las conchas calcáreas de los gasterópodos y bivalvos.

## 1. INTRODUCCIÓN

El registro fósil es indispensable para conocer la historia y evolución de la vida en la Tierra. Los fósiles muestran la complejidad de formas y diversidad de especies que existe dentro del árbol de la vida (Bottjer *et al.*, 2002). Además, el material fósil sirve para clasificar y correlacionar los estratos y formaciones sedimentarias distribuidas en todo el planeta (Allison & Briggs, 1991). En síntesis, el material fósil permite conocer la historia natural de los organismos que habitaron el planeta, y caracterizar los tipos de fosilización ayuda a comprender el fenómeno de la vida a través del tiempo (Riquelme *et al.*, 2009).

La aplicación de técnicas analíticas para el estudio del material fósil y la matriz, material o sustrato que la contiene brinda una aproximación potencial enfocada a la resolución de algunos modelos de preservación fósil de tejidos duros y blandos en animales, plantas, y microorganismos (Riquelme *et al.*, 2009). De esta manera, el presente estudio de tafonomía a nivel molecular se enfoca en la estructura y composición multielemental de los fósiles, considerando los indicadores biogeoquímicos involucrados en el proceso de fosilización descrita. El análisis multielemental que combina diferentes técnicas de espectroscopias ofrece una plataforma experimental para generar datos sobre la composición elemental y las fases cristalinas asociadas a la fosilización selectiva (Riquelme *et al.*, 2013). La interpretación de la información obtenida en el presente estudio busca aportar nuevos datos que ayuden a entender los procesos involucrados en la preservación fósil excepcional, en específico de aquellos procesos en los que el ambiente geológico involucre inclusiones fluidas de minerales como la fluorita en sedimentos carbonatados. La fosilización asociada a la fluorita puede entenderse como un proceso de fosilización raro, un proceso único no descrito hasta la fecha en México, en la que, a grandes rasgos, un fluido mineral termina reemplazando la composición estructural del sustrato en el que los fósiles se preservan y en algunas ocasiones, reemplazando la misma matriz mineral que compone a los fósiles.

### **Tafonomía**

La tafonomía emerge al momento en el que se trató de describir el proceso por el cual los primeros organismos fósiles encontrados se preservaron a través del tiempo. Sin embargo,

no se plantea su definición sino hasta que los estudios sistemáticos de bioestratigrafía, realizados por Ritcher (1928), Weigelt (1929) y Hecht (1933) permitieron un precedente para el paleontólogo ruso Iván Yefrémov, quien propone la primera definición para la tafonomía en su obra: *Las leyes del enterramiento* (1941). Aquí Yefrémov considera, entre otras cosas, que la tafonomía es el resultado de la transferencia de materia orgánica a la litosfera sometido a procesos biológicos, físicos y químicos determinan el tipo de fosilización. Gradualmente, la definición de tafonomía adopta nuevas aproximaciones relacionadas con el ambiente mineral y comienza a interpretarse como la disciplina científica que estudia aquellos procesos involucrados en la fosilización, la formación de depósitos fósiles, procesos bioestratigráficos, y diagenéticos (Allison & Briggs, 1991).

La tafonomía moderna involucra aproximaciones puntuales en los procesos de fosilización a nivel celular y biogeoquímico, revalorando los patrones previamente reconocidos en los procesos de la fosilización (Allison & Briggs, 1991). Estudios recientes comprenden que la evidencia del registro fósil no se restringe únicamente a los macroorganismos, sino también a los microorganismos y las moléculas de origen biológico. Estos pueden encontrarse en restos de tejidos mineralizados o no mineralizados, así como en matrices biominerales (Lawrence, 1979).

### **Tafonomía molecular**

En una época más reciente, surge el concepto de la tafonomía molecular, la cual estudia los mecanismos de la preservación fósil a un nivel microscópico mediante aproximaciones conceptuales, metodológicas, y experimentales que involucran la aplicación de técnicas analíticas de alta resolución en el estudio del material fósil (Brocks & Summons, 2003). Esto genera información fundamental respecto a la composición y estructura del material fósil a un nivel de moléculas, células, y tejidos (Riquelme *et al.*, 2013). A través de estas técnicas analíticas, algunas de ellas no destructivas, es posible reconocer la presencia de moléculas de origen biológico, células, tejidos, biopolímeros, y otras estructuras cristalinas. Igualmente, se puede determinar de manera cuantitativa la presencia de elementos minerales, trazas o huellas químicas que pueden funcionar como indicadores diagnósticos de los procesos de la preservación selectiva, contribuyendo de manera sustancial al estudio

tafonómico a nivel molecular, con aplicaciones multidisciplinarias (Riquelme *et al.*, 2009; Riquelme *et al.*, 2013).

La tafonomía molecular busca comprender, entre otras cosas, si el origen de las moléculas en el registro fósil, proviene de los organismos extintos o si son productos secundarios de la diagénesis (Brocks & Summons, 2003). En tafonomía, los marcadores biogeoquímicos se pueden definir como señales químicas diagnósticas de origen biológico o mineral. Existen procesos bioquímicos, sedimentarios, y diagenéticos que pueden afectar la composición del material fósil luego de su enterramiento, dificultando muchas veces el estudio del mismo material o incluso, su conservación. Sin embargo, la tafonomía molecular amplía el panorama respecto al material fósil, ya que puede utilizar marcadores biogeoquímicos para identificar y caracterizar procesos de preservación fósil restringida (Behrensmeyer *et al.*, 2000). Actualmente, los estudios tafonómicos a nivel molecular contemplan el uso de marcadores biogeoquímicos como una manera confiable de identificar procesos de fosilización y conservación de la materia orgánica en distintos ambientes sedimentarios y depósitos geológicos (Brocks & Summons, 2003).

### **Preservación fósil**

Los restos de un organismo muerto depositados en la litosfera sufrirán de cambios y modificaciones físicas y químicas relacionadas a la degradación provocada por el ambiente externo y/o por medio de la actividad de diversos organismos que se definen como bioturbadores (Allison & Briggs, 1993). Esto ocurre especialmente en la materia orgánica que constituye las partes blandas de los restos orgánicos o aquella asociada a las partes mineralizadas (e.g. la disposición proteica de las conchas o caparazones). Esto se debe principalmente a que la matriz de las conchas provee una fuente importante de nutrientes para que ocurra la bioturbación (Behrensmeyer *et al.*, 2000). Los principales factores que pueden llegar a alterar o incluso a destruir la morfología de las conchas son:

- **Desarticulación:** Ocurre cuando los ligamentos conectivos y los músculos se degradan (los índices de degradación dependen de los factores ambientales y climatológicos; los tejidos se degradan más lentamente en ambientes anaeróbicos y a bajas temperaturas).

- Abrasión: Las conchas pueden sufrir pérdida de masa, pérdida de los detalles en la superficie y degradación por partículas sedimentarias o el choque con otras conchas en el entorno.
- Diagénesis; Una vez enterradas, las condiciones barotérmicas condicionan a algunos restos a la disolución, esto también se debe a la presencia de ácidos y agentes oxidantes que se generan por la descomposición orgánica.
- Bioerosión: La actividad biológica también afecta de manera significativa, la degradación orgánica suele ser provocada por microorganismos presentes en el entorno. Este proceso suele detenerse luego del proceso de enterramiento y litificación.

Los organismos descomponedores denominados agentes alterativos pueden ser: bacterias, hongos, algas, protozoos, nematodos, insectos, carnívoros carroñeros y plantas saprofitas y son importantes durante las fases iniciales de alteración tafonómica (Allison & Briggs, 2003). Estos procesos de alteración de los restos orgánicos pueden ser aerobios o anaerobios. En condiciones anaerobias, existe una mayor inclinación hacia la degradación y metabolización de algunas sustancias orgánicas por microorganismos, generando y sintetizando nuevos compuestos orgánicos que usualmente contienen mayor peso molecular, contrario a los procesos de degradación aerobia, la cual tiene como resultado productos metabolizados simples, a menudo gaseosos, liberando al entorno grandes cantidades de agua, óxido de carbono y ácido sulfúrico. Aunque ambos tipos de descomposición pueden suceder de manera simultánea o sucesivamente (Bottjer *et al.*, 2002).

### **Tipos de fosilización en Mollusca**

No todos los organismos tienen las mismas probabilidades de preservarse a lo largo del tiempo geológico. El registro fósil ha demostrado una predisposición ligada a las diferencias inherentes del material biológico (Kidwell, 2007), es decir, aquellos taxa con tejidos mineralizados como esqueletos o exoesqueletos tienen un mayor potencial de preservación que aquellos conformados por tejidos no mineralizados. La preservación de tejidos blandos requiere una serie de condiciones geológicamente raras en contraste con aquellos organismos que cuentan con estructuras mineralizadas (Briggs & Crowther, 2001). Aquellos taxa con estructuras mineralizadas se encuentran bien representadas en el registro

fósil. Schopf (1978) menciona que el 75% de los géneros con tejidos ligeramente mineralizados y el 100% de aquellos con tejidos completamente mineralizados cuentan con un registro fósil en alguna parte del mundo.

Las conchas o caparazones compuestas de carbonato de calcio pertenecientes a organismos marinos bentónicos abundan en el registro fósil (Harper *et al.*, 2001), siendo los moluscos los productores dominantes de conchas del post Paleozoico (Clarkson, 1998). Dicho esto, los moluscos han sido objeto del mayor número de estudios tafonómicos realizados en cualquier grupo taxonómico. Algunos de los fósiles mejor preservados son aquellos provenientes de rocas calizas o de sedimentos limosos con un alto contenido de carbonato de calcio (Meldahl *et al.*, 1997). Además, aquellas estructuras que estén conformadas por carbonato de calcio son más estables ante las alteraciones fisicoquímicas que ocurren durante la diagénesis (Peterson *et al.*, 2007), a diferencia de aquellos conformados por aragonito, una forma inestable de la calcita, la cual tiende a recristalizarse en forma de calcita o a disolverse por completo.

Existen otros factores determinantes en los procesos de preservación del material fósil (Johnson, 1960). Por ejemplo, las conchas calcáreas que se preservan en sedimentos limosos o arenosos tienden a disolverse luego de la compactación sedimentaria, dejando como resultado estructuras en forma de moldes de las partes internas y externas del fósil (Kidwell, 2007). Los fósiles preservados en forma de moldes internos se producen mediante espacios vacíos en las conchas, tal como el espacio entre las valvas de un braquiópodo o bivalvo, que posteriormente es rellenado por el sedimento que recubre el fósil (Fürsich & Pan, 2015).

Por otro lado, los moldes externos se presentan en la cavidad de donde emergen. Generalmente, los moldes se preservan en ambientes lodosos, ricos en carbonatos, de baja energía, lixiviando el material del que están compuestas las conchas (Allison & Briggs, 1991). En algunas ocasiones pueden presentarse procesos de permineralización, donde los espacios en las conchas se impregnan de otros minerales. Así como también pueden presentarse procesos de reemplazamiento mineral, permitiendo el crecimiento de minerales secundarios en la estructura de la concha (Clarkson, 1998). Las conchas también pueden preservarse a través de un proceso denominado fosfatización, en el que se permite un reemplazamiento mineral, como posible resultado de la actividad microbiana luego de la



muerte del organismo, dicho esto, la estructura externa de la concha es remplazada por una superficie de fosfato, además, existen casos donde el interior de las conchas es rellenado por fosfato, lo cual ayuda a preservar con gran calidad los detalles de la estructura interna. Por último, se menciona la concreción como uno de los procesos mediante los que pueden preservarse las conchas de los moluscos, dicho proceso consiste en la formación de estructuras compuestas de carbonatos o de sílice que recubren el fósil poco tiempo después de su enterramiento. Este proceso puede estar asociado a las condiciones químicas entre el sedimento y el agua en el que el proceso de enterramiento tiene lugar (Clarkson, 1998).

### **Ambiente geológico**

La evolución sedimentaria presente en el Noreste de México, desde el Mesozoico hasta el Cenozoico, se relaciona de manera muy estrecha con el fenómeno de la apertura y desarrollo del Golfo de México (Wilson, 1990). Este proceso generó cambios en el nivel del mar que dieron paso a etapas periódicas de transgresiones y regresiones, propiciando el depósito de secuencias sedimentarias de silicatos de ambientes costeros, evaporitas de sabkha y carbonatos de plataforma somera y profunda (Wilson & Ward, 1993). Estas secuencias continuaron su deposición desde el Jurásico Medio hasta el Cretácico Superior, hasta que la Orogenia Larámide propició el cambio en el régimen de depósito en la zona (Padilla & Sánchez, 1982b). A partir de este evento orogénico y las condiciones paleogeográficas de la región se abrieron paso las condiciones necesarias para la formación de yacimientos minerales estratoligados, mismos que se asemejan a los depósitos conocidos como Mississippi Valley-Type (MVT) (Ohle, 1959). Estos se denominan así por su localidad tipo en los yacimientos minerales de Pb y Zn en la cuenca del Valle de Mississippi, Estados Unidos (Bastin, 1939; Sangster, 1983), los cuales se definen por Leach y Sangster (1993) como una familia de minerales epigenéticos precipitados a partir de densas salmueras de cuenca, en rangos de temperatura de 75°C a 200°C, y que están depositados en secuencias carbonatadas de plataforma y que carecen de afinidades genéticas relacionadas a actividad ígnea. Presentan una asociación mineral típica de este tipo de depósitos constituidos por la acumulación de esfalerita, galena, pirita, marcasita, calcita, dolomita, barita, fluorita, celestina, calcopirita y cuarzo (Tritlla *et al.*, 2006).

Los procesos paleogeográficos relacionados a la apertura del Golfo de México que comprenden desde el Mesozoico hasta el Cenozoico en Coahuila generaron fracturas en el

basamento, dando paso a la formación de estructuras tectónicas como pilares y fosas, zonas de elevación y depresión (Wilson, 1990). Gracias a estas zonas se rigen los patrones sedimentarios de la región (Padilla & Sánchez, 1982b). Las estructuras elevadas; el Bloque de Coahuila, la Península de Burro – Peyotes, el Archipiélago de Tamaulipas, las Islas de La Mula y Monclova y estructuras hundidas; Cuenca de Sabinas, Burgos, Popa – Parras y Tampico – Mizantla. Durante el Albiano se formaron plataformas carbonatadas de mar abierto. Los carbonatos marinos someros cubrieron y rodearon el bloque de Coahuila. La formación Aurora (Albiano Temprano) indica la segunda mayor deposición de carbonatos de plataforma. Hacia el Cenomaniano Temprano se forma un conjunto de depósitos carbonatados de plataforma (Formación Georgetown) sobre la península de Burro – Peyotes; en el talud de la plataforma se depositan, además: lutitas y calizas delgadas (Formación del Río) la cual aflora en la parte Norte de Coahuila. Estratigráficamente, esta yace concordantemente sobre de la caliza Georgetown y subyace a una delgada sección de calizas de la Formación Buda.

