

Calibración de los paleotermómetros de Sr/Ca y Mg/Ca en el coral *Porites* sp. de Isla San Benedicto, Archipiélago Revillagigedo, México

Calibration of Sr/Ca and Mg/Ca paleothermometers in coral *Porites* sp. from San Benedicto Island, Revillagigedo Archipelago, Mexico

J.A. Villaescusa
J.D. Carriquiry*

Instituto de Investigaciones Oceanológicas
Universidad Autónoma de Baja California
Apartado postal 453
Ensenada, CP 22800, Baja California, México
* E-mail: jose_carriquiry@uabc.mx

Recibido en enero de 2004; aceptado en junio de 2004

Resumen

Comprender mejor el sistema climático global depende de nuestra capacidad de extender los limitados registros instrumentales de la temperatura oceánica superficial (TOS) de regiones tropicales. Las razones elementales Sr/Ca y Mg/Ca contenidas en las bandas de crecimiento del coral han demostrado ser una herramienta muy precisa para reconstruir la variabilidad de la TOS. En este estudio presentamos la calibración obtenida a partir de la medición geoquímica estacional entre las razones molares Sr/Ca y Mg/Ca en el esqueleto de coral del género *Porites* de Isla San Benedicto, Archipiélago Revillagigedo, y la TOS. Las razones geoquímicas medidas (precisión $\pm 0.2\%$, 2σ) mostraron una alta covariación estacional estrechamente relacionada con la TOS de la región. La ecuación de calibración calculada para la relación Sr/Ca-TOS ($n = 52$) fue $\text{Sr/Ca (mmol mol}^{-1}) = 10.467 (\pm 0.067) - 0.0524 (\pm 0.003) \times \text{TOS}$ ($r^2 = 0.894$) y para la relación Mg/Ca-TOS fue $\text{Mg/Ca (mmol mol}^{-1}) = 1.550 (\pm 0.095) + 0.0956 (\pm 0.0043) \times \text{TOS}$ ($r^2 = 0.906$). Comparando las series de tiempo de la TOS reconstruida a partir de las razones Sr/Ca y Mg/Ca con la TOS media de una malla espacial de $2^\circ \times 2^\circ$ (longitud \times latitud) que incluye Isla San Benedicto, encontramos una alta concordancia entre ambas, lo que demuestra la robustez del procedimiento. Un inconveniente del método es que no existe una calibración única para las relaciones Sr/Ca-TOS y Mg/Ca-TOS y las diferentes calibraciones publicadas generan una discrepancia hasta de 8°C en la temperatura calculada, independientemente de que la sensibilidad térmica (i.e. pendiente de la ecuación de paleotemperatura) de los corales sea muy similar. Por lo tanto, concluimos que los paleotermómetros de Sr/Ca y Mg/Ca son altamente confiables en esta región del Pacífico, siempre y cuando exista una ecuación específica para la zona de estudio en cuestión.

Palabras clave: Sr/Ca, Mg/Ca, esqueletos de coral, *Porites*, temperatura superficial del mar.

Abstract

A better understanding of the global climate system depends on our ability to expand the limited instrumental records of sea surface temperature (SST) of tropical regions. The Sr/Ca and Mg/Ca ratios contained in the growth bands of corals have proved to be an accurate tool to reconstruct SST variability. In this study we show the calibration obtained from the seasonal geochemical measurement of the Sr/Ca and Mg/Ca molar ratios in the skeleton of coral of the genus *Porites* from San Benedicto Island, in the Revillagigedo Archipelago, and SST. The geochemical ratios measured (precision $\pm 0.2\%$, 2σ) showed a high seasonal covariation closely related to the region's SST. The calibration equation calculated for the Sr/Ca–SST relation ($n = 52$) was $\text{Sr/Ca (mmol mol}^{-1}) = 10.467 (\pm 0.067) - 0.0524 (\pm 0.003) \times \text{SST}$ ($r^2 = 0.894$), and for the Mg/Ca–SST relation it was $\text{Mg/Ca (mmol mol}^{-1}) = 1.550 (\pm 0.095) + 0.0956 (\pm 0.0043) \times \text{SST}$ ($r^2 = 0.906$). When comparing the SST time series reconstructed from the Sr/Ca and Mg/Ca ratios with the mean SST of a spatial grid of $2^\circ \times 2^\circ$ (longitude \times latitude) that comprises San Benedicto Island, we found a high concordance between both temperatures, showing the robustness of the procedure. A drawback of this method is that no unique calibration exists for the Sr/Ca–SST and Mg/Ca–SST relations, and the different calibrations published generate discrepancies of up to 8°C in the calculated temperature, regardless of whether the thermal sensitivity (i.e., the slope of the paleotemperature equation) of corals is similar. We therefore concluded that the Sr/Ca and Mg/Ca paleothermometers are highly reliable in this region of the Pacific Ocean, provided that a specific equation exists for the area under study.

Key words: Sr/Ca, Mg/Ca, coral skeletons, *Porites*, sea surface temperature.

Introducción

La variabilidad de la temperatura oceánica superficial (TOS) en los trópicos es un factor clave en el intercambio de energía en el sistema océano-atmósfera y, consecuentemente, controla gran parte de la variabilidad climática global. La mejor comprensión del sistema climático depende de los registros instrumentales que, en regiones tropicales, son extremadamente limitados en espacio y tiempo, lo que dificulta la posibilidad de concluir sobre las tendencias climáticas a largo plazo (Mann *et al.*, 1995; Evans *et al.*, 2000). A falta de datos instrumentales, las señales climáticas preservadas en las bandas de crecimiento del esqueleto de corales masivos ofrecen una perspectiva a largo plazo que permite comprender los cambios de la TOS en diferentes escalas de tiempo, los cambios en el ciclo hidrológico y la frecuencia de los fenómenos meteorológicos conocidos como El Niño/Oscilación del Sur (ENSO). Además, los corales presentan importantes ventajas ya que son de las pocas herramientas que permiten hacer reconstrucciones paleoclimáticas empleando múltiples variables (o trazadores) geoquímicas de manera simultánea (Gagan *et al.*, 2000; Quinn and Sampson, 2002).

En años recientes se ha empleado una variedad de trazadores (e.g. $\delta^{18}\text{O}$, Sr/Ca, Mg/Ca, U/Ca) para reconstruir la variabilidad de la TOS de regiones tropicales-subtropicales (Weber y Woodhead, 1972; Smith *et al.*, 1979; Min *et al.*, 1995; Mitsuguchi *et al.*, 1996). Actualmente, las mediciones precisas de las razones Sr/Ca y Mg/Ca en la aragonita coralina, son dos de las aproximaciones más utilizadas en la reconstrucción de la TOS en estas regiones (Marshall y McCulloch, 2002; Mitsuguchi *et al.*, 2003). El uso del paleotermómetro de Sr/Ca fue propuesto originalmente por Smith *et al.* (1979), quienes demostraron que la razón Sr/Ca en el coral variaba linealmente con la temperatura del agua de mar a la que los corales crecen. Este primer intento, aunque limitado por baja precisión metodológica, fue ampliamente confirmado en diferentes estudios posteriores que mostraron la posibilidad de reconstruir la temperatura con una precisión mayor a $\pm 0.5^\circ\text{C}$ a partir del Sr/Ca coralino (Beck *et al.*, 1992; de Villiers *et al.*, 1994; Shen *et al.*, 1996; Marshall y McCulloch, 2002).