Las calizas de la Formación Georgetown en el Cenomaniano tuvieron un ambiente de depósito asociado a aguas marinas poco profundas a lo largo de bordes de plataforma (Humphrey & Díaz, 2003). Existe una consistencia entre el ambiente de depósito y la abundancia de fósiles de aguas poco profundas (Housh, 2007). De acuerdo con el proceso de sedimentación, se reconoce un ciclo transgresivo-regresivo, desde el Albiano Superior con la secuencia de carbonatos finos con estratificación media-gruesa, de facies de mar abierto (Echanove-Echanove, 1986). De acuerdo con la litología, se puede interpretar el ambiente de depósito como una plataforma, limitada por facies arrecifales. La asociación de procesos geológicos como la Orogenia Larámide y el emplazamiento en un área en concreto dentro de unidades geológicas específicas permite agrupar el conjunto de depósitos en una provincia descrita por Tritlla y colaboradores (2006) como: Provincia Metalogenética MVT del Noreste de México, la cual se divide en 4 subprovincias según su posición geográfica y tipo de mineralización presente, en las que, para el presente estudio, la Subprovincia Norte de Fluorita (Figura 2) resulta de especial interés.

### **Registro fósil**

La región norte del estado de Coahuila cuenta con un amplio registro fósil en el que predominan invertebrados y vertebrados marinos. Entre ellos, se encuentran ensambles de

actinopterigios, condriictios, amonnites, inocerámidos, crustáceos y reptiles (Aguilar-Aguilar & Porras-Múzquiz, 2009; Riquelme *et al.*, 2013). El paquete de calizas masivas de textura pakestone-grainstone que conforma la Formación Georgetown presenta abundantes restos de organismos pertenecientes al Albiano Superior (113-100 Ma.). Los primeros registros se realizaron por Hill (1901), reportando la presencia de equinoideos (e.g. *Epiaster elegans*, *Gryphaea washitaensis*, *Pachydiscus brazoensis*, *Exogyra americana*, etc.). Por otro lado, se ha determinado la presencia de fauna planctónica (e.g. *Calcisphaerula innominata*, *Pithonella ovalis*, *Bonetocardiella peregrinaensis*, etc.) (Servicio Geológico Mexicano, 2005). Housh (2007) reporta la presencia de *Idiohamites fremonti*, *Eopachydiscus marcianus*, *Mortoniceras trinodesum*, etc. Dentro del amplio contenido paleontológico en las calizas fosilíferas de la Formación Georgetown, se destacan las conchas calcáreas pertenecientes a los moluscos. Las conchas calcáreas han sido objeto de diversos estudios tafonómicos debido a que los restos fósiles marinos más comunes son aquellos pertenecientes a macroinvertebrados que poseen conchas compuestas por carbonato de calcio (Allison & Briggs, 1991). La era post-Paleozoica tiene un extenso registro de producción de conchas calcáreas debido a organismos de origen marino, en el Paleozoico los principales productores de conchas calcáreas fueron los braquiópodos. Esto hace posible que se lleven a cabo diversos estudios tafonómicos de cualquier grupo taxonómico de los moluscos.

### **Fluorita**

La fluorita o fluoruro de calcio ( $\text{CaF}_2$ ) es un mineral que se presenta con un hábito cúbico, octaédrico o rombododecaedrico, en agregados masivos y granulares. Posee un lustre vítreo y su densidad aproximada es de  $3.2\text{g/cm}^3$  y tiene una dureza de 4 en la escala de Mohs (Korbel & Novák, 1999). Se puede encontrar en ambientes sedimentarios, así como también en aquellos relacionados con eventos ígneos. Los depósitos de fluorita se han encontrado en ambientes extensionales, que comúnmente están dominados por fallas normales y profundas que sirven como vías de transporte de fluidos que poseen contenido de flúor. Los procesos involucrados en la precipitación de fluorita en eventos ígneos están controlados por fenómenos asociados al gradiente geotérmico, profundidad y tiempo. Entre las teorías sobre la formación de la fluorita en medios sedimentarios destacan aquellos mecanismos de precipitación tales como la mezcla de dos salmueras distintas, la dilución

del fluido mineralizante por agua meteórica, el enfriamiento del fluido mineralizante y el incremento de los fluidos ácidos originales (Richardson & Holland, 1979). De acuerdo con Tritlla y colaboradores (2005), al analizar halógenos en las inclusiones fluidas, obtuvo datos que permiten distinguir los fluidos involucrados en la precipitación de la fluorita encontrada dentro del yacimiento de La Encantada – Buenavista, Coahuila, México, sitio donde se recolectaron gran parte del material fósil estudiado en este trabajo. Estos datos muestran una mezcla de aguas meteóricas evolucionadas con salmueras de cuenca. La infiltración de estos fluidos encaja con las características sedimentarias de las cuencas donde se aprecian los mismos procesos de distensión y de fallas normales, generando conductos de flujo hacia las profundidades de la cuenca. De hecho, este mecanismo es viable para la formación de yacimientos de fluorita en diferentes distritos alrededor del mundo (Richardson & Pinckney, 1984).

El distrito mineral de La Encantada – Buena Vista, es el depósito de fluorita más característico en México. Este yacimiento consiste en mantos de fluorita extendidos en varios km<sup>2</sup>, y según González-Partida y colaboradores (2003), la mineralización se distribuye a favor de carbonatos de la Sierra La Encantada dispuestos en diferentes niveles, llegando a un máximo desarrollo en carbonatos arrecifales y porosos de la Formación Aurora. La distribución de cuerpos de fluorita en La Encantada – Buena Vista, exponen un fuerte control estructural, regido por intersecciones entre barreras de baja permeabilidad con fallas de ángulos bajos (Tritlla *et al.*, 2005). Los depósitos típicamente cuentan con superficies inclinadas, donde se aprovecha la estratificación y se presenta la mineralización. Abundan los materiales arcillosos producto del tectonismo. La precipitación de la fluorita aumenta la permeabilidad de la roca por la fractura hidráulica que provoca. La formación de estos depósitos se encuentra desligado de actividades magmáticas, aunque estos sí pueden estar afectados por episodios magmáticos posteriores (Tritlla *et al.*, 2005).

Por otra parte, la fluorita no ha sido reportada como un elemento mineral asociado a algún tipo de fosilización, o al menos, un mineral significativo que se encuentre presente en fósiles de gasterópodos o bivalvos, o cualquier otro invertebrado marino con exoesqueleto calcáreo. Es un tipo de fosilización con una ocurrencia rara en sedimentos carbonatados del Cretácico correlacionados a ambientes marinos. A nuestro conocimiento, solamente existe un registro de un proceso de fosilización que involucra la mineralización de madera

(petrificación siliciclástica) por inclusiones fluidas de fluorita en el Bosque Petrificado de Chemnitz, Alemania, Pérmico Inferior (Witke *et al.*, 2004).

En este trabajo se presenta por primera vez un estudio biogeoquímico sobre este tipo de fosilización atípico de un ensamble fósil de gasterópodos (Mollusca: Gastropoda) y bivalvos (Mollusca: Bivalvia) preservados en fluorita. El material fósil proviene de las calizas marinas expuestas en los estratos superiores de la Formación Georgetown, Cretácico Inferior, en la parte norte del Estado de Coahuila, México. Los gasterópodos y bivalvos se encuentran en sedimentos carbonatados asociados a estratos de fluorita que afloran en el contacto con las arcillas suprayacentes de la Formación Del Río, Cretácico Superior. La fosilización selectiva de invertebrados marinos con exoesqueletos calcáreos asociada a calcita microcristalina y fluorita no ha sido descrita hasta la fecha en México, o en otro depósito de fluorita en el mundo.

## **2. OBJETIVOS**

### **Objetivo general**

1. Caracterizar el tipo de fosilización excepcional de gasterópodos y bivalvos preservados en fluorita del Cretácico de Coahuila, México, aplicando análisis químicos multielementales de alta sensibilidad.

### **Objetivos específicos**

1. Determinar la composición multielemental a nivel microscópico del material fósil aplicando un análisis de Espectroscopia de Rayos X de Energía Dispersiva (SEM-EDS).
2. Determinar la composición multielemental del material fósil aplicando un análisis no destructivo mediante Emisión de Rayos-X Inducida por Partículas (PIXE).
3. Determinar las fases minerales del material fósil aplicando un análisis cualitativo de Difracción de Rayos-X (XRD).

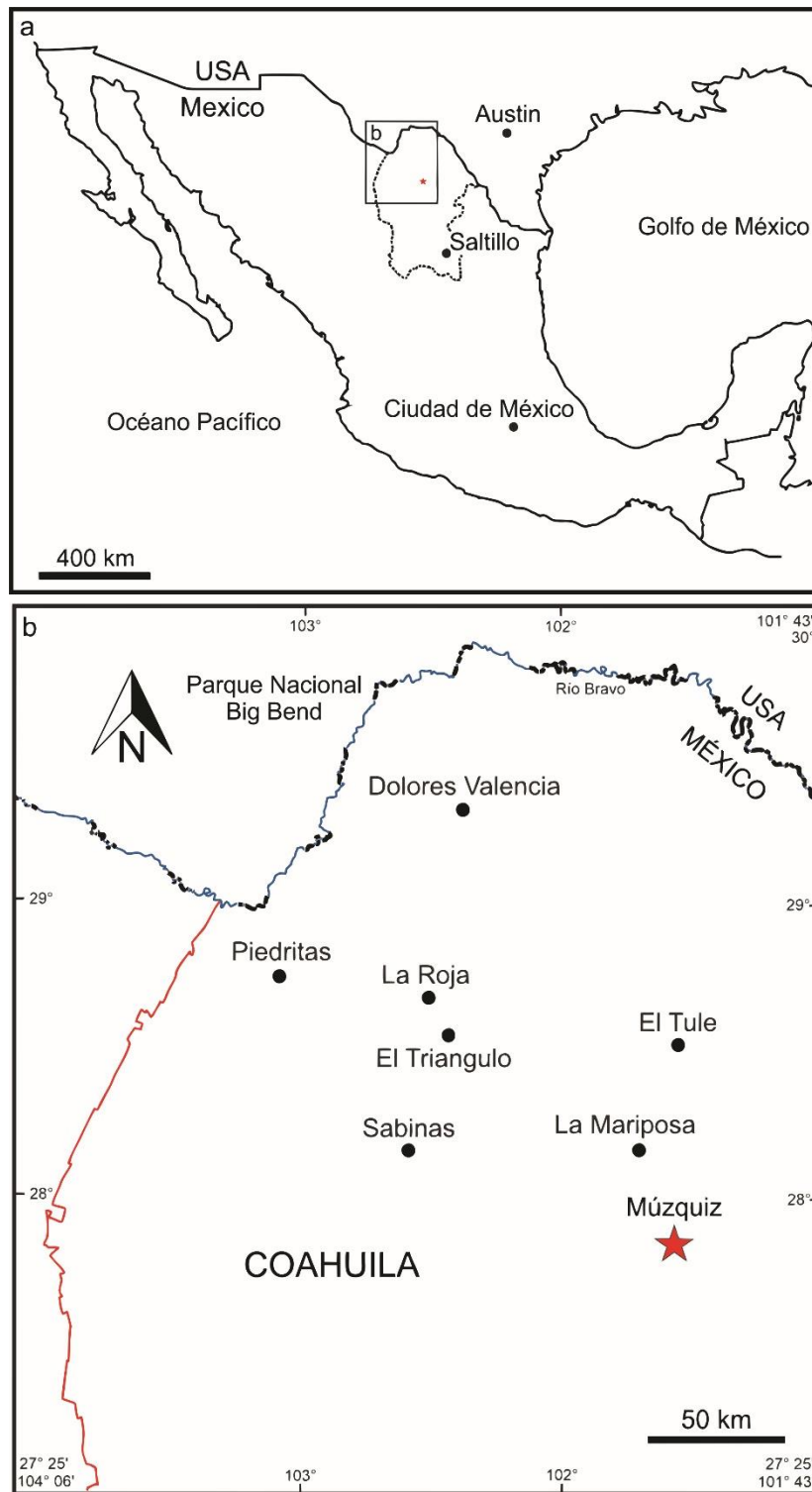
### 3. MATERIAL Y MÉTODOS

#### Localidad y horizonte geológico

En el Norte del Estado de Coahuila, México, se encuentran distintas regiones mineras, de entre las cuales destacan los yacimientos de fluorita que afloran en los estratos calcáreos de la Formación Georgetown, Cretácico Inferior, que están en contacto con las arcillas suprayacentes de la Formación Del Río, Cretácico Superior. Entre los depósitos de fluorita ocurren capas de rocas carbonatadas rocosas, de masivas a lenticulares, que contienen material fósil de invertebrados marinos, predominantemente, gasterópodos (Mollusca: Gastropoda) y bivalvos (Mollusca: Bivalvia).