En contraste el de Sr/Ca, el paleotermómetro de Mg/Ca coralino es de uso más reciente. Oomori *et al.* (1982) y posteriormente de Hart y Cohen (1996) encontraron que las razones Mg/Ca y Sr/Ca en el esqueleto del coral presentaban un patrón de variación sincrónica, tipo estacional, aunque no establecieron ninguna relación funcional con la temperatura. Basados en estos antecedentes, Mitsuguchi *et al.* (1996) usando mediciones en un espectrómetro de emisión atómica de plasma acoplada por inducción (ICP-AES), establecieron las bases del paleotermómetro de Mg/Ca en la aragonita coralina al demostrar una relación lineal con la temperatura que permitía reconstruir la TOS con una precisión de $\pm 0.5^\circ\text{C}$ (2σ). Esta precisión era similar a la obtenida con la reconstrucción de la TOS a partir de la razón Sr/Ca medida con el espectrómetro de masas con plasma acoplada por inducción (ICP-MS). Después

Introduction

Variability of sea surface temperature (SST) in the tropics is a key factor in the air-sea energy exchange and thus controls a large part of the global climatic variability. A better understanding of the climate system depends on instrumental records, which in tropical regions are very limited in space in time, hindering the possibility of establishing long-term climate changes (Mann *et al.*, 1995; Evans *et al.*, 2000). For lack of instrumental data, climate signals preserved in the growth bands of massive coral skeletons offer a long-term perspective to help understand changes in SST at different time scales, changes in the hydrological cycle and the frequency of El Niño/Southern Oscillation (ENSO) events. Moreover, corals are one of the few tools that allow the development of paleoclimatic reconstructions using multiple geochemical variables (or tracers) simultaneously (Gagan *et al.*, 2000; Quinn and Sampson, 2002).

In recent years, several tracers (e.g., $\delta^{18}\text{O}$, Sr/Ca, Mg/Ca, U/Ca) have been used to reconstruct SST variability in tropical-subtropical regions (Weber and Woodhead, 1972; Smith *et al.*, 1979; Min *et al.*, 1995; Mitsuguchi *et al.*, 1996). At present, Sr/Ca and Mg/Ca ratios in coralline aragonite are commonly used as proxies in the reconstruction of SST in these regions (Marshall and McCulloch, 2002; Mitsuguchi *et al.*, 2003). The use of Sr/Ca paleothermometry was originally proposed by Smith *et al.* (1979), who showed that the Sr/Ca ratio in corals varied linearly with the temperature of the seawater in which corals grow. This first attempt, though limited by the poor methodological quality, was widely confirmed in subsequent studies that revealed the possibility of reconstructing temperature with more than $\pm 0.5^\circ\text{C}$ precision, based on coral Sr/Ca (Beck *et al.*, 1992; de Villiers *et al.*, 1994; Shen *et al.*, 1996; Marshall and McCulloch, 2002).

In contrast to Sr/Ca, the coral Mg/Ca paleothermometer is of recent use. Oomori *et al.* (1982), followed by Hart and Cohen (1996), found that the Mg/Ca and Sr/Ca ratios in coral skeleton presented seasonal synchronous variation, though they did not establish a functional relation with temperature. Based on this information, Mitsuguchi *et al.* (1996) used measurements from an inductively coupled plasma atomic emission spectrometer (ICP-AES) to establish the bases of the Mg/Ca paleothermometer in coralline aragonite by showing a linear relation with temperature. This allowed the reconstruction of SST with a precision of $\pm 0.5^\circ\text{C}$ (2σ), similar to that obtained for SST reconstruction based on the Sr/Ca ratio determined with the inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS). Since then, several authors have shown the robustness of the coral Mg/Ca paleothermometer as a tool for SST reconstruction (e.g., Sinclair *et al.*, 1998; Fallon *et al.*, 1999; Wei *et al.*, 2000).

Despite the generalized use in recent years of coral Sr/Ca and Mg/Ca paleothermometers as the main tool in the reconstruction of SST in tropical regions, the procedure has been queried. The calibrations obtained for the Sr/Ca and Mg/Ca

de este estudio varios autores han demostrado la robustez del paleotermómetro de Mg/Ca coralino como una herramienta para la reconstrucción de la TOS (e.g. Sinclair *et al.*, 1998; Fallon *et al.*, 1999; Wei *et al.*, 2000).

A pesar de que en años recientes se ha generalizado el uso de los paleotermómetros coralinos de Sr/Ca y Mg/Ca como la principal herramienta de reconstrucción de la TOS en regiones tropicales, el procedimiento ha recibido algunos cuestionamientos. Las calibraciones generadas entre las razones molares Sr/Ca y Mg/Ca y la TOS local han mostrado que no existe una calibración general aplicable a todas las localidades, aún cuando se trate del mismo género de coral (e.g. Mitsuguchi *et al.*, 1997; Marshall y McCulloch, 2002). Además de la temperatura, se ha sugerido que la diferencia en las calibraciones obtenidas puede ser consecuencia principalmente de la variación de la razón Metal/Ca en el agua de mar, por el efecto biológico que incluye diferencias interespecíficas en el metabolismo, diferencias en las tasas de calcificación y la respuesta de los corales a factores ecológicos propios de cada localidad (e.g. de Villiers *et al.*, 1994, 1995; Fallon *et al.*, 2003; Meibom *et al.*, 2003; Mitsuguchi *et al.*, 2003).

Separar los diferentes factores involucrados en la incorporación de Sr y Mg en el esqueleto de coral ha resultado difícil. Por ejemplo, algunos estudios enfocados a comprender la magnitud del efecto de la tasa de calcificación han mostrado resultados contrastantes. Por un lado, se han encontrado diferencias hasta de 2°C en la temperatura reconstruida a partir de Sr/Ca en la misma colonia de coral muestreada en dos transectos de diferente tasa de crecimiento, lo que cuestiona la confiabilidad del paleotermómetro (de Villiers *et al.*, 1994, 1995). Aunque este efecto parece ser significativo con el paleotermómetro del $\delta^{18}\text{O}$ coralino (Felis *et al.*, 2003), otros estudios no han encontrado evidencias de que la tasa de crecimiento ni la de calcificación afecten las razones Sr/Ca y Mg/Ca (Shen *et al.*, 1996; Alibert y McCulloch, 1997; Mitsuguchi *et al.*, 2003).