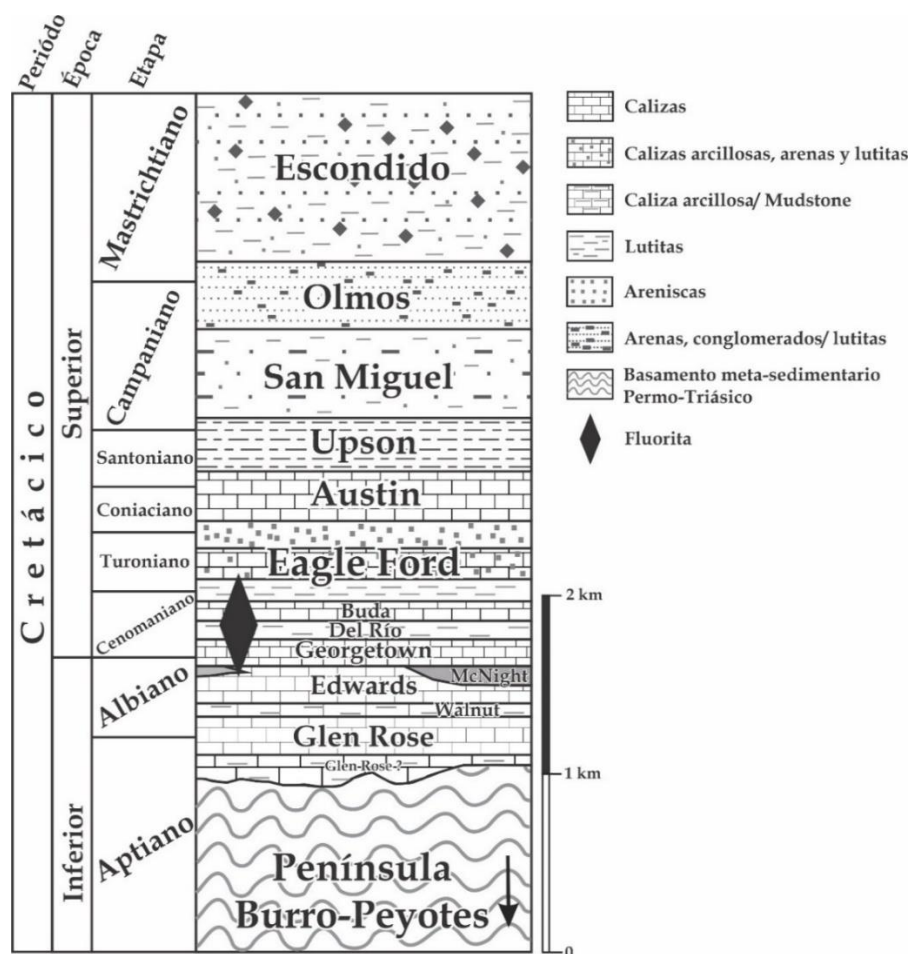
El material fósil del presente estudio proviene del distrito minero La Encantada – Buena Vista a aproximadamente a 130 km de la ciudad de Múzquiz, zona limitada por las coordenadas Latitud 28°45' Norte, Longitud 102° 25' Oeste. Material fósil complementario proviene de distintas regiones distribuidas en el norte de Coahuila (Figura 1). La Encantada – Buena Vista presenta afloramientos de rocas carbonatadas marinas procedentes del Jurásico y del Cretácico (Figura 2), mismas que se encuentran cubiertas por sedimentos terrígenos del Paleógeno (Marton & Buffler, 1993). En México, la mayor parte de los depósitos con una tipología similar a aquellas del tipo Mississippi Valley-Type (MVT), se encuentran encajonadas en facies de plataformas carbonatadas mesozoicas en distintos Estados, entre ellos: Coahuila. Actualmente la falta de atención en esta tipología en suelo mexicano hace muy posible que exista una distribución mayor a la que se conoce hoy en día respecto a las series carbonatadas de plataforma. Debido a las características químicas y geológicas del distrito de La Encantada-Buena Vista, podría incluirse en los depósitos del tipo MVT (Tritlla *et al.*, 2005).

La fluorita de la región ha sido motivo de comercialización desde los años 40 donde las producciones se exportaban hacia Estados Unidos. La fluorita tiene una amplia variedad de usos, principalmente en las industrias metalúrgicas, cerámicas y químicas. La zona cuenta con una planta concentradora de fluorita desde 1953 la cual fue establecida en Melchor Múzquiz, lo cual promovió la construcción de túneles y carreteras como Múzquiz-Boquillas para el acceso a los distritos.



**Figura 1.** Localidades de fluorita en el norte de Coahuila, México. El Distrito Minero La Encantada-Buena Vista se conforma por las regiones de El Triángulo, La Roja y Sabinas.





**Figura 2.** Sección estratigráfica correspondiente a la Subprovincia Norte de Fluorita en Coahuila, México, Cretácico. Tomado de Goldhammer (1999) y Tritlla et al. (2006).

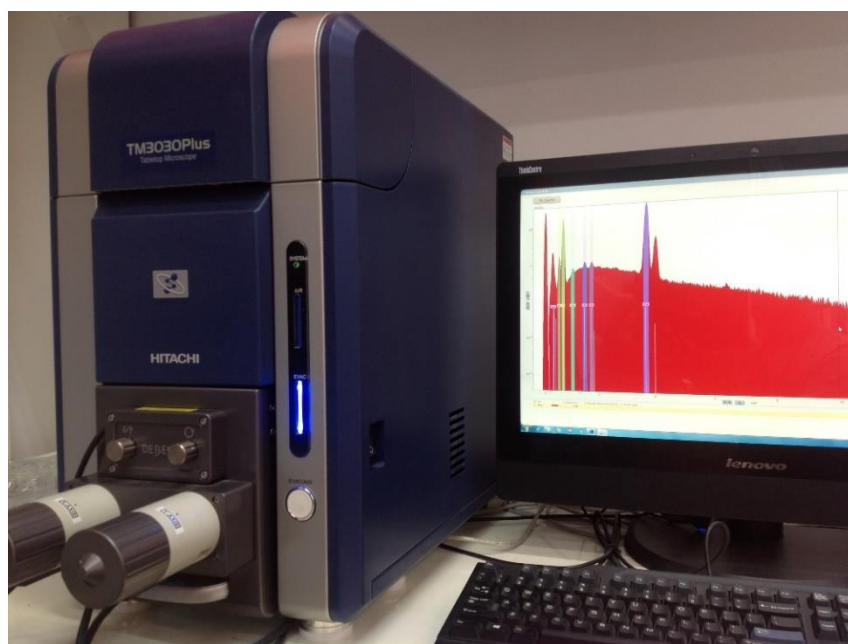
### Material fósil

El material de estudio proviene de los estratos de calizas asignados a la Formación Georgetown, Albiano, Cretácico Inferior, los cuales afloran en el depósito minero de La Encantada – Buena Vista, ubicada en la región noroeste del Estado de Coahuila, México. El material se encuentra actualmente depositado en la colección del Museo de Paleontología de Múzquiz, Coahuila. Para este estudio se consideraron aquellos ejemplares que presentaban un menor grado de alteración tafonómica. Igualmente, se consideró utilizar la porción mineral del sustrato que cubre al fósil, con la finalidad de interpretar la participación de la fluorita en la preservación de este. De esta manera, siguiendo los conceptos de Clarkson (1998), los ejemplares fueron seleccionados considerando factores intrínsecos a su preservación fósil. Otro factor para la selección de los ejemplares fue la

observación en la similitud de parámetros consistentes con la alteración, mineralización, erosión, y deformación, con la finalidad de establecer una relación entre el ejemplar fósil y los procesos biogeoquímicos implícitos en su preservación.

### **SEM-EDS**

Para el análisis de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) con Detector de Energía Dispersiva (EDS) se utilizó un equipo Hitachi TM 3030 Plus (Figura 3) perteneciente al Laboratorio Nacional de Ciencias para la Investigación y Conservación del Patrimonio Cultural, Instituto de Física, UNAM, Campus CU, Ciudad de México. Los datos obtenidos permitieron reconocer la composición elemental del material fósil a nivel microscópico. Particularmente, la identificación de elementos ligeros con un límite de detección de 100  $\mu\text{g/g}$ . Además, se obtuvieron imágenes de la morfología superficial de los ejemplares por medio de electrones retrodispersados (BSE), detectados mediante el enfoque de un haz de electrones con un diámetro de 50 nanómetros aproximadamente, el cual es barrido sobre la superficie de análisis. SEM-EDS permitió la adquisición de información elemental e imágenes de electrones retrodispersados utilizando electrones con 15 keV de energía. Los resultados obtenidos complementan el perfil de concentración elemental con medidas en porcentaje en peso (wt %).



**Figura 3.** SEM-EDS; microscopio TM3030 Plus perteneciente al LANCIC, IF-UNAM.

## PIXE

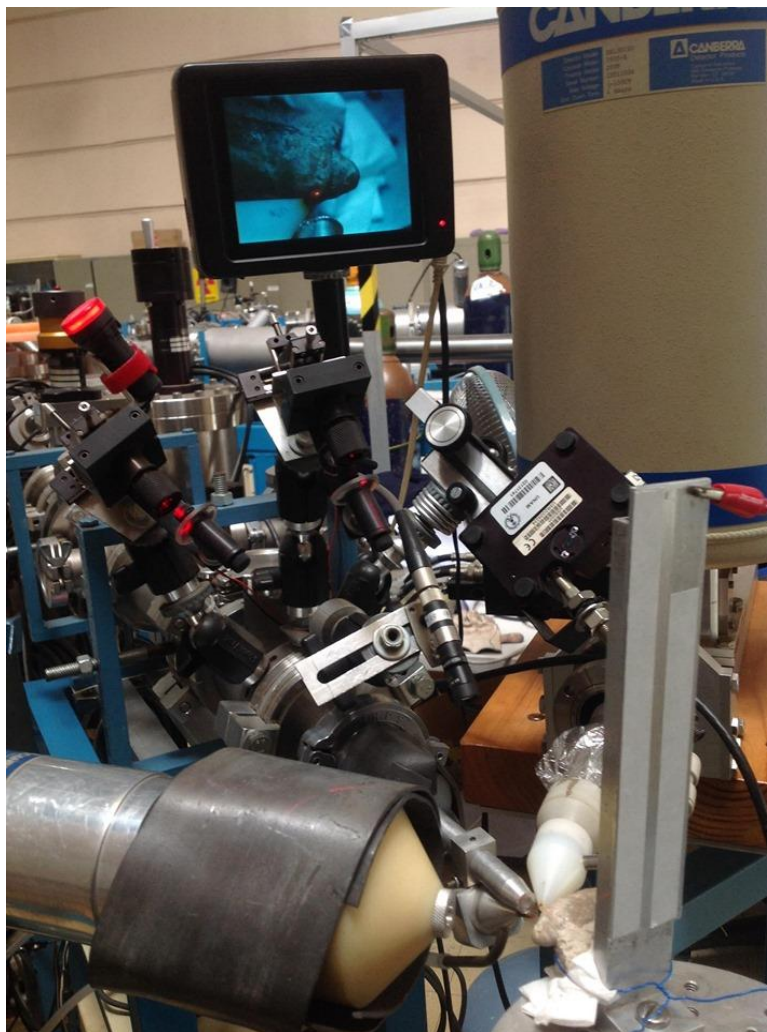
Para el análisis PIXE se siguió la metodología propuesta en Riquelme et. al. (2009, 2013). Se realizaron mediciones de áreas específicas de interés tafonómico en el material fósil mediante análisis PIXE (Emisión de Rayos X Inducida por Partículas), para lo cual se utilizó un haz de protones en una línea de salida externa del Acelerador Tandem de 3 MeV Pelletron (Figura 4), perteneciente al IF-UNAM (Ruvalcaba-Sil, 2002). El haz externo fue delimitado por un colimador de 1.5 mm de diámetro. El material fósil fue colocado aproximadamente 2 cm frente a la ventana de salida y expuesta a una energía de protones de 3.0 MeV por espacio de 5 minutos en cada zona de análisis.

Para la detección de los rayos X se utilizaron dos detectores: un detector Si (Li) Amptek optimizado para la adquisición de rayos X de bajas energías (correspondiendo a la detección de elementos ligeros) mediante un flujo de He, teniendo una detección elemental que comprende del Al a Fe aproximadamente, así como otro detector LEGe, con un filtro de 60  $\mu\text{m}$  de Al para eliminar los rayos X de bajas energías y así aumentar la detección de rayos X de altas energías (elementos intermedios y trazas); teniendo una detección elemental del Mn al Pb (Ruvalcaba-Sil *et al.*, 2008).

Para la calibración de la eficiencia del detector de rayos X se utilizaron materiales certificados de referencia del NIST (National Institute of Standard Technology): Sedimento Río Búfalo SRM 2704, Sedimento Montana SRM 2711, Cemento Portland SRM 1880a, muestras patrón de hueso SRM 1400 y  $\text{Ca}_2\text{CO}_3$  Sigma Aldrich de grado analítico. Se utilizó el programa de cómputo GUPIXWIN (Campbell *et al.*, 2010) en las mediciones de concentraciones elementales en porcentaje en peso (wt %) para los siguientes 6 elementos mayores: magnesio (Mg), aluminio (Al), silicio (Si), calcio (Ca), hierro (Fe) y molibdeno (Mo). Así como para los siguientes 9 elementos traza: potasio (K), titanio (Ti), cromo (Cr), cobre (Cu), zinc (Zn), rubidio (Rb), estroncio (Sr), yodo (Y) y manganeso (Mn).

El análisis PIXE proporciona estimados cuantitativos de la composición elemental de los materiales y sus perfiles de concentración (Johansson *et al.*, 1995; Tsuji *et al.*, 2004). La técnica PIXE caracteriza la composición química superficial de los materiales, dependiendo las condiciones experimentales, permite identificar elementos mayores al sodio (Na) y al aluminio (Al) de forma cuantitativa (Johansson *et al.*, 1995; Ruvalcaba-Sil & Demortier,

1997; Ruvalcaba-Sil, 2002). Además, PIXE permite la detección de elementos en áreas milimétricas con límites de detección de hasta 1  $\mu\text{g/g}$  para elementos como hierro (Fe) (Fraser, 1995), en comparación con el límite de alrededor de 100  $\mu\text{g/g}$  proporcionado por SEM-EDS.



**Figura 4.** Sistema de análisis por PIXE aplicado a un gasterópodo en la línea externa de salida del Acelerador Tandem de 3 MeV Pelletron, IF-UNAM.

## **XRD**

Para el análisis de Difracción de Rayos X (XRD) se utilizó un equipo INEL Equinox 100 modificado que forma parte de LANCIC, IF-UNAM, (Aguilar *et al.*, 2019). Permitiendo la caracterización de las fases minerales de materiales policristalinos. Se tomaron micro-muestras del material fósil y sedimento asociado, para posteriormente molerlo y analizar la

muestra en polvo mediante un detector de posición sin partes móviles en una configuración asimétrica 2 theta entre 20° a 110°, utilizando un tubo de rayos X de cobre con una radiación de 1.5418 Å (Figura 5). Los difractogramas resultantes se obtuvieron en un tiempo promedio de 30 minutos. Para la identificación de las fases minerales, los difractogramas resultantes se compararon con la base de datos PDF4 de la International Centre of Diffraction Data (ICDD).



**Figura 5.** XRD; análisis a muestra en polvo de CPAL.202, gasterópodo; LANCIC, IF-UNAM.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Identificación taxonómica

En la caracterización taxonómica del material se realizó anatomía comparada entre ejemplares actuales, aquellos que presentan una afinidad morfológica en su concha, con los ejemplares fósiles, obteniendo como resultado la clasificación a nivel de género en gasterópodos y a nivel de familia en bivalvos; en estos últimos, la alteración tafonómica en los ejemplares no permite identificar rasgos diagnósticos a niveles específicos. Para Gastropoda se determinó el género *Olivella* Swainson, 1831 incluido en la familia Olividae (Bouchet & Rocroi, 2005; Strong *et al.*, 2008, Bouchet *et al.*, 2017). Para Bivalvia se determinó tentativamente la familia Inoceramidae.

Los gasterópodos del género *Olivella* (Gastropoda: Neogastropoda: Olividae) típicamente presentan una concha con un giro en forma de quilla en la parte anterior de la columela. La pared de la concha es cóncava o con ranuras conspicuas en vista superior. El labio interno puede presentar un callo profundo, generalmente extendido desde la pared parietal hasta el final de la abertura, dejando la sutura abierta. La mayoría de las especies actuales del género presentan un opérculo quitinoso delgado (Olsson, 1956). *Olivella* tiene una distribución cosmopolita, las especies actuales se encuentran en mares tropicales y subtropicales, habitan las costas y los fondos someros (Bouchet *et al.*, 2017). Las especies actuales de *Olivella* tienen hábitos crípticos, la mayor parte de su ciclo de vida viven enterrados bajo los sedimentos marinos, exclusivamente emergen para capturar su alimento y aparearse (Olsson, 1956).

Por otra parte, los bivalvos inocerámidos (Bivalvia: Pteriida: Inoceramidae) son un grupo diverso de especies fósiles marinas que presentan afinidades morfológicas en su concha con los actuales bivalvos pteriomorfos (ostras nacaradas) del orden Pteriida (Klinger & Kennedy, 1980). Los bivalvos inocerámidos son un grupo extinto cuyo registro fósil se encuentra por todo el mundo y comprende desde el Jurásico temprano hasta el Cretácico tardío (Gebhardt, 2001). Sus valvas o conchas son generalmente robustas, con recristalización de calcita sobre la superficie, algunas veces muestras restos nacarados bien conservados si la alteración tafonómica no es intensa. Típicamente, presentan líneas de

crecimiento prominentes en formas de arcos concéntricos que se extienden progresivamente desde el punto de crecimiento de la concha (Klinger & Kennedy 1980). Algunas especies pueden presentar tallas gigantes (Gebhardt, 2001).

**Tabla 1.** Ensemble de Gastropoda y Bivalvia de la Formación Georgetown, Cretácico. Coahuila, México.

Localidad	Ejemplar	Género/ Especie	
Sabinas	CPAL.207	<i>Olivella sp. indet.</i>	
Dolores Valencia	MUZ-1209	Inoceramidae sp. indet	
Sabinas	CPAL.208	<i>Olivella sp. indet.</i>	
Sabinas	CPAL.206	<i>Olivella sp. indet.</i>	
Dolores Valencia	MUZ-1208	Inoceramidae sp. indet.	
Sabinas	CPAL.202	<i>Olivella sp. indet.</i>	
El Triángulo	MUZ-1205	Inoceramidae sp. indet.	

---

Sabinas CPAL.204 *Olivella sp. indet.*



Sabinas CPAL.203 *Olivella sp. indet.*



### Alteración tafonómica

Las conchas de los moluscos, incluyendo gasterópodos y bivalvos, usualmente son transportadas y depositadas como material bioclástico (Fürsich & Oschmann, 1993). Durante estos procesos de transporte y depósito, las conchas son expuestas a alteraciones tafonómicas, tales como: fragmentación, abrasión, corrosión y desarticulación. Estas alteraciones están limitadas por factores estructurales de las conchas, como la forma, el peso, la densidad y el tamaño de los clastos sedimentarios (Brett & Baird, 1986). Algunos de los ejemplares de gasterópodos, por ejemplo, no muestran fragmentación, así como otros ejemplares de bivalvos perdieron una parte significativa de su concha durante los procesos de retrabajo (Figura 6 y figura 7), se considera un ejemplar fragmentado cuando este ha perdido  $\geq 10\%$  de su tamaño original (Kidwell & Bosence, 1991).



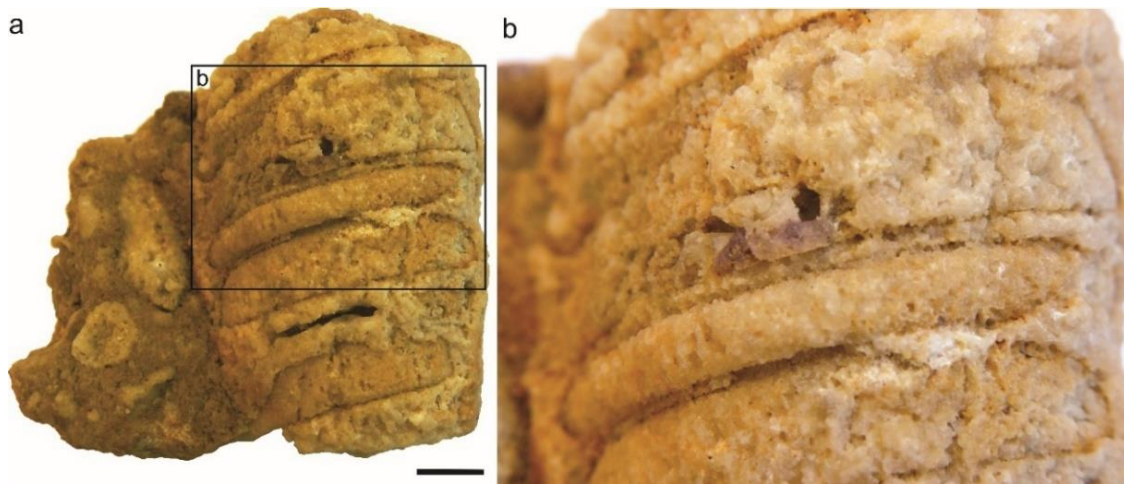
**Figura 6.** Gastropoda de la Formación Georgetown, Cretácico. Coahuila, México (escala: 2cm). Material depositado en el Museo de Paleontología de Múzquiz.





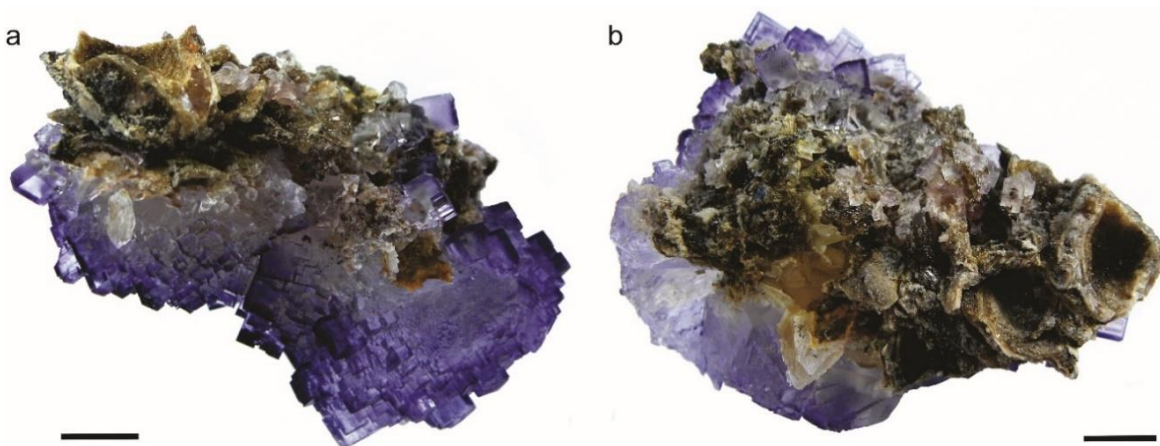
**Figura 7.** Gastropoda de la Formación Georgetown, Cretácico. Coahuila, México (escala: 2cm). Material depositado en el Museo de Paleontología de Múzquiz.

Los grados de alteración tafonómica ayudan a comprender procesos bioestratigráficos y diagenéticos tempranos asociados a ambientes sedimentarios marinos (Brett & Baird, 1986). El grado de disolución de las conchas y los tipos de rellenos sedimentarios durante la diagénesis temprana se encuentran asociados a las tasas de sedimentación y la geoquímica del ambiente marino. Para reconocer e interpretar las alteraciones tafonómicas asociadas al proceso de preservación de las conchas, se consideraron aquellos criterios de preservación estándar como la presencia del color original de las conchas, la degradación general causada por la disolución, bioerosión o abrasión (Brett & Baird, 1986). Los ejemplares colectados de la región de La Encantada-Buena Vista, conformada por las localidades de: La Roja, El Triángulo y Sabinas, exhiben generalmente grados de alteración moderados-extensivos, exponiendo un elevado número de ejemplares fragmentados, con bordes redondeados, carentes de ornamentación, con exposición de superficies corroídas en forma de manchones, alteraciones en la superficie, ausencia de colores originales de las conchas, así como también se aprecian procesos de bioerosión (Best & Kidwell, 2000).

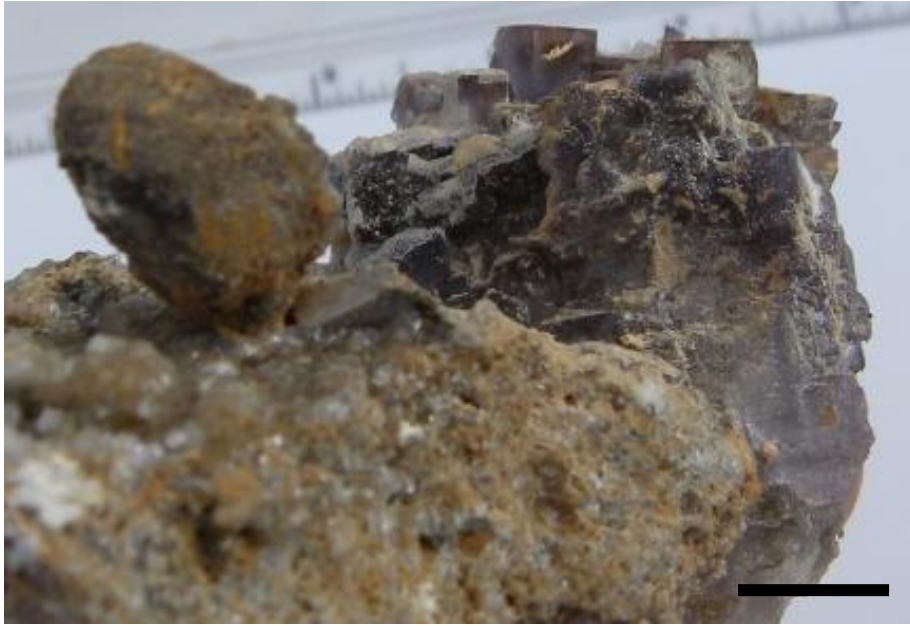


**Figura 8.** Gastropoda (MUZ-1204) con inclusiones minerales de fluorita en su concha (escala: 4mm).

La incidencia de minerales como la fluorita en el molde (Figura 8) de las conchas se encuentra estrechamente relacionado con el ambiente sedimentario del lugar. Bajo ciertas condiciones fisicoquímicas, es posible un equilibrio en la precipitación de los minerales y los carbonatos (Richardson & Holland, 1979; Richardson & Pinckney, 1984). Los ejemplares de gasterópodos y bivalvos se encuentran asociados a aguas de baja profundidad ( $\leq 30$  mts) y fueron preservados generalmente como moldes internos. Igualmente, se han encontrado relictos de conchas recristalizadas con grados de disolución moderados o muy leves (Figura 9).



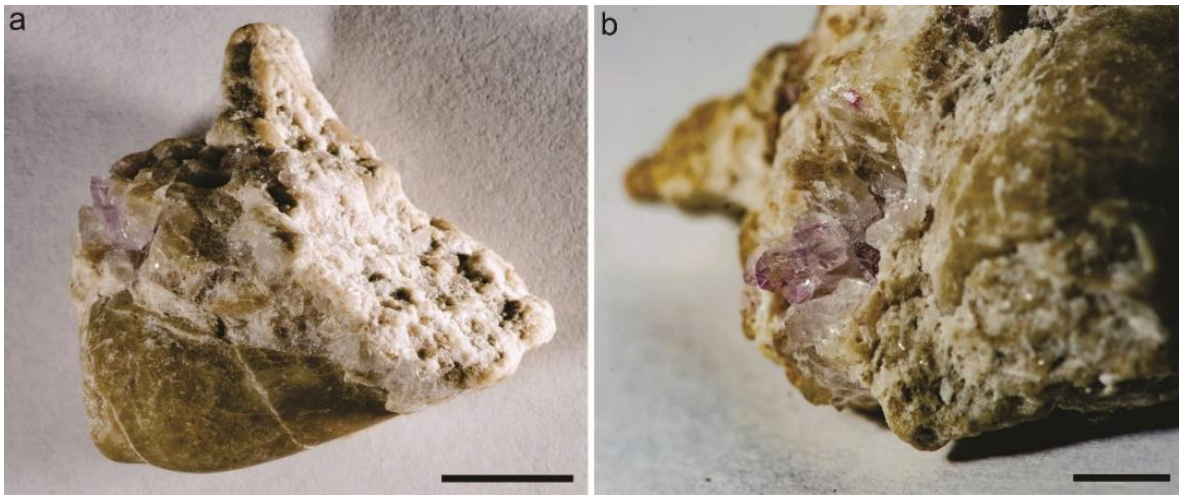
**Figura 9.** Bivalvos inocerámidos (MUZ-1208) con inclusiones minerales de fluorita (escala: 1 cm) a) vista lateral. b) vista superior (escala: 1cm).



**Figura 10.** Bivalvo inocerámico (MUZ-1209) de la Formación Georgetown, Cretácico, Coahuila, México, (escala: 1cm). Material depositado en el Museo de Paleontología de Múzquiz.



**Figura 11.** Bivalvo inocerámico (MUZ-1209) con cristales de fluorita embebidos en el ejemplar y sustrato (escala: 1cm). Material depositado en el Museo de Paleontología de Múzquiz.

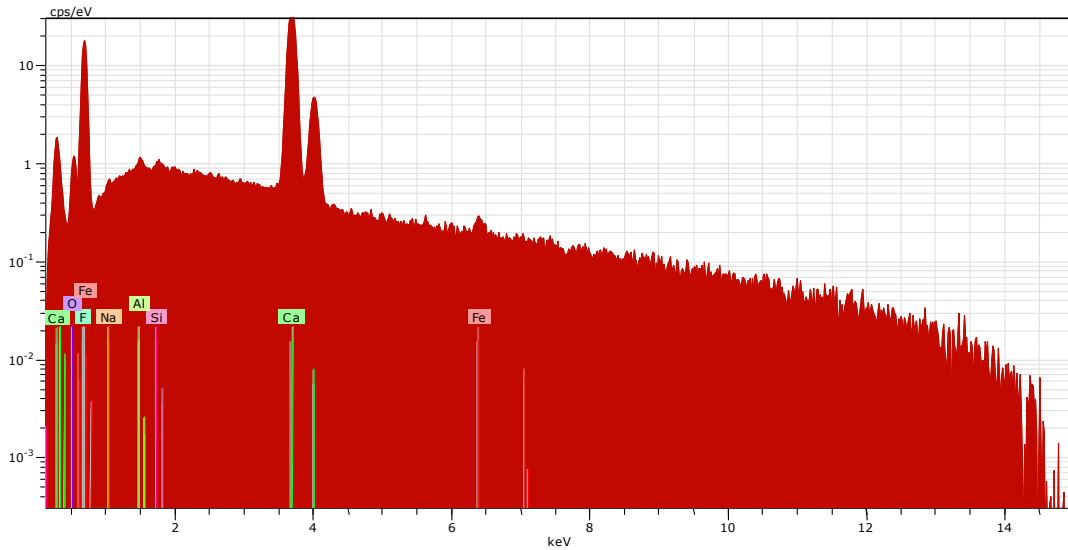


**Figura 12.** Gasterópodo (CPAL.203) con cristales de fluorita en el sustrato; a) vista superior (escala: 1 cm); b) fluorita en forma de cristales idiomorfos, (escala: 3 mm).