Independientemente de que estos factores afectan el equilibrio en la incorporación de estos elementos en el esqueleto del coral, la confiabilidad de los paleotermómetros de Sr/Ca y Mg/Ca se fundamenta en que este desequilibrio es constante, al menos a nivel de género (e.g. Marshall y McCulloch, 2002; Mitsuguchi *et al.*, 2003). Con esta base, la paleotermometría basada en las razones Sr/Ca y Mg/Ca en corales es una de las principales herramientas de reconstrucción paleoclimática empleada en la actualidad, no sólo en corales actuales, sino también en corales fósiles (Gagan *et al.*, 1998, 2000; McCulloch *et al.*, 1999; Wei *et al.*, 2000; Schrag y Linsley, 2002).

El propósito de este estudio es evaluar la confiabilidad de los registros geoquímicos coralinos de Sr/Ca y Mg/Ca como trazadores de la TOS en corales recolectados en Isla San Benedicto, Archipiélago Revillagigedo. Esta isla se localiza en la zona de transición tropical-subtropical del Pacífico nororiental, en una ruta posible de transporte meridional de las señales climáticas generadas por los eventos interanuales (El Niño/Oscilación Sur o ENOS) e interdecadales (Oscilación Decadal

molar ratios and local SST have shown that a general calibration for all localities does not exist, even when dealing with the same coral genus (e.g., Mitsuguchi *et al.*, 1997; Marshall and McCulloch, 2002). In addition to temperature, the difference in the calibrations obtained may be due to the variation of the metal/Ca ratio in seawater, as a result of the biological effect that includes interspecific differences in metabolism, differences in calcification rates and the response of corals to the particular ecological factors of each site (e.g., de Villiers *et al.*, 1994, 1995; Fallon *et al.*, 2003; Meibom *et al.*, 2003; Mitsuguchi *et al.*, 2003).

Separating the different factors involved in the incorporation of Sr and Mg into coral skeleton has proved difficult. For example, studies aiming to understand the extent of the effect of the calcification rate have revealed contrasting results. Differences of up to 2°C have been obtained in temperature reconstructed from Sr/Ca, which questions the reliability of the paleothermometer (de Villiers *et al.*, 1994, 1995). This effect seems to be significant with the coral $\delta^{18}\text{O}$ paleothermometer (Felis *et al.*, 2003), but other studies have not found evidence of either the growth or calcification rates affecting the Sr/Ca and Mg/Ca ratios (Shen *et al.*, 1996; Alibert and McCulloch, 1997; Mitsuguchi *et al.*, 2003).

Despite these factors affecting the equilibrium in the incorporation of these elements into coral skeleton, the basis of the reliability of the Sr/Ca and Mg/Ca paleothermometers is that this disequilibrium is constant, at least at genus level (e.g., Marshall and McCulloch, 2002; Mitsuguchi *et al.*, 2003). Hence, paleothermometry based on the Sr/Ca and Mg/Ca ratios in corals is one of the main tools currently used for paleoclimatic reconstruction, in both live and fossil corals (Gagan *et al.*, 1998, 2000; McCulloch *et al.*, 1999; Wei *et al.*, 2000; Schrag and Linsley, 2002).

This study aims to evaluate the reliability of coral Sr/Ca and Mg/Ca geochemical records as tracers of SST in corals collected from San Benedicto Island, in the Revillagigedo Archipelago. This island is located in the tropical-subtropical transition zone of the northeastern Pacific and in a possible meridional transport route of climate signals generated by interannual (ENSO) and interdecadal (Pacific Decadal Oscillation) events. Despite its importance, knowledge of past SST behaviour is limited. In addition to calibration, SST reconstructed from geochemical data from corals is validated against temperature fields obtained from the Comprehensive Ocean-Atmosphere Data Set (COADS), which covers a wide spatio-temporal scale.

Study area

San Benedicto Island (19°19' N, 110°49' W) is a volcanic island that forms part of the Revillagigedo Archipelago (fig. 1). It is located in a transition zone separating the subtropical and equatorial provinces in the North Pacific (Roden, 1971). Subarctic water from the California Current and high-salinity water from the Gulf of California flows from the north of this

del Pacífico u ODP). No obstante su importancia, el conocimiento sobre el comportamiento de la TOS en el pasado es muy limitado. Adicional a la calibración, la TOS reconstruida a partir de los datos geoquímicos en corales es validada contra campos de temperatura obtenida de la base de COADS (Comprehensive Ocean-Atmosphere Data Set), que cubre una amplia escala espacio-temporal.

Área de estudio

Isla San Benedicto (19°19' N y 110°49' W) es una isla volcánica que forma parte del Archipiélago Revillagigedo (fig. 1). Se localiza en la zona de transición que separa la provincia subtropical de la ecuatorial, en el Pacífico Norte (Roden, 1971). En esta región confluyen, del norte, el agua tipo subártico de la Corriente de California (CC) y el agua de alta salinidad del Golfo de California, con el flujo estacional de la Corriente Costera de Costa Rica (CCCR) proveniente del sur que transporta aguas de baja salinidad a lo largo de la Costa de Centroamérica y el sur de México. Esta confluencia finalmente forma la Corriente Norecuatorial (Wyrтки, 1967; Badan-Dangon, 1998). La frontera de confluencia de estas masas de agua no es geográficamente fija durante el año y la variación meridional está definida por los cambios estacionales de la isoterma de los 25°C (Roden, 1971), por lo que el Archipiélago Revillagigedo está expuesto a importantes variaciones estacionales.

Además de la variabilidad oceanográfica estacional descrita, se considera que los eventos ENSO constituyen la principal fuente de variabilidad interanual en la región del Pacífico oriental tropical (Badan-Dangon, 1998; Trasviña *et al.*, 1999), incluyendo la Corriente de California (Parés-Sierra y O'Brien, 1989) y el Golfo de California (Baumgartner y Christensen, 1985). La señal de El Niño generada en el Pacífico occidental viaja de oeste a este a través de ondas Kelvin ecuatoriales que, al llegar a las costas de Sudamérica, se propagan meridionalmente a través de ondas costeras de Kelvin y ondas de Rossby que viajan lentamente hacia el oeste (Kessler, 1990; Lee y Chelton, 1998). La trayectoria descrita parece ser el modo dominante de transporte de la señal de El Niño hacia el Pacífico tropical mexicano (Trasviña *et al.*, 1999).

Materiales y métodos

Para este estudio se empleó un núcleo de coral *Porites* sp. colectado en junio de 1998 en Isla San Benedicto (núcleo SBII-10) (fig. 1). De acuerdo con el análisis radiográfico, el crecimiento promedio de este coral fue de ~8 mm año⁻¹ y para este trabajo sólo consideramos los últimos 50 años de crecimiento. Se obtuvo una muestra cada 2 mm, siguiendo el eje de máximo crecimiento, que es una frecuencia suficiente para detectar la variabilidad estacional y proveer un registro climático confiable (Quinn *et al.*, 1996; Crowley *et al.*, 1999).