El material fósil del presente estudio se diferencia por sus características tafonómicas, en el caso de los fósiles, y por sus fases minerales, en el caso del sustrato. CPAL.201 es una muestra del sustrato de fluorita en el que los ejemplares se embeben, por otra parte, CPAL.202 y CPAL.203 son ejemplares fósiles de gasterópodos embebidos en una matriz mineral compuesta de fluorita y calcita, exponiendo más del 50% de la superficie del molde fosilizado, permitiendo reconocer la diferencia composicional a diferentes niveles según los puntos de análisis propuestos para cada ejemplar.

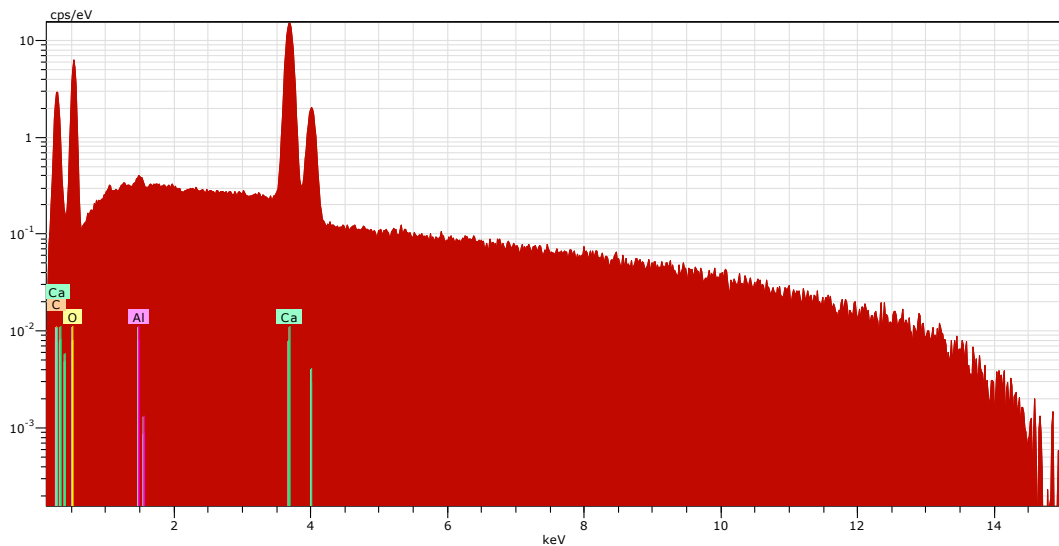
### **SEM-EDS**

Los resultados de SEM-EDS muestran que el material sometido al análisis (CPAL.201) pudo ser afectado por la mineralización de fluorita. Exponiendo valores promedio de composición de 45.11 wt % de flúor en el sustrato perteneciente al ejemplar CPAL.201 (Tabla 2). Esta mineralización se interpreta como un proceso de infiltración sobre múltiples etapas sedimentarias de fluidos compuestos de fluorita a través de fracturas y grietas.



**Figura 13.** SEM-EDS; espectro multielemental representativo de CPAL.201, fluorita.

Aunque la presencia de flúor no incide en la superficie del molde analizado (Tabla 3), el sustrato en el que se embeben los fósiles se encuentra fuertemente relacionado con los procesos de mineralización, donde algunos de los fósiles y el carbonato de calcio del sustrato sufrieron distintos grados de disolución.



**Figura 14.** SEM-EDS; espectro multielemental representativo de CPAL.202, gasterópodo.

La presencia de Ca en una concentración promedio de 49,18 wt % y la ausencia de Mg puede definir un equilibrio en la precipitación mineral, permitiendo un modelo de preservación donde los procesos de disolución son controlados y selectivos.

**Tabla 2.** SEM-EDS; concentraciones elementales presentes en el ejemplar CPAL.201, fluorita.

	<b>Zona 1</b>	<b>Zona 2</b>	<b>Promedio</b>
<b>Elemento</b>	<b>wt %</b>	<b>wt %</b>	<b>wt %</b>
<i>Calcio</i>	50.47	47.90	49.18
<i>Flúor</i>	43.11	47.12	45.11
<i>Oxígeno</i>	5.32	4.04	4.68
<i>Hierro</i>	0.45	0.32	0.38
<i>Sodio</i>	0.26	0.28	0.27
<i>Aluminio</i>	0.24	0.26	0.25
<i>Silicio</i>	0.15	0.09	0.12

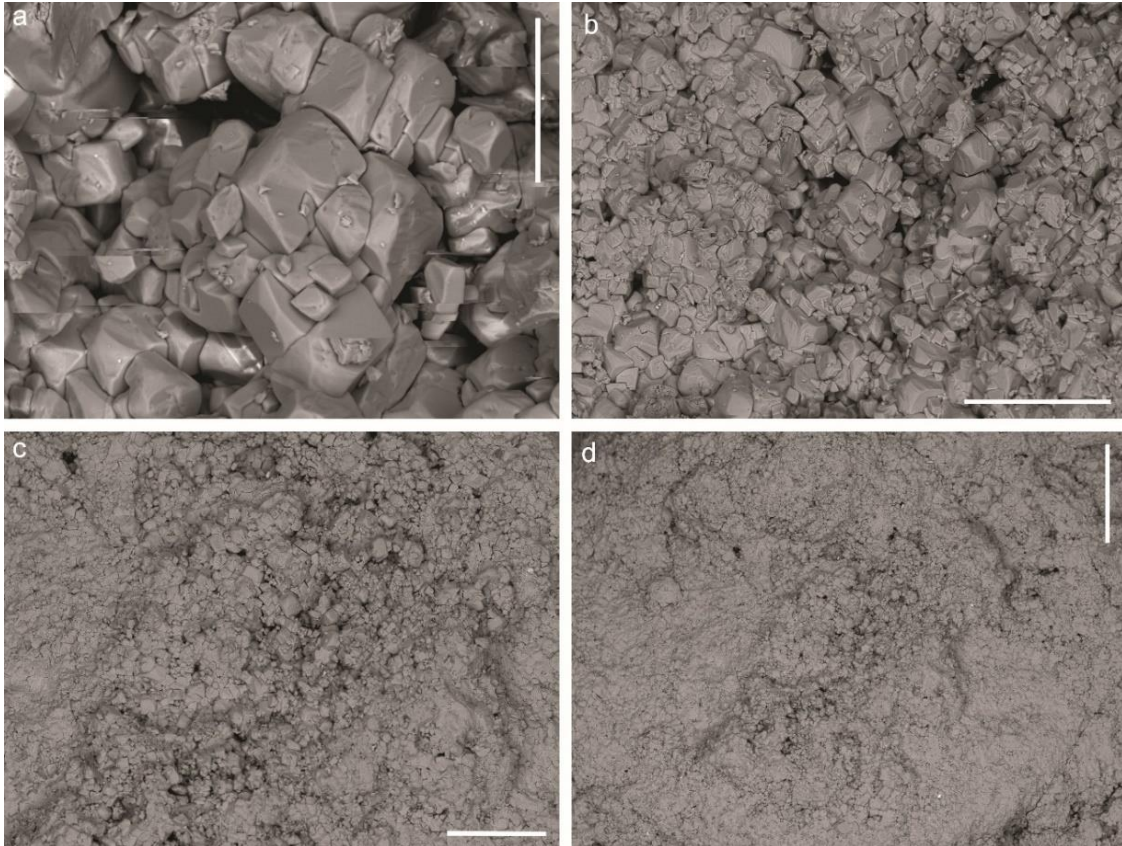
**Tabla 3.** SEM-EDS; concentraciones elementales presentes en el ejemplar CPAL.202, gasterópodo.

	<b>Zona 1</b>	<b>Zona 2</b>	<b>Promedio</b>
<b>Elemento</b>	<b>wt %</b>	<b>wt %</b>	<b>wt %</b>
<i>Oxígeno</i>	49.50	50.26	49.88
<i>Calcio</i>	38.71	36.35	37.53
<i>Carbón</i>	11.69	13.30	12.49
<i>Aluminio</i>	0.13	0.09	0.11

La interpretación de la concentración promedio de Ca (49.18 wt %) se resuelve como un proceso asociado a dos factores; a) el ambiente paleogeográfico de la región, en donde las plataformas carbonatadas de aguas marinas poco profundas permitieron procesos de bioturbación con producción de CO<sub>2</sub> y de sobrecarga de CaCO<sub>3</sub> en los sedimentos (Cristini *et al.*, 2017), y b) la composición de carbonato de calcio de las conchas, la cual es más estable que la composición aragonítica de algunas conchas ante la disolución y otros procesos diagenéticos (Harper, 2000; Kidwell, 2005).

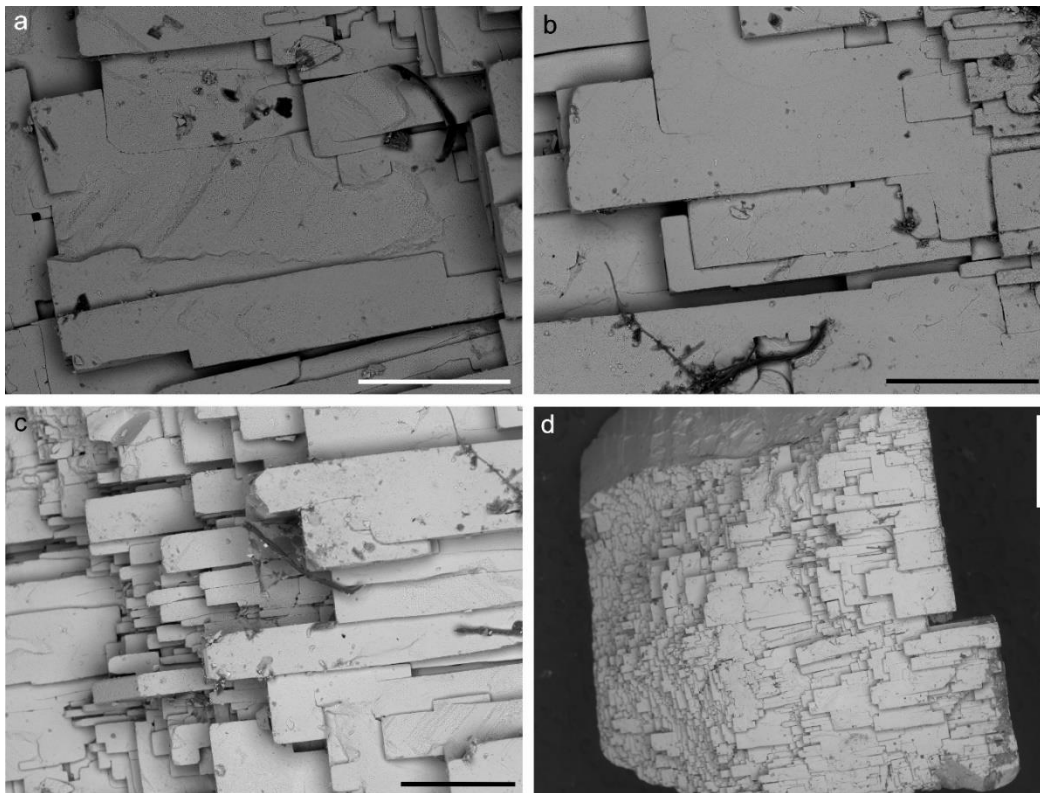
En las imágenes obtenidas por SEM-EDS, se puede apreciar la diferencia estructural entre los cristales de fluorita y los cristales de la calcita que conforman mayoritariamente algunos de los ejemplares, lo que ayudó a considerar las zonas donde se realizarían los análisis PIXE. En la figura 15 se muestran las imágenes SEM de la superficie del fósil con etiqueta CPAL.203, donde se observa calcita enriquecida con algunos elementos como Si, Al, Na,

Fe, con una morfología de tipo grano fino con diferencia apreciable en el tamaño de los cristales y aperturas apreciables distribuidas de manera aleatoria a la escala de 500  $\mu\text{m}$ . Por medio de estos datos, se permitió reconocer el porcentaje en peso de cada uno de los elementos presentes, incluyendo aquellos elementos ligeros que no pueden ser detectados por PIXE.



**Figura 15.** SEM-EDS; análisis del ejemplar CPAL.203, gasterópodo: a) 1000x (escala: 100  $\mu\text{m}$ ). b) 300x (escala: 300  $\mu\text{m}$ ). c) 120x, (escala: 500  $\mu\text{m}$ ) d) 60x, (escala: 1 mm).

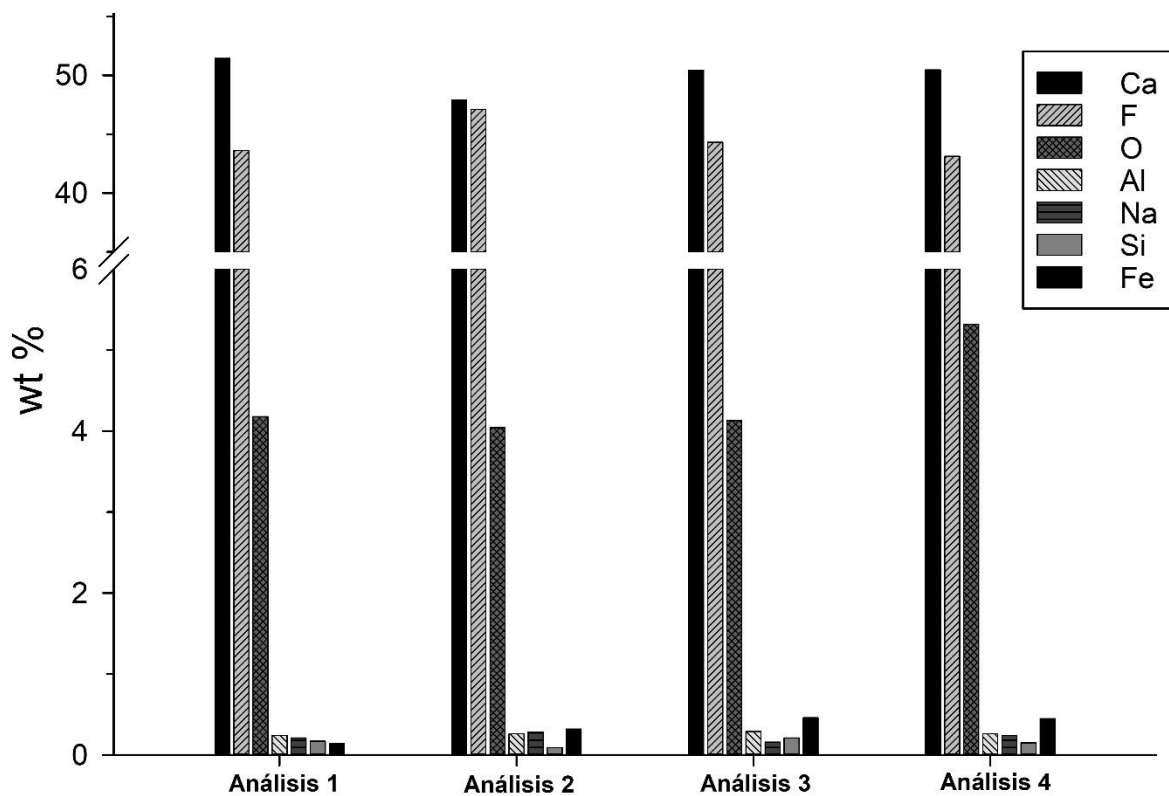
Las diferencias estructurales ayudan a reconocer la composición heterogénea de los fósiles y las alteraciones de la forma, orientación, y tamaño de los cristales. Lo que ayuda a comprender procesos diagenéticos en escalas microscópicas. La figura 16 expone la morfología microscópica del ejemplar CPAL.201, con tendencia a la cristalización, mayormente compacta, ordenada y con intersticios correspondiente a cristales de fluorita.