El polvo aragonítico fue procesado de acuerdo a la técnica de limpieza diseñada para el análisis de elementos traza (Shen

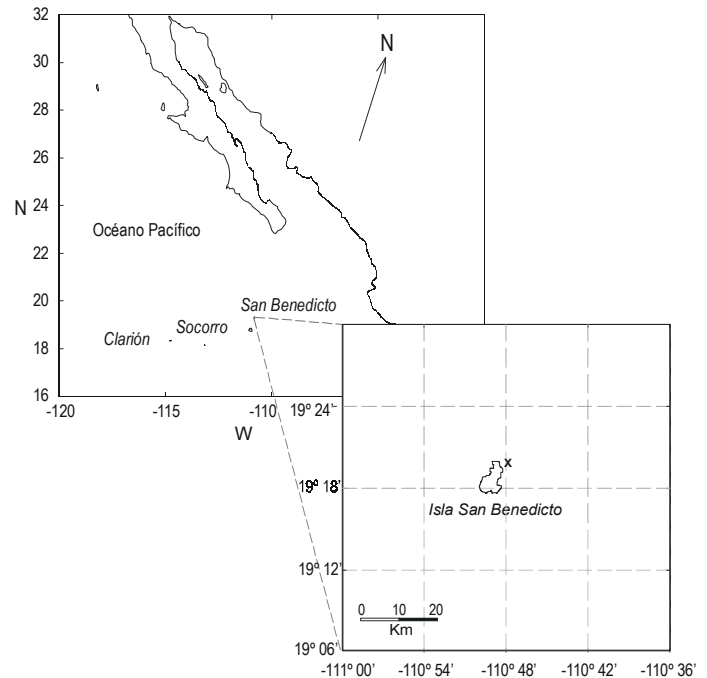


Figura 1. Pacífico tropical mexicano y localización de Isla San Benedicto en el Archipiélago Revillagigedo. Se indica la posición aproximada de colecta del coral.

Figure 1. Tropical Mexican Pacific and location of San Benedicto Island in the Revillagigedo Archipelago (Mexico). The approximate location of where the coral was collected is indicated.

region, and the Costa Rican Coastal Current flows from the south, transporting low-salinity water along the coasts of Central America and southern Mexico. The confluence of these waters forms the Northequatorial Current (Wyrтки, 1967; Badan-Dangon, 1998). The point of confluence of these water masses is not geographically set during the year and the meridional variation is defined by seasonal changes of the 25°C isotherm (Roden, 1971); hence, the Revillagigedo Archipelago is exposed to significant seasonal variations.

In addition to this oceanographic seasonal variability, ENSO events constitute the main source of interannual variability in the tropical eastern Pacific region (Badan-Dangon, 1998; Trasviña *et al.*, 1999), including the California Current (Parés-Sierra and O'Brien, 1989) and the Gulf of California (Baumgartner and Christensen, 1985). The El Niño signal generated in the western Pacific travels from west to east across equatorial Kelvin waves that, on reaching the coasts of South America, are propagated southwards across Rossby and coastal Kelvin waves that travel slowly westwards (Kessler, 1990; Lee and Chelton, 1998). This trajectory seems to be the principal form of transporting the El Niño signal towards the tropical Mexican Pacific (Trasviña *et al.*, 1999).

Materials and methods

A nucleus of coral *Porites* sp. collected in June 1998 from San Benedicto Island (nucleus SBII-10) was used in this study

y Boyle, 1988; Linn *et al.*, 1990). Previo al paso de coprecipitación se tomó una submuestra de 100 μL y se aforó a 3 mL con HNO_3 2.0M. La cuantificación de Sr, Mg y Ca se realizó de manera simultánea en un espectrómetro de emisión atómica de plasma acoplada por inducción (ICP-AES) marca Thermo Jarrell Ash, modelo Iris AP. Las soluciones de calibración (SPEX®) se prepararon con razones de concentración Sr/Ca y Mg/Ca similares a las esperadas en las soluciones de coral. El análisis se realizó siguiendo el protocolo de corrección continua propuesto por Schrag (1999). La precisión externa obtenida a partir de un estándar de coral preparado en el laboratorio fue de $\pm 0.14\%$ (2σ) para Sr/Ca y de $\pm 0.18\%$ (2σ) para Mg/Ca.

Debido a la falta de datos instrumentales de TOS en Isla San Benedicto, para calibrar la respuesta entre las razones Sr/Ca y Mg/Ca, y la temperatura, se emplearon datos de temperatura derivados del satélite A Very High Resolution Radiometer (AVHRR), disponibles desde 1985 a la fecha (Vázquez *et al.*, 1998). Los valores de TOS del AVHRR (con resolución espacial de 9 km) fueron seleccionados debido a que probablemente representan de manera más fidedigna las condiciones *in situ* de donde crecen los corales. Los datos estacionales de la TOS empleados en la calibración fueron calculados a partir de valores mensuales de temperatura, promediando cuadrantes centrados alrededor de la isla (fig. 1). Para ajustar la cronología, se ajustaron los valores extremos de las razones Sr/Ca y Mg/Ca en fase con los valores extremos de la TOS considerando una tasa de crecimiento anual constante, y posteriormente fueron remuestreados a una resolución estacional empleando el programa Analyseries (Paillard *et al.*, 1996).

La temperatura reconstruida a partir de Sr/Ca y Mg/Ca fue validada al ser comparada con una base de datos independiente (Crowley *et al.*, 1999). La TOS estacional empleada en la comparación fue generada a partir de la TOS mensual media de un cuadrante de $2^\circ \times 2^\circ$ grados ($110\text{--}112^\circ\text{W}$, $18\text{--}20^\circ\text{N}$), de la base de datos de COADS (resolución de $2^\circ \times 2^\circ$ grados, disponible de manera discontinua de 1854 a 1992) (Slutz *et al.*, 1985) y se complementó con la TOS mensual de la base de datos de IGOSS (resolución $1^\circ \times 1^\circ$, disponible de 1981 a la fecha) (Reynolds *et al.*, 2002). Para esta comparación, los datos de IGOSS de los cuatro cuadrantes fueron promediados para ajustarse a la resolución espacial de $2^\circ \times 2^\circ$ de COADS.

Resultados y discusiones

Relaciones Sr/Ca-TOS y Mg/Ca-TOS en los corales

Las series de tiempo obtenidas a partir de las señales de Sr/Ca y Mg/Ca reproducen claramente los máximos y mínimos del ciclo estacional de la temperatura (fig. 2). La razón molar Sr/Ca varió estacionalmente entre 8.961 a 9.213 mmol mol^{-1} y, durante el periodo de calibración (1985–1997), mostró una alta covariación con la temperatura “local”

(fig. 1). According to the radiographic analysis, mean growth of this coral was $\sim 8 \text{ mm yr}^{-1}$. Only the last 50 years of growth were considered herein. A sample was obtained every 2 mm, following the axis of maximum growth; this frequency is adequate to detect seasonal variability and obtain a reliable climatic record (Quinn *et al.*, 1996; Crowley *et al.*, 1999).