**Figura 16.** SEM-EDS; análisis del ejemplar CPAL.201, fluorita: a) 200x (escala: 100  $\mu\text{m}$ ). b) 100x (escala: 300  $\mu\text{m}$ ). c) 100x, (escala: 500  $\mu\text{m}$ ). d) 30x, (escala: 1mm).

Las concentraciones elementales obtenidas por el análisis SEM-EDS en cuatro puntos de del ejemplar CPAL.201 se presentan en la Figura 17. Los puntos de análisis demuestran concentraciones de  $>40$  wt % de Ca y F, concentraciones de  $<1$  wt % en elementos como Fe, Si, Al, Na, y de  $<6$  wt % para el O. En contraste con las concentraciones elementales obtenidas del ejemplar CPAL.202, donde la concentración de O asciende a  $\pm 50$  wt % indicando características del potencial redox del paleoambiente sobre los compuestos estructurales de los moldes (Peterson *et al.*, 2007). Así mismo, las concentraciones de Ca ( $\pm 37$  wt %) y carbón ( $\pm 12$  wt %) muestran la relación de composición elemental con las fases cristalinas correspondientes al  $\text{CaCO}_3$  presente en los ejemplares fósiles.

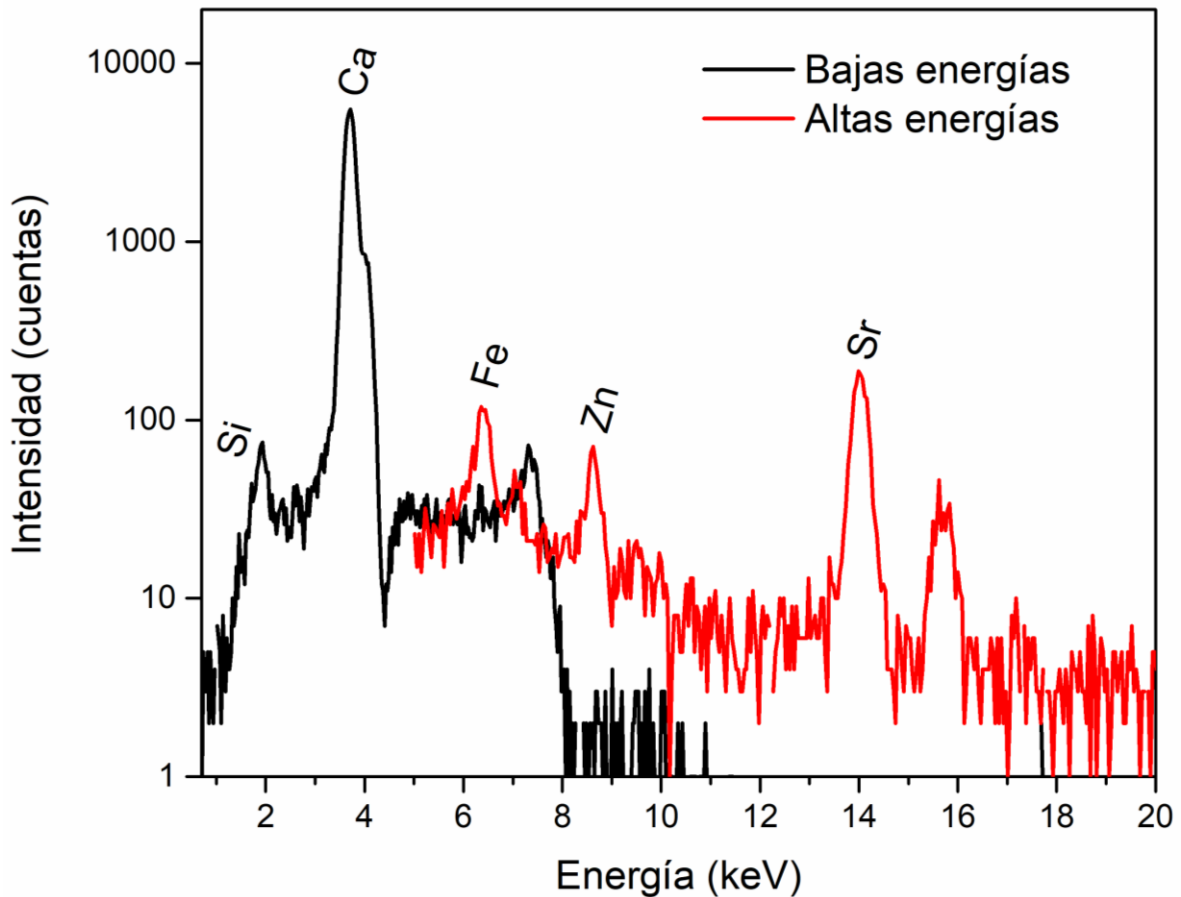




**Figura 17.** SEM-EDS; concentraciones elementales de CPAL.201, fluorita, valores expresados en porcentaje en peso (wt %).

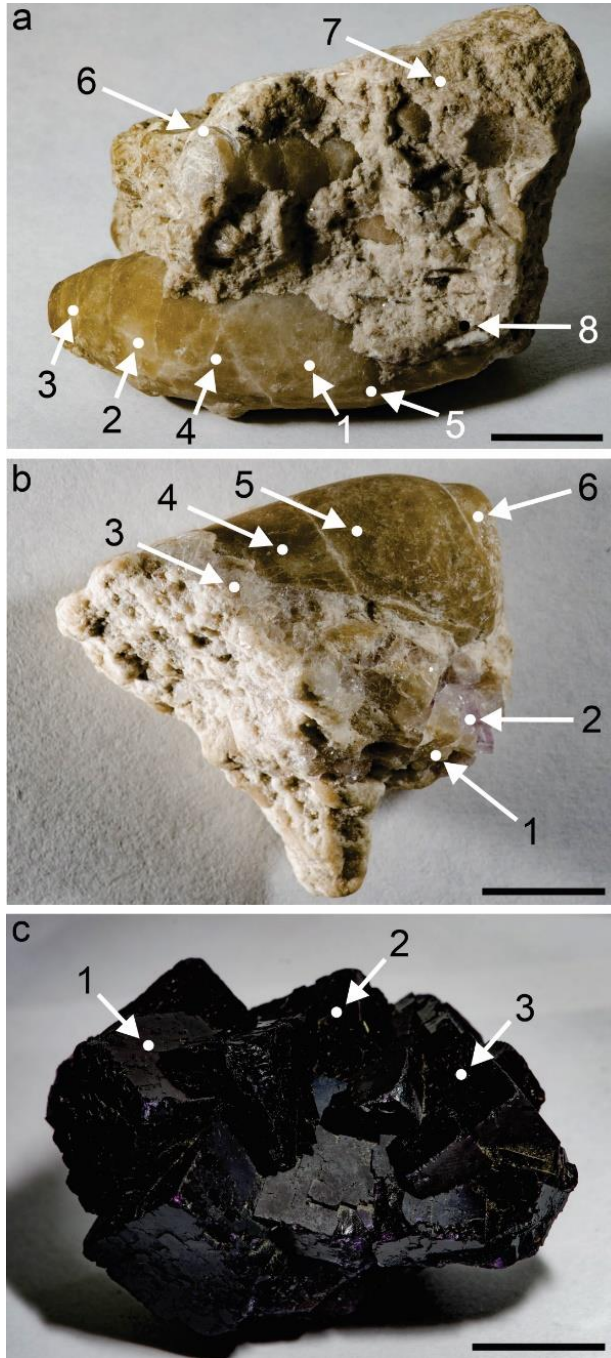
### PIXE

La composición química obtenida mediante el análisis PIXE (Figura 18) en puntos selectos de los ejemplares (Figura 19), considerando el molde, el sustrato, y las cavidades observables, muestra la presencia significativa de elementos mayores: Mg, Al, Si, Ca, Fe, Mo, y elementos traza como K, Ti, Cr, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, y Mo, los cuales son elementos diagnósticos característicos del ensamble fósil.



**Figura 18.** PIXE; espectro representativo que indica los niveles de energía de rayos X característicos para elementos mayores (alta energía) y trazas (baja energía).

Debido a los mayores límites de detección que pueden obtenerse por PIXE en comparación con SEM-EDS los cuales pueden abarcar hasta dos órdenes de magnitud mayores, fue posible identificar las concentraciones elementales de elementos mayores y de elementos traza (Riquelme *et al.*, 2009), los cuales fueron identificados e interpretados midiendo los picos gaussianos que corresponden a las energías características de emisión de rayos X de los elementos que componen a las muestras. No es posible detectar flúor por PIXE; sin embargo, la información de composición elemental permite reconocer elementos traza involucrados en los procesos de oxidación-reducción y mineralización asociados a la diagénesis temprana. Así como también procesos de cementación y recristalización (Brett & Baird, 1986).

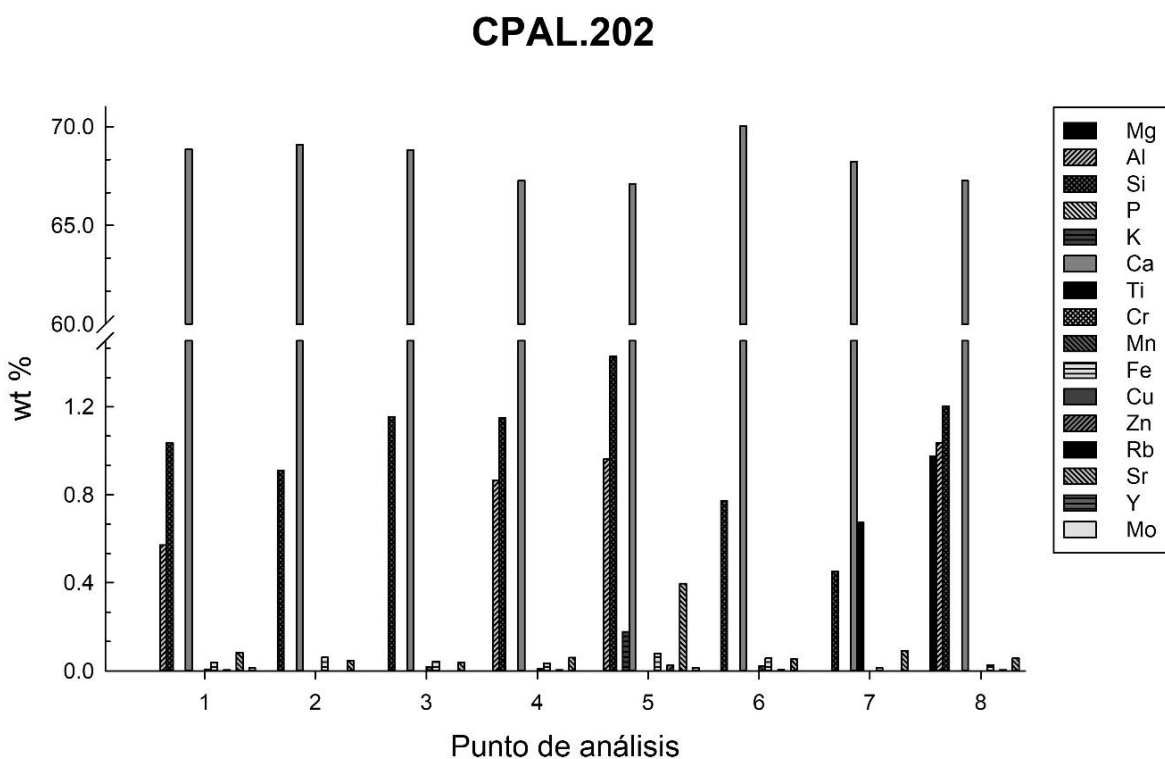


**Figura 19.** PIXE; puntos de análisis selectos para los siguientes ejemplares: a) CPAL.202, gasterópedo (escala: 1cm); b) CPAL.203, gasterópedo (escala: 1cm); c) CPAL.201, fluorita (escala: 2cm).

**Tabla 4.** PIXE; concentraciones elementales para elementos mayores y trazas; valores expresados en porcentaje en peso (wt %) y partes por millón (ppm) de los ejemplares CPAL.202, CPAL.203 y CPAL.201. El flúor no puede ser detectado por PIXE.