The aragonite powder was processed according to the cleaning technique designed for trace element analysis (Shen and Boyle, 1988; Linn *et al.*, 1990). Prior to the coprecipitation stage, a subsample of 100 μL was increased to 3 mL with HNO_3 2.0 M. Sr, Mg and Ca were quantified simultaneously in an ICP-AES (Thermo Jarrell Ash, model Iris AP). The calibration solutions (SPEX®) were prepared with Sr/Ca and Mg/Ca concentration ratios similar to those expected in coral solutions. The analysis was performed following the continuous correction protocol proposed by Schrag (1999). The external precision obtained from a laboratory-prepared coral standard was $\pm 0.14\%$ (2σ) for Sr/Ca and $\pm 0.18\%$ (2σ) for Mg/Ca.

In view of the lack of instrumental data of SST for San Benedicto Island, we used temperature data from the Advanced Very High Resolution Radiometer (AVHRR), available since 1985 (Vázquez *et al.*, 1998), to calibrate the response between the Sr/Ca and Mg/Ca ratios and temperature. The AVHRR SST values (spatial resolution of 9 km) were selected because they probably most accurately represent the *in situ* conditions where the corals grow. The seasonal SST data used in the calibration were calculated based on monthly temperature values, averaging quadrants established around San Benedicto Island (fig. 1). To adjust the chronology, the extreme values of the Sr/Ca and Mg/Ca ratios were phase-fitted to the extreme SST values, considering a constant annual growth rate, and they were subsequently resampled at a seasonal resolution using the Analyseries program (Paillard *et al.*, 1996).

The temperature reconstructed from Sr/Ca and Mg/Ca was validated by comparing with an independent data base (Crowley *et al.*, 1999). The seasonal SST used in the comparison was generated from the mean monthly SST of a $2^\circ \times 2^\circ$ quadrant ($110\text{--}112^\circ\text{W}$, $18\text{--}20^\circ\text{N}$) from the COADS data base (resolution of $2^\circ \times 2^\circ$, discontinuously available from 1854 to 1992) (Slutz *et al.*, 1985), and complemented with monthly SST from the IGOSS data base (resolution of $1^\circ \times 1^\circ$, available from 1981 to date) (Reynolds *et al.*, 2002). For this comparison, the IGOSS data from the four quadrants were averaged to fit the COADS spatial resolution of $2^\circ \times 2^\circ$.

Results and discussion

Sr/Ca–SST and Mg/Ca–SST relations in corals

The time series obtained from the Sr/Ca and Mg/Ca signals clearly reproduce the maximum and minimum values of the seasonal temperature cycle (fig. 2). The Sr/Ca molar ratio varied seasonally between 8.9161 and 9.213 mmol mol^{-1} , and during the calibration period (1985–1997), showed a high covariation with the “local” AVHRR-derived temperature

derivada del satélite AVHRR (23.67–29.01°C). La ecuación de calibración Sr/Ca-TOS, calculada mediante una regresión lineal, muestra una relación negativa (fig. 3a) de la forma:

$$\text{Sr/Ca (mmol mol}^{-1}\text{)} = 10.467 (\pm 0.067) - 0.0524 (\pm 0.003) \times \text{TOS} \quad (r^2 = 0.894; n = 52) \quad (1)$$

donde los valores entre paréntesis corresponden al error estándar de los coeficientes.

Al comparar la calibración Sr/Ca-TOS obtenida en este estudio con las publicadas para otras regiones, se encontró que la sensibilidad térmica de esta ecuación (dada por la pendiente de la calibración) es muy similar a la calculada para *Porites lutea* de Islas Galápagos (Schrag, 1999), para corales del género *Porites* de Taiwán (Shen *et al.*, 1996) y de la Gran Barrera Arrecifal en Australia (Alibert y McCulloch, 1997; Sinclair *et al.*, 1998; Gagan *et al.*, 1998; Fallon *et al.*, 1999; Marshall y McCulloch, 2002). En contraste, las pendientes de las relaciones Sr/Ca-TOS obtenidas para *P. lobata* de Hawai (de Villiers *et al.*, 1994) y *P. lutea* de Rarotonga (Linsley *et al.*, 2000) son marcadamente mayores (tabla 1). La media de todas las pendientes incluidas en la comparación es de $-0.0619 (\pm 0.0087; 1\sigma)$ (tabla 1). No obstante la similitud en las pendientes de las ecuaciones de calibración (tabla 1, fig. 4a), al considerar una misma razón Sr/Ca la temperatura predicha por estas ecuaciones difiere significativamente entre las localidades estudiadas y esta diferencia puede llegar a ser hasta de $\sim 6^\circ\text{C}$.

El intervalo estacional de la razón Mg/Ca varió entre 3.844 a 4.299 mmol mol⁻¹ para el periodo de calibración (1985–1997) y, al igual que la razón Sr/Ca, mostró una alta coherencia con la TOS local (AVHRR). La regresión lineal de la relación

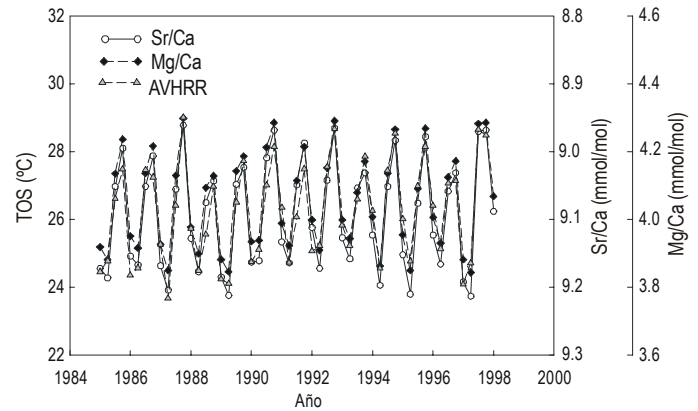


Figura 2. Comparación entre los registros de temperatura oceánica superficial (TOS) estacional calculada de los datos de satélite (AVHRR) y la variación estacional de la razón Sr/Ca y Mg/Ca para el periodo de calibración (1985–1997).

Figure 2. Comparison between the seasonal sea surface temperature (TOS) records calculated from satellite data (AVHRR) and the seasonal variation of the Sr/Ca and Mg/Ca ratios for the calibration period (1985–1997).

(23.67–29.01°C). The Sr/Ca–SST calibration equation, calculated by linear regression, shows a negative relation (fig. 3a), as follows:

$$\text{Sr/Ca (mmol mol}^{-1}\text{)} = 10.467 (\pm 0.067) - 0.0524 (\pm 0.003) \times \text{SST} \quad (r^2 = 0.894; n = 52) \quad (1)$$

where the values in parentheses correspond to the standard error of the coefficients.