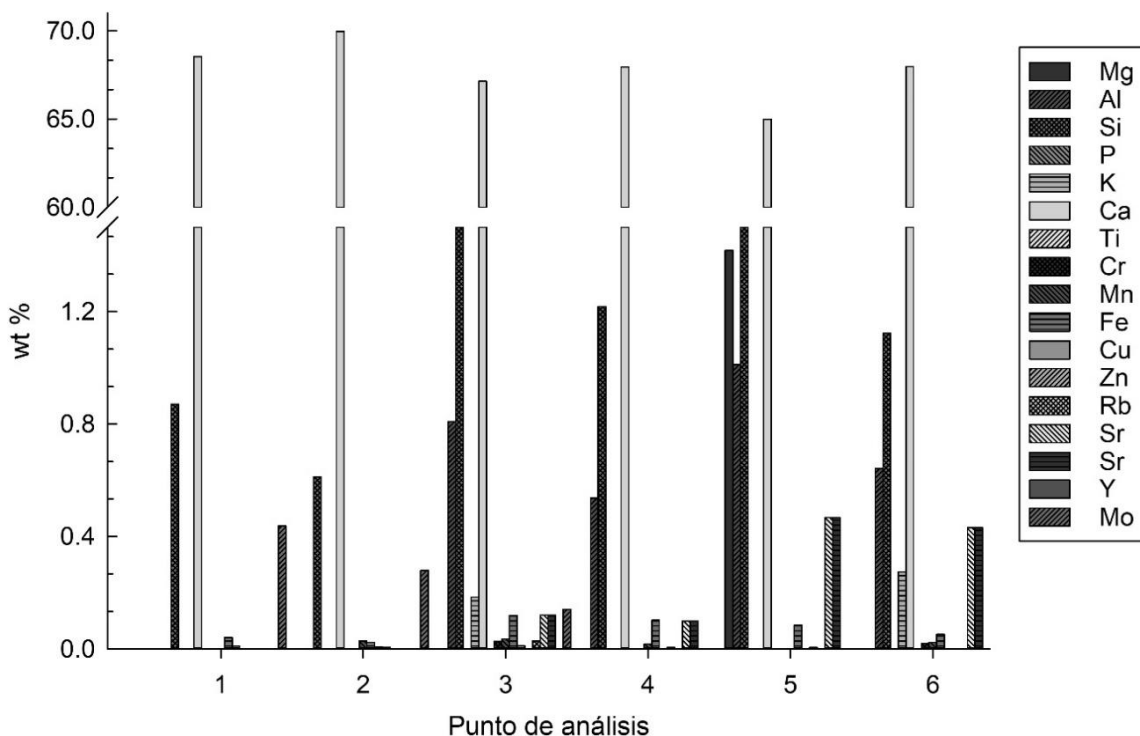
<i>Ejemplar</i>	Mg	Al	Si	Ca	Fe	Mo	K	Ti	Cr	Cu	Zn	Rb	Sr	Y	Mn	
	<b>Elementos mayores y menores (wt %)</b>						<b>Elementos traza (ppm)</b>									
<b>CPAL.202</b>	1	-	0.57	1.03	68.9	0.04	0.01	-	-	-	-	38	-	826	-	69
	2	-	-	0.91	69.1	0.06	-	-	-	-	28	30	-	464	-	155
	3	-	-	1.15	68.8	0.04	-	-	-	-	-	28	-	367	-	169
	4	-	0.86	1.15	67.3	0.03	-	-	-	-	-	49	-	600	-	87
	5	-	0.96	1.43	67.1	0.08	0.01	1778	-	-	-	260	-	3963	-	-
	6	-	-	0.77	70.0	0.06	-	-	-	-	-	46	-	528	-	-
	7	-	-	0.45	68.2	0.01	-	-	6752	-	-	-	-	922	-	-
	8	0.97	1.03	1.20	67.3	0.03	-	-	-	-	-	45	-	584	-	229
<b>CPAL.203</b>	1	-	-	0.87	68.5	0.04	0.43	-	-	-	99	-	-	-	-	-
	2	-	-	0.61	69.9	0.02	0.28	-	-	-	77	58	-	-	-	354
	3	-	0.80	1.78	67.1	0.12	0.14	1854	-	274	114	-	282	1202	-	175
	4	-	0.53	1.21	67.4	0.10	-	-	-	-	-	47	-	992	-	-
	5	1.42	1.01	2.22	64.9	0.05	-	-	-	-	34	51	-	4670	-	229
	6	-	0.62	1.12	67.9	0.05	-	2743	-	196	-	-	-	4306	-	280
<b>CPAL.201</b>	1	1.44	0.80	0.60	67.2	0.03	0.34	-	-	-	159	-	-	-	-	-
	2	0.87	0.78	1.46	67.0	0.14	0.14	-	-	-	206	-	-	432	417	-
	3	-	1.49	5.77	59.2	0.60	0.53	-	2381	-	158	298	-	338	641	392

El intercambio iónico del sustrato y el ambiente, que puede afectar la composición química de las conchas durante la vida del organismo, y durante la fosilización, define las diferencias inherentes en la composición elemental del fósil, además, está relacionado con el paleoambiente (Bruckschen *et al.*, 1995). Por lo tanto, la presencia de elementos como Si, Fe, Na, Al en concentraciones de > 1000 ppm pueden estar relacionadas con la presencia de materiales siliciclásticos asociados a las etapas sedimentarias (Figura 20, figura 21 y figura 22). La difusión de cationes divalentes puede alterar la composición cálcica de las conchas por ser susceptible al reemplazamiento en la matriz mineral en presencia de aguas de poro sobre estructuras de grieta en el sedimento, lo que podría resolver la presencia de elementos como Mg, Mn, Ca, Sr, Zn y Fe obtenidos por PIXE (Goodwin, 2007).



**Figura 20.** PIXE; concentraciones elementales del ejemplar CPAL.202, gasterópodo; valores expresados en porcentaje en peso (wt %).

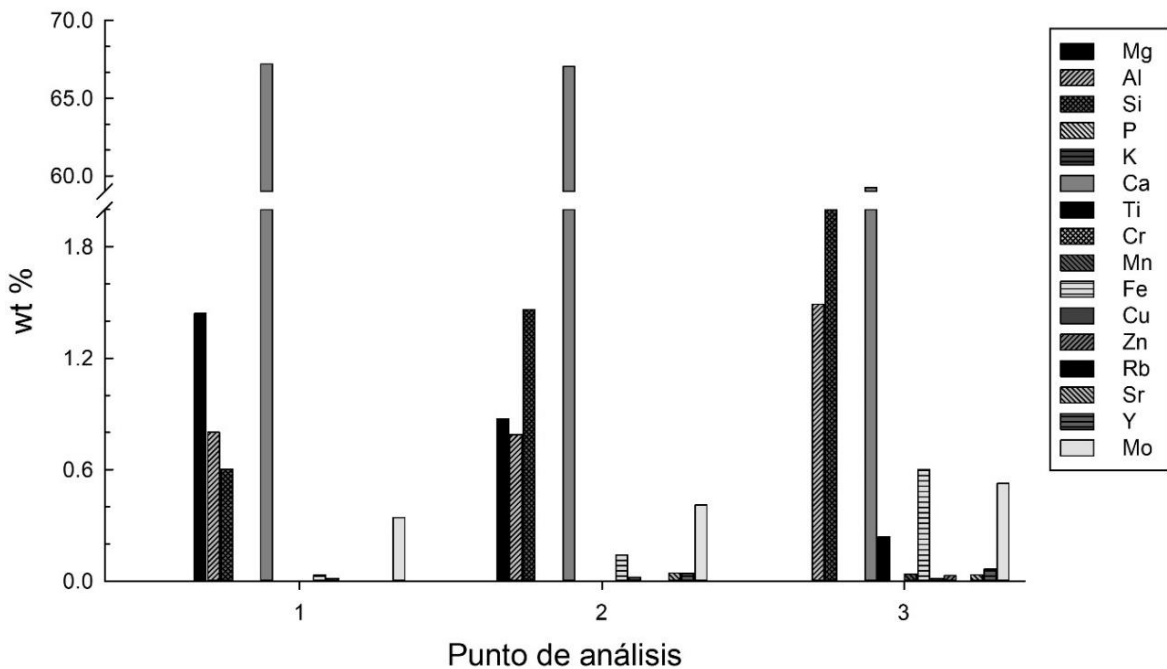
### CPAL.203



**Figura 21.** PIXE; concentraciones elementales del ejemplar CPAL.203, gasterópodo; valores expresados en porcentaje en peso (wt %).

El flúor es un elemento que no puede ser detectado mediante la técnica PIXE en una configuración de haz externo como la empleada, a menos que se capten los rayos gamma característicos de este elemento mediante un análisis complementario de PIGE. El uso de PIGE de manera simultánea a PIXE puede ser considerado una mejora a la metodología para futuros estudios. Por lo anterior, la utilización de otras técnicas como EDS o XRD son clave para la interpretación correcta de la composición elemental y estructura cristalina de los ejemplares.

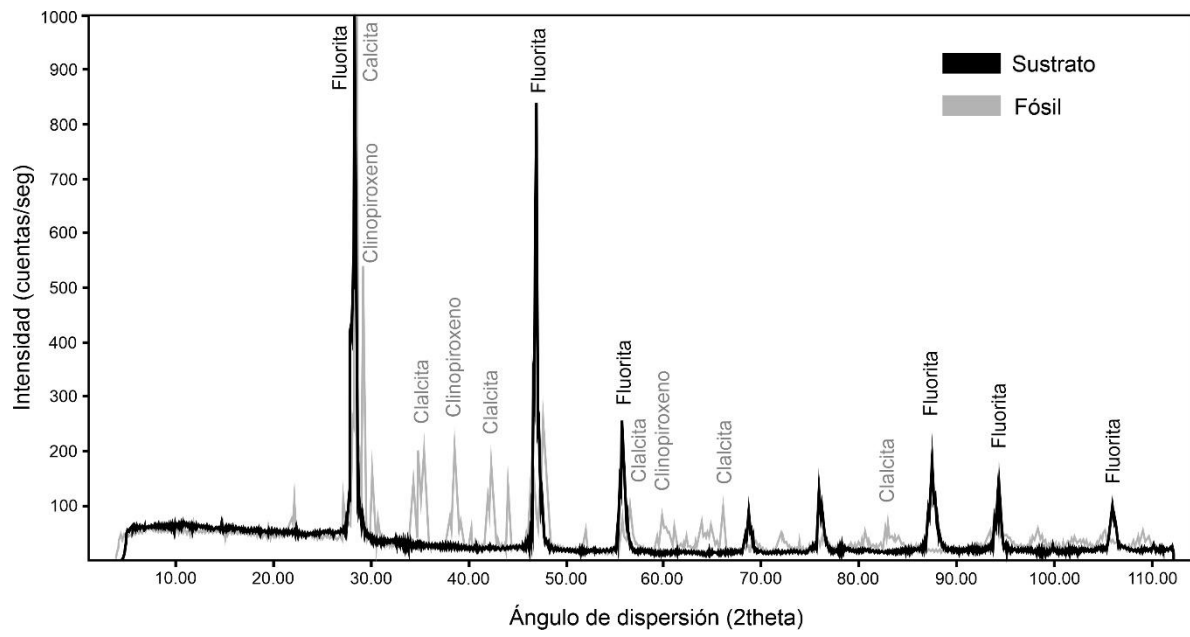
## CPAL.201



**Figura 22.** PIXE; concentraciones elementales del ejemplar CPAL.201, fluorita; valores expresados en porcentaje en peso (wt %). El flúor no puede ser detectado por PIXE.

### XRD

Por medio de los difractogramas se permitió reconocer las fases minerales correspondientes a la estructura de los fósiles. Los patrones de las muestras analizadas por XRD muestran la fase cristalina de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) como el principal componente mineralógico del ejemplar y el clinopiroxeno como fase secundaria. Adicionalmente, la fluorita ( $\text{CaF}_2$ ) fue detectada en los patrones de XRD dentro de una porción adquirida del sustrato del fósil como la fase mineral primaria constituyendo el 100% de la estructura. La calcita del ejemplar CPAL.202 empieza a generar picos sobre del difractograma (Figura 23) en el ángulo de dispersión 2-theta:  $22.98^\circ$  alcanzando su pico de máxima intensidad en 2-theta:  $29.37^\circ$ , representando la fase cristalina principal de la calcita.



**Figura 23.** XRD; difractograma representativo del ejemplar CPAL.202, gasterópodo.



## 5. CONCLUSIONES

En la determinación taxonómica del ensamble fósil, para Gastropoda se identificó preliminarmente el género *Olivella* Swainson, 1831, el cual se incluye en la familia Olividae; mientras que, para Bivalvia, se identificó tentativamente la familia Inoceramidae. Esto representa nuevos registro fósiles para los estratos del Cretácico de la Formación Georgetown, donde afloran los depósitos de fluorita en la parte norte del Estado de Coahuila.

Por otra parte, en la caracterización tafonómica, la capacidad de PIXE y SEM-EDS para realizar mediciones cuantitativas en niveles de wt % y ppm en escalas microscópicas de alta resolución con límites de detección de 1 µg/g y 100 µg/g respectivamente, permitieron la obtención de mapeos elementales con los que pudieron realizarse diagnósticos de las alteraciones químicas post mortem en los fósiles. La mayoría de los elementos que constituyen el molde de los gasterópodos y bivalvos como el Ca, Si, Al, Fe, Mg, Na, son detectados con variaciones en las concentraciones que normalmente superan los valores de 1000ppm. Los cambios en la composición química durante y antes de la fosilización pueden interpretarse como composiciones heterogéneas en los moldes. Por otro lado, la obtención de los difractogramas por medio de XRD permitió confirmar la composición heterogénea de los moldes mediante la obtención de las fases cristalinas correspondientes a la calcita (78%) y clinopiroxeno (22%).

La presencia de elementos como Si, Fe, Na, Al, en concentraciones de > 1000 ppm está asociado con la presencia de materiales siliciclásticos presentes en las etapas sedimentarias. La difusión de cationes divalentes puede alterar la composición cálcica de las conchas por ser susceptible al reemplazamiento en la matriz mineral en presencia de agua en los poros y grietas del sedimento, lo que podría indicar la presencia de elementos como Mg, Mn, Ca, Sr, Zn, y Fe, identificados por el análisis PIXE.

Los resultados son consistentes con procesos asociados a la diagénesis temprana. El potencial redox pudo ser regulado por la actividad biológica, disminuyendo los procesos de reducción y favoreciendo aquellos de oxidación mediante interacciones iónicas. Los procesos autigénicos se hacen presentes en el sedimento, permitiendo la formación de

minerales con iones en formas reducidas, regulados por la oxidación presente en una fase temprana de la diagénesis (Peterson *et al.*, 2007). Los resultados obtenidos ayudaron a caracterizar procesos tafonómicos desde una perspectiva molecular. Sin embargo, no todos los ejemplares fósiles fueron afectados por la mineralización de la fluorita.

La presencia de algunas de las inclusiones fluidas es consistente con un origen meteórico, probablemente, de agua marina con cierto grado de evaporación, la cual ha sido modificada a través de su circulación en las series sedimentarias, precipitándose a través de microfracturas y poros sedimentarios (Boggs, 2009). Esto puede describir el proceso de fosilización que involucra fluorita como un fluido mineralizante a través de un modelo de equilibrio en la precipitación mineral, la cual minimiza los procesos de disolución en el carbonato y los fósiles. Los procesos de disolución de las conchas pueden estar potencialmente definidos por factores fisicoquímicos, como el tamaño de los cristales, su morfología y su orientación, la presencia de Mg en la matriz mineral, la cual puede influir en la solubilidad de la concha (Harper, 2000), la tasa de bioturbación, y la química del paleoambiente.

Finalmente, se pueden incorporar mejoras en la metodología de estudio de este tipo de material, como el uso simultáneo de PIXE y PIGE (Ruvalcaba-Sil, 2002) para ampliar la medición de elementos como el flúor, a nivel puntual o con micromapeos. Asimismo, se propone el estudio directo de los especímenes con XRD de manera puntual en las zonas más planas, considerando ampliar significativamente los tiempos de análisis. Otra alternativa para la identificación de compuestos cristalinos y amorfos es la aplicación de la técnica Raman, incluyendo un análisis puntual o incluso micro-mapeos, para la complementación de los análisis realizados en el presente trabajo de investigación.