Comparison of the Sr/Ca–SST calibration obtained in this study with those published for other regions showed that the

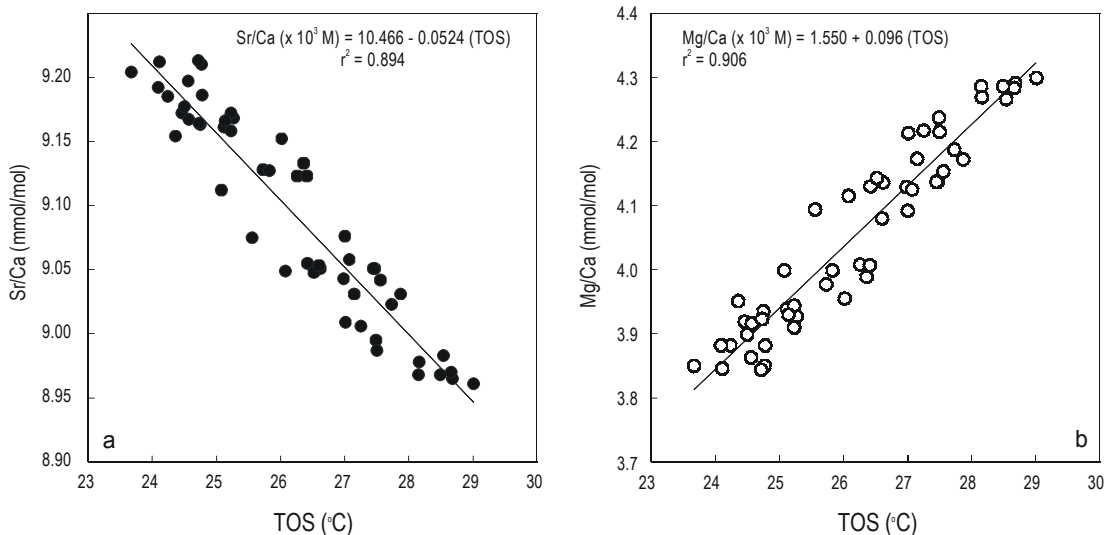


Figura 3. Regresión lineal de las razones elementales respecto a la TOS basada de los datos del AVHRR, ecuaciones de calibración calculadas y coeficientes de determinación (r^2) para (a) Sr/Ca y (b) Mg/Ca.

Figure 3. Linear regression of the element ratios relative to sea surface temperature (TOS) based on AVHRR data, calibration equations calculated and coefficients of determination (r^2) for (a) Sr/Ca and (b) Mg/Ca.

Tabla 1. Resumen de las calibraciones de la razón molar Sr/Ca y Mg/Ca contra la temperatura oceánica superficial (TOS) para diferentes especies de coral del género *Porites*. Se muestran los parámetros de la ecuación Sr/Ca (mmol mol^{-1}) = $a + b \times \text{TOS}$, el número de datos empleados en la calibración (n), el coeficiente de determinación (r^2), el intervalo de la TOS (°C) y el origen de la TOS empleada.

Table 1. Summary of the calibrations of the Sr/Ca and Mg/Ca molar ratios against sea surface temperature (TOS) for different coral species of the genus *Porites*. The parameters of the equation Sr/Ca (mmol mol^{-1}) = $a + b \times \text{TOS}$, the number of data used in the calibration (n), the coefficient of determination (r^2), the sea surface temperature range (TOS °C) and the origin of the sea surface temperature used are shown.

Especie	a	b	n	r^2	TOS (°C)	TOS empleada	Referencia
Sr/Ca							
<i>Porites</i> sp.	10.94	-0.070	22	0.71	20–30	TOS local	Smith <i>et al.</i> (1979)
<i>Porites lobata</i>	10.479	-0.06245	52	0.95	20–27	$\delta^{18}\text{O}$	Beck <i>et al.</i> (1992)
<i>Porites lobata</i>	10.956	-0.07952	26	0.95	23–27	TOS local	de Villiers <i>et al.</i> (1994)
<i>Porites lobata</i> , <i>P. lutea</i>	10.286	-0.0514		>0.9	22–28	TOS local	Shen <i>et al.</i> (1996)
<i>Porites lutea</i>	10.5	-0.0608	~112	0.73	20–30	TOS a 30 km	Mitsuguchi <i>et al.</i> (1996)
<i>Porites lobata</i> , <i>P. lutea</i> , <i>P. mayeri</i>	10.480	-0.0615	157	0.96	23–29	TOS local	Alibert y McCulloch (1997)
<i>Porites lutea</i>	10.577	-0.061	73	0.84	23–29	TOS (COADS)	Heiss <i>et al.</i> (1997).
<i>Porites lutea</i>	10.73	-0.0638			20–30	TOS (Reynolds)	Gagan <i>et al.</i> (1998)
<i>Porites mayeri</i>	10.8	-0.07		0.68	23–29	TOS local	Sinclair <i>et al.</i> (1998)
<i>Porites</i> sp.	0.01*	-0.0614		0.59		Anomalía (IGOSS)	Evans <i>et al.</i> (1999)
<i>Porites lobata</i>	10.76	-0.063		0.59	18–28	TOS local	Fallon <i>et al.</i> (1999)
<i>Porites</i> sp.	10.7	-0.062			28–30	TOS local	McCulloch <i>et al.</i> (1999)
<i>Porites lutea</i>	10.55	-0.0514		0.5	17–28	TOS (COADS)	Schrag (1999)
<i>Porites lutea</i>	10.73	-0.0657	85	0.64	20–26	TOS local	Correge <i>et al.</i> (2000)
<i>Porites lutea</i>	11.57	-0.0823		0.75	22–28	TOS (IGOSS)	Linsley <i>et al.</i> (2000)
<i>Porites lutea</i>	10.6	-0.0504	147	0.56	20–30	TOS a 90 km	Wei <i>et al.</i> (2001)
<i>Porites</i> sp.	10.375	-0.0593	350	0.69	24–30	TOS (Reynolds)	Marshall y McCulloch (2001)
<i>Porites</i> sp.	10.4	-0.0581	178		23–30	TOS local	Marshall y McCulloch (2002)
<i>Porites lutea</i>	10.073	-0.052	212	0.84	~18–29	TOS local	Quinn y Sampson (2002)
<i>Porites</i> sp.	10.467	-0.0524	52	0.89	23–29	TOS (AVHRR)	Este estudio
Promedio	10.63	-0.0619					
Mg/Ca							
<i>Porites lutea</i>	1.15	0.129	~112	0.85	20–30	TOS a 30 km	Mitsuguchi <i>et al.</i> (1996)
<i>Porites lutea</i>	1.47	0.118	203	0.83	20–30	TOS a 30 km	Mitsuguchi <i>et al.</i> (1997)
<i>Porites mayeri</i>	0.0	0.16		0.63	23–29	TOS local	Sinclair <i>et al.</i> (1998)
<i>Porites lobata</i>	1.38	0.088		0.44	18–28	TOS local	Fallon <i>et al.</i> (1999)
<i>Porites lutea</i>	1.60	0.113	147	0.94	20–30	TOS a 90 km	Wei <i>et al.</i> (2001)
<i>Porites lutea</i>	2.638	0.105	182	0.61	~18–29	TOS local	Quinn y Sampson (2002)
<i>Porites</i> sp.	1.55	0.096	52	0.91	23–29	TOS (AVHRR)	Este estudio
Promedio	1.11	0.116					

* Valor de la ordenada basada en las anomalías de la TOS y no considerada en el promedio.

Mg/Ca-TOS muestra una relación positiva (fig. 3b) de la forma siguiente:

$$\text{Mg/Ca (mmol mol}^{-1}\text{)} = 1.550 (\pm 0.095) + 0.0956 (\pm 0.0043) \times \text{TOS} \\ (r^2 = 0.906; n = 52) \quad (2)$$

La sensibilidad térmica de esta ecuación es similar a la obtenida para *Porites lutea* de Japón, del Mar de China y Nueva Caledonia (Mitsuguchi *et al.*, 1996; 1997; Fallon *et al.*, 1999; Wei *et al.*, 2000; Quinn y Sampson, 2002), pero éstas son un poco menores a la calculada para *Porites* de la Gran Barrera Arrecifal de Australia (Sinclair *et al.*, 1998). De manera análoga a la calibración Sr/Ca-TOS, las pendientes de la relación Mg/Ca-TOS varían muy poco (tabla 1), con una media de 0.116 (± 0.024 ; 1σ). Independientemente de la similitud de las pendientes consideradas en la tabla 1, las relaciones empíricas obtenidas para Mg/Ca-TOS son bastante distintas. La calibración calculada en este trabajo se encuentra entre de las calculadas por Mitsuguchi *et al.* (1996) y por Fallon *et al.* (1999), y debido a la semejanza en las pendientes, las líneas son prácticamente paralelas (fig. 4b). Sin embargo, la diferencia en la temperatura calculada por las distintas calibraciones a una misma razón Mg/Ca resulta en una variación mayor a los 8°C.

A la fecha no existe explicación plausible para la dispersión observada en las calibraciones Sr/Ca-TOS y Mg/Ca-TOS, pero se han planteado varias posibilidades. La variabilidad en la incorporación de Sr entre las diferentes especies y géneros de coral, aún en aquellos corales que crecen en la misma región y están expuestos a las mismas condiciones ambientales, es bien conocida desde hace más de tres décadas (Weber, 1973). Este factor biológico, llamado “efecto de especie o género” por Weber, no ha sido completamente comprendido, pero al parecer los corales de diferentes localidades responden de manera particular a su medio ambiente, lo que produce un cierto control fisiológico sobre la incorporación de Sr (Marshall y McCulloch, 2002).

Un argumento a favor del efecto biológico en las calibraciones es la heterogeneidad en la distribución de Sr y Mg en el esqueleto de coral (Hart y Cohen, 1996; Allison *et al.*, 2001). Análisis realizados con microsonda iónica de alta resolución (~20 μm) han mostrado que la elevada variabilidad, a microescala, del Sr en el esqueleto de coral no puede ser explicada por la temperatura, y se ha sugerido que la microheterogeneidad es consecuencia de los cambios en la tasa fotosintética de las zooxantelas simbióticas del coral (Hart y Cohen, 1996; Cohen *et al.*, 2001, 2002; Meibom *et al.*, 2003). Recientemente, Cohen *et al.* (2002) investigaron la incorporación de Sr en la especie de coral simbiótica facultativa *Astrangia poculata*. En este estudio los autores concluyen que la razón Sr/Ca en el coral es controlada principalmente por la TOS en la variedad asimbiótica, mientras que en la variedad simbiótica la actividad fotosintética de las zooxantelas afecta de manera significativa la incorporación de Sr en el esqueleto del coral. Aunque el estudio fue cuestionado por la dificultad de extrapolar los

thermal sensitivity of this equation (given by the calibration slope) is very similar to that calculated for *Porites lutea* from the Galapagos Islands (Schrag, 1999), and for *Porites* corals from Taiwan (Shen *et al.*, 1996) and the Great Barrier Reef in Australia (Alibert and McCulloch, 1997; Sinclair *et al.*, 1998; Gagan *et al.*, 1998; Fallon *et al.*, 1999; Marshall and McCulloch, 2002). In contrast, the slopes of the Sr/Ca–SST relation obtained for *P. lobata* from Hawaii (de Villiers *et al.*, 1994) and *P. lutea* from Rarotonga (Linsley *et al.*, 2000) are clearly higher (table 1). The mean of all the slopes included in the comparison is $-0.0619 (\pm 0.0087; 1\sigma)$ (table 1). Despite the similarity in the slopes of the calibration equations (table 1, fig. 4a), when the same Sr/Ca ratio is considered, the temperature predicted by these equations differs significantly, up to ~6°C, among the localities studied.

The seasonal range of the Mg/Ca ratio was from 3.844 to 4.299 mmol mol⁻¹ for the calibration period (1995–1997) and like the Sr/Ca ratio, showed high coherence with the local SST (AVHRR). The linear regression of the Mg/Ca–SST relation shows a positive relation (fig. 3b), as follows:

$$\text{Mg/Ca (mmol mol}^{-1}\text{)} = 1.550 (\pm 0.095) + 0.0956 (\pm 0.0043) \times \text{SST} \\ (r^2 = 0.906; n = 52) \quad (2)$$

The thermal sensitivity of this equation is similar to that obtained for *P. lutea* from Japan, the China Sea and New Caledonia (Mitsuguchi *et al.*, 1996, 1997; Fallon *et al.*, 1999; Wei *et al.*, 2000; Quinn and Sampson, 2002), but slightly lower than that calculated for *Porites* coral from the Great Barrier Reef (Sinclair *et al.*, 1998). Similar to the Sr/Ca–SST calibration, there is little variation in the slopes of the Mg/Ca–SST relation (table 1), with a mean of 0.116 (± 0.024 ; 1σ). Regardless of the similarity of the slopes considered in table 1, the empirical relations obtained for Mg/Ca–SST are quite different. The calibration calculated in this work is in the middle of those calculated by Mitsuguchi *et al.* (1996) and Fallon *et al.* (1999), and because of the similarity of the slopes the lines are almost parallel (fig. 4b); however, the difference in temperature calculated for the different calibrations at the same Mg/Ca ratio results in a variation greater than 8°C.

To date, there is no plausible explanation for the dispersion observed in the Sr/Ca–SST and Mg/Ca–SST calibrations, but several possibilities have been expounded. The variability in the incorporation of Sr among different coral species and genus, even in those corals that grow in the same region and are exposed to the same environmental conditions, has been well known for more than three decades (Weber, 1973). This biological factor, called “genus or species effect” by Weber, is not fully understood, but it seems that corals from different sites respond in a particular manner to their environment, which produces a certain physiological control over the incorporation of Sr (Marshall and McCulloch, 2002).

An argument in favour of the biological effect in the calibrations is the heterogeneity of the distribution of Sr and Mg in coral skeleton (Hart and Cohen, 1996; Allison *et al.*,

resultados obtenidos en un coral de una región extratropical a los corales tropicales usados comúnmente en la reconstrucción paleoclimática (Schrag y Linsley, 2002), se ha encontrado que la microvariabilidad de la razón Sr/Ca ocurre también en el coral tropical *P. lutea* y se considera que el efecto metabólico es la causa principal de esta microheterogeneidad (Meibom *et al.*, 2003).