## REFERENCIAS

- Aguilar, V., Ruvalcaba-Sil, J. L., & Bucio, L. (2019). Characterization and setting protocol for a simultaneous X-ray Diffraction - X – ray Fluorescence system (XRD/XRF) for in situ analysis. *Eur, Phys. J. Plus*, 134, 286.
- Aguilar-Aguilar, M., & Porras-Múzquiz, H. (2009). Los fósiles del Museo de Múzquiz A. C. y su resguardo patrimonial por el Instituto Nacional de Antropología e Historia: *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 61(2), 147-153.
- Allison, P. A., & Briggs D. E. G. (1993). Exceptional fossil record: distribution of soft tissue preservation through the Phanerozoic. *Geology*, 21, 527-530.
- Allison, P. A., & Briggs D. E. G. (1991). Taphonomy of nonmineralized tissues. In: Allison, P. A., & Briggs D. E. G. *Taphonomy: releasing the Data locked in the fossil record*, 26-58.
- Bastin, E. S. (1939). Contributions to knowledge of the lead and zinc deposits of the Mississippi Valley region. *Geological Society of America Special Paper*, 24, 156.
- Behrensmeyer, A. K., Kidwell, S. M., & Gastaldo, R. A. (2000). Taphonomy and paleobiology. *Paleobiology*, 26 (4), 103–147.
- Best, M. M. R., & Kidwell, S. M. (2000). Bivalve taphonomy in tropical mixed siliciclastic-carbonate settings. II. Effect of bivalve life habits and shell types. *Paleobiology*, 26(1), 103–115.
- Boggs, S. (2009). *Petrology of Sedimentary Rocks*. 2nd Edition, Cambridge University Press, New York, 311-555.
- Bottjer, D. J., Etter, W., Hagadorn, J. W., & Tang, C. M. (2002). *Exceptional Fossil Preservation: A unique view on the evolution of marine life*, Columbia University Press, New York, 1-10.

- Bouchet, P., Rocroi, J. P., Hausdorf, B., Kaim, A., Kano, Y., Nützel, A., Parkhaev, P., Schrödl, M., & Strong, E. E. (2017). Revised Classification, Nomenclator and Typification of Gastropod and Monoplacophoran Families. *Malacologia*, 61, (1–2), 1–526.
- Bouchet, P., & Rocroi, J. P. (2005). Classification and Nomenclator of Gastropod Families. *Malacologia*, 47, 1–397.
- Brett, C. E., & Baird, G. C. (1986). Comparative Taphonomy: A Key to Paleoenvironmental Interpretation Based on Fossil Preservation. *PALAIOS*, 1(3), 207-227.
- Brocks, J. J., & Summons, R. E. (2003). Sedimentary Hydrocarbons, Biomarkers for Early Life. In: Holland, H. D., & Turekian, K. K. *Treatise on Geochemistry*. Elsevier Pergamon. Oxford, 63-115
- Bruckschen, P., Bruhn, F., Meijer, J., Stephan, A., & Veizer, J. (1995). Diagenetic alteration of calcitic fossil shells: Proton microprobe (PIXE) as a trace element tool. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 104(1-4), 427–431.
- Campbell, J. L., Boyd, N.I., Grassi, N., Bonnick, P., & Maxwell, J. A. (2010). The Guelph PIXE software package IV. *Nucl. Instr. and Meth. B*, 268, 3356.
- Clarkson, E. N. K. (1998). *Invertebrate Palaeontology and Evolution*, Oxford: Blackwell Science, (4), 134-176.
- Cristini, P. A., Tietze, E., De Francesco, C. G., & Martínez, D. E. (2017). Water geochemistry of shallow lakes from the southeastern Pampa plain, Argentina and their implications on mollusk shells preservation. *Science of The Total Environment*, 603-604(1), 155–166.
- Echanove-Echanove, O. (1986). Geología Petrolera de la Cuenca de Burgos (Parte I), Consideraciones Geológico Petroleras: *Boletín de la Asociación Mexicana de Geólogos Petroleros*, 38(1), 3-39.

- Fraser, D. G. (1995). The nuclear microprobe-PIXE, PIGE, RBS, NRDA and ERDA. In: Potts, P.J., Bowles J.F.W., Reed S. J. & Cave, M. R. *Microprobe Techniques in the Earth Sciences*: Chapman & Hall, London, 141-160
- Fürsich, F. T., & Pan, Y. (2015). Diagenesis of bivalves from Jurassic and Lower Cretaceous lacustrine deposits of northeastern China. *Geological Magazine*, 153(1), 17–37.
- Fürsich, F.T., & Oschman, W. (1993). Shell beds as tools in basin analysis: the Jurassic of Kachchh, western India. *Journal of the Geological Society of London* 150, 169–185.
- Gebhardt, H. (2001). Inoceramids, Didymotis and ammonites from the Nkalagu Formation type locality (late Turonian to Coniacian, southern Nigeria): biostratigraphy and palaeoecologic implications. *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie, Monatshefte*. 2001 (4), 193–212.
- González-Partida, E., Carrillo-Chávez, A., Grimmer, J. O. W., Pironon, J., Mutterer, J., & Levresse, G. (2003). Fluorite deposits at Encantada-Buenavista, México: products of Mississippi Valley type processes; *Ore Geology Reviews*, 23, 107-124.
- Goodwin, M. B., Grant, P. G., Bench, G., & Holroyd, P. A. (2007). Elemental composition and diagenetic alteration of dinosaur bone: Distinguishing micron-scale spatial and compositional heterogeneity using PIXE. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 253(3-4), 458–476.
- Harper, E. M., Taylor, J. D., & Crame, J. A. (2001). The Evolutionary Biology of the Bivalvia. *Geological Magazine*, 140(3), 364-374.
- Harper, E. M. (2000). Are calcitic layers an effective adaptation against shell dissolution in the Bivalvia? *The Zoological Society of London*. 251(2), 179–186.
- Hill, R. T. (1901). *Geography and Geology of the Black and Grand Prairies, Texas with Detailed descriptions of the Cretaceous Formations and Special Reference to Artesian Waters*, in *Twenty – First Annual Report of the United States Geological Survey to the Secretary of the Interior*, 424-460.

- Housh, T.B. (2007). *Bedrock Geology of Round Rock and Surrounding Areas, Williamson and Travis Counties, Texas: Round Rock, Texas*, doctoral thesis. 65.
- Humphrey, W. E., & Diaz, T. (2003). *Jurassic and Lower Cretaceous Stratigraphic and Tectonics of Northeast Mexico: Bureau of Economic Geology, Report of Investigations*. 267(1), 140-152.
- Johansson S. A. E., Campbell J. L., & Malmqvist K. G. (1995). *Particle-Induced X-ray Emission Spectrometry (PIXE). Chemical Analysis: Series of monograph on analytical chemistry and its applications*, vol 133, J.D. Widefrodner series ed., John Wiley & Sons, New York, 1-14.
- Johnson, R. G. (1960). Models and methods for analysis of the mode of formation of fossil assemblages. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 71, 1073-1086.
- Kidwell, S. M. (2007). Major Biases in the Fossil Record. In: Briggs D. E. G., Crowther P. R. (Eds.), *Paleobiology II*. Oxford: Blackwell Sci, 297–303.
- Kidwell, S. M. (2005). Shell Composition Has No Net Impact on Large-Scale Evolutionary Patterns in Mollusks. *Science*, 307(5711), 914–917.
- Kidwell, S. M., & Bosence, D. W. J. (1991). Taphonomy and time-averaging of marine shelly faunas. In: Allison, P. A., & Briggs, D. E. (Eds.), *Taphonomy: Releasing the Data Locked in the Fossil Record*. Plenum Press, New York, 115–209.
- Klinger, H. C., & Kennedy, W. J. (1980). Upper Cretaceous ammonites and inoceramids from the off-shore Alphard Group of South Africa. *South African Museum*. 82 (7), 293–320.
- Korbel, P., & Novák, M. (1999). *The complete Encyclopedia of Minerals: Description of Over 600 Minerals from Around the World*. Chartwell Books, 114-132.
- Lawrence, D. R. (1979). Taphonomy. Biostratinomy. Diagenesis of Fossils-Fossildiagenese. In: Fairbridge, R. W., & Jablonski, D. (Eds.), *The encyclopedia of Paleontology: (Hutchinson & Ross) Stroudsburg*, 245-247, 793-799.

- Leach, D. L. & Sangster, D. (1993). Mississippi Valley-Type Lead-Zinc Deposits. In: Kirkham, R.V., Sinclair, W. D., Thorpe, R. I. & Duke, J. M. (Eds.), Mineral Deposit Modeling: Geological Association of Canada Special Paper, 40, 289-314
- Marton, G., & Buffler, R. T. (1993). The southeastern Gulf of Mexico in the framework of the opening of the Gulf of Mexico Basin. In: Pindell, J. L., & Perkins, B. F. (Eds.), Mesozoic and Early Cenozoic development of the Gulf of Mexico and Caribbean region, a context for hydrocarbon exploration: Gulf Coast Section, Society for Sedimentary Geology (SEPM); 12Th Annual Research Conference Proceedings, 51-67.
- Meldahl, K. H., Flessa, K. W., & Cutler, A. H. (1997). Time - averaging and postmortem skeletal survival in benthic fossil assemblages: quantitative comparisons amongst Holocene environments. *Paleobiology*, 23, 207-229.
- Ohle, E. L. (1959). Some considerations on determining the origin of ore deposits of Mississippi Valley-type: *Economic Geology*, 54, 769-789.
- Olsson, A. A. (1956). Studies on the genus *Olivella*. *Proceedings of the Academy of Natural Science of Philadelphia*, 108, 155-225
- Padilla-Sánchez, R. J. (1982b). Geologic evolution of the Sierra Madre Oriental Between Linares, Concepción del Oro, Saltillo, and Monterrey, Mexico: Ph.D. Dissertation, University of Texas at Austin, 116-127.
- Peterson P. J., Summons R. E., & Donnoghue, P. J. (2007). Molecular Palaeobiology: *Palaeontology*, 50(4), 775–809.
- Richardson, C. K., & Pinckney, D. M. (1984). The chemical and thermal evolution of the fluids in the Cave-in-Rock Fluorspar district, Illinois: mineralogy, paragenesis, and fluid inclusions; *Economic Geology* 79, 1833-1856.
- Richardson C. K., & Holland, H. D. (1979). The solubility of fluorite in hydrothermal solutions, an experimental study: *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, 1313-1325.
- Riquelme, F., Alvarado-Ortega J., Ruvalcaba-Sil, J. L., Aguilar-Franco, M., & Porrás-Múzquiz, H. (2013). Chemical fingerprints and microbial biomineralization of fish

- muscle tissue from the Late Cretaceous Múzquiz Lagerstätte, Mexico: *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 39(2), 417-435.
- Riquelme, F., Ruvalcaba-Sil, J. L., & Alvarado-Ortega, J. (2009). Paleometría: Uso de técnicas de haces de iones en el análisis de indicadores biogeoquímicos involucrados en la preservación fósil: XII Congreso Nacional de Paleontología, Centro de Geociencias, Campus UNAM-Juriquilla, Queretaro, 25–27 de febrero del 2009. Libro de Resúmenes, 21.
- Ruvalcaba-Sil, J. L., Manzanilla, L., Melgar, E. & Lozano-Santa Cruz, R. (2008). PIXE and ionoluminescence for Mesoamerican jadeite characterization. *X-Ray Spectrom*, 37, 96-99.
- Ruvalcaba-Sil, J. L. (2002). PIXE, RBS y PIGE: Técnicas de origen nuclear aplicadas a la arqueozología. In: Arroyo-Cabrales, J. E., & Corona M. Relaciones hombre-fauna: una zona interdisciplinaria de estudio: CONACULTA, INAH. México, 129–151.
- Ruvalcaba-Sil, J. L., & Demortier, G. (1997). Scanning RBS-PIXE study of ancient artifacts from South America using a microbeam. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 130(1-4), 297–302.
- Sangster, D. F. (1983). Mississippi Valley-Type deposits: a geological mélange. In: Kisvaransayi, G., Grant, S. K., Pratt, W. P., & Koenig, J. W. International Conference on Mississippi Valley-Type Lead-Zinc Deposits, Proceedings Volume: Rolla, Missouri, EUA, University of Missouri-Rolla, 7-19.
- Schopf T. J. M. (1978). Fossilization potential of an intertidal fauna: Friday Harbor, Washington. *Paleobiology*, 4: 261–270.
- Servicio Geológico Mexicano (2005). Carta Geológico-Minera Sierra La Encantada, H13-D68, escala 1 : 50,000: Pachuca, Hidalgo, México, 47.
- Strong, E. E., Gargominy, O., Ponder, W. F., & Bouchet, P. (2008). Global diversity of gastropods (Gastropoda; Mollusca) in freshwater. *Hydrobiologia*, 595(1), 149–166.



- Tritlla, J., Levresse, G., Corona-Esquivel, R., Banks, D., Lamadrid, H., & Bourdet, R. (2006). Depósitos de Pb-Zn-Ba-F-(Cu-Sr) epigenéticos estratoligados en series sedimentarias en relación con salmueras de cuenca: depósitos del tipo "Mississippi Valley" (MVT) y similares; *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, Tomo LVIII, 1: 103-139.
- Tritlla J., Levresse, G., González-Partida, E. Corona-Esquivel, R., & Martínez-Ramos, C. (2005). Metalogenia y geoquímica de los fluidos asociados a los depósitos de tipo MVT (Mississippi Valley-Type deposit) en el centro y norte de México. AIMMGM XXVI Convención internacional de minería, Veracruz, Ver, 12-15, 113-118.
- Tsuji, K., Jasna I., & Grieken, R. (2004). *X-ray Spectrometry: Recent Technological Advances*, John Wiley and Sons, NY, 57-89.
- Wilson, J. L., & Ward, W. C. (1993). Early Cretaceous carbonate platforms of northeastern and east-central Mexico. In: Simo, J. A. T. (eds.), *Cretaceous Carbonate platforms: AAPG Memoir 56*, 35-50.
- Wilson, J. L. (1990). Basement structural controls on Mesozoic carbonate facies in northeastern Mexico: A review. In: Tucker, M. (eds). *Carbonate platforms, facies, sequences, and evolution: International Association of Sedimentologists Special Publication no. 9*, 235-255.
- Witke, K., Götze, J., Röber, R., Dietrich, D., & Marx, G. (2004). Raman and cathodoluminescence spectroscopic investigation on Permian fossil wood from Chemnitz—a contribution to the study of the permineralization process. *Spectrochem. Acta Part A*. 60, 2903–2913.