Otros estudios han ofrecido argumentos alternos para explicar la microheterogeneidad del Sr en el esqueleto de coral. Por ejemplo, Gregor y Pingitore (1997) empleando una combinación de técnicas de alta resolución basadas en espectroscopia de rayos X (XANES y EXAFS) demostraron que el Sr en el esqueleto del coral puede encontrarse asociado a dos fases; en una fase el Sr sustituye directamente al Ca en la estructura cristalina de la aragonita y en la otra el Sr forma el mineral estroncianita (SrCO_3), que en algunos casos puede acumular hasta el 40% del Sr total en el coral. Esto sugiere que los cambios en la abundancia relativa de ambas fases controlan parcialmente la microheterogeneidad del Sr y ésta es un factor que contribuye a la variabilidad observada en las calibraciones. En contraste, en un trabajo posterior donde se usó la técnica de EXAFS, se concluye que la variabilidad en la abundancia de estroncianita no es la responsable de las fluctuaciones observadas en la razón Sr/Ca, sino que la microdistribución de Sr refleja un proceso de calcificación en desequilibrio de origen desconocido que puede complicar la interpretación de la razón Sr/Ca en términos de la TOS (Allison *et al.*, 2001).

Debido a que la heterogeneidad en la distribución del Sr en el esqueleto del coral ha sido observada también para el Mg (Allison, 1996; Hart y Cohen, 1996), es probable que la variabilidad en las calibraciones Mg/Ca-TOS sea consecuencia de factores similares a los que afectan la calibración Sr/Ca-TOS. Sin embargo, en contraste con el Sr^{+2} , el radio iónico del Mg^{+2}

2001). Analyses performed with high-resolution ion microprobe ($\sim 20 \mu\text{m}$) have shown that high microscale variability of Sr in coral skeleton cannot be explained by temperature, and it has been suggested that the microheterogeneity is a consequence of changes in the photosynthetic rate of symbiotic zooxanthellae (Hart and Cohen, 1996; Cohen *et al.*, 2001, 2002; Meibom *et al.*, 2003). Recently, Cohen *et al.* (2002) studied the incorporation of Sr in the ahermatypic coral *Astrangia poculata*. These authors concluded that the Sr/Ca ratio in the coral is mainly controlled by SST in the asymbiotic variety, whereas in the symbiotic variety the photosynthetic activity of zooxanthellae significantly affects the incorporation of Sr in coral skeleton. Though that study was queried because of the difficulty of extrapolating the results obtained for one coral from an extratropical region to tropical corals commonly used in paleoclimatic reconstruction (Schrag and Linsley, 2002), microvariability of the Sr/Ca ratio also occurs in the tropical coral *P. lutea* and the metabolic effect is considered to be the main cause of this microheterogeneity (Meibom *et al.*, 2003).

Other studies have offered alternative arguments to explain the microheterogeneity of Sr in coral skeleton. For example, Gregor and Pingitore (1997) used a combination of high-resolution techniques based on X-ray spectroscopy (XANES and EXAFS) to show that Sr in coral skeleton can be associated with two phases: in one phase, Sr directly replaces Ca in the crystalline structure of aragonite and, in the other, Sr forms a strontianite (SrCO_3), which in some cases can accumulate up to 40% of the total Sr in the coral. This suggests that the changes in the relative abundance of both phases partially control the microheterogeneity of Sr, a factor that contributes to the variability observed in the calibrations. On the other hand, in a subsequent study using the EXAFS technique, it is

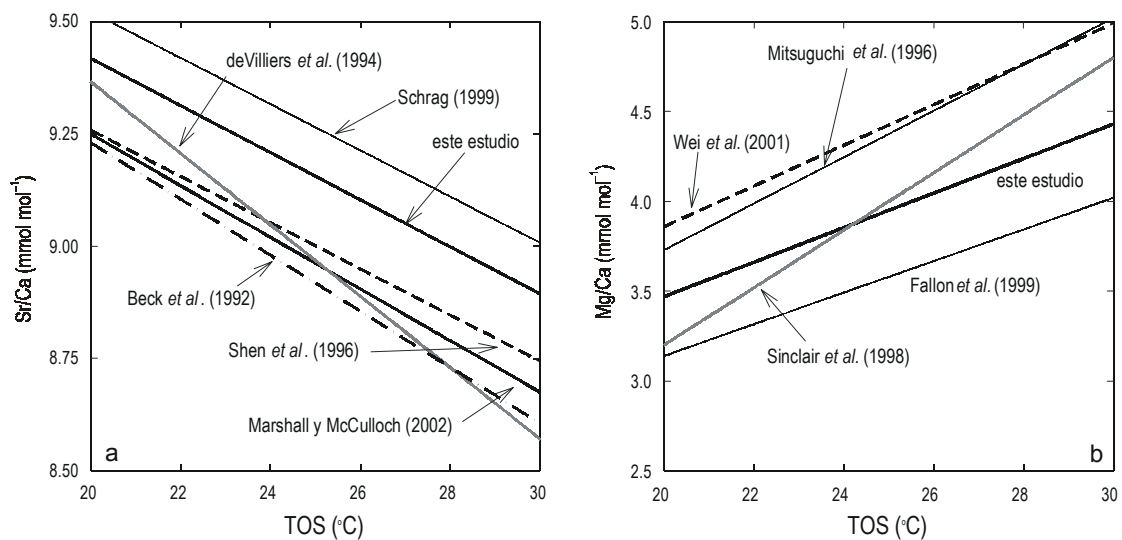


Figura 4. Comparación gráfica de la ecuación de calibración calculada para el coral *Porites* sp. de Isla San Benedicto con algunas de las calibraciones publicadas que se presentan en la tabla 1. (a) Sr/Ca y (b) Mg/Ca.

Figure 4. Graphic comparison between the calibration equation calculated for *Porites* sp. coral from San Benedicto Island and some calibrations published (shown in table 1). (a) Sr/Ca and (b) Mg/Ca.

no favorece una cristalización isoestructural con la aragonita, que es el componente esquelético del coral, sino con la calcita (Amiel *et al.*, 1973), lo que limita la incorporación del Mg a la estructura cristalina del coral. Se ha observado que la actividad del Mg⁺² es particularmente sensible a las variaciones en la composición de los fluidos y a las características superficiales del cristal de carbonato de calcio (Morse y Bender, 1990). Esto sugiere que las posibles formas de incorporación del Mg al esqueleto de coral dependen de una unión débil con la red cristalina de la aragonita, ya sea formando un enlace con material orgánico heterogéneo o adsorbido a la superficie del cristal (Amiel *et al.*, 1973; Allison, 1996; Mitsuguchi *et al.*, 1997). Aun cuando la forma de unión del Mg a la estructura esquelética es poco clara, las calibraciones obtenidas (tabla 1) demuestran que el principal factor que controla la razón Mg/Ca en el esqueleto del coral es la temperatura, o algún otro factor controlado por la temperatura (Mitsuguchi *et al.*, 1996, 2003; Sinclair *et al.*, 1998; Fallon *et al.*, 1999; Wei *et al.*, 2000).

Además del Sr y Mg, recientemente también se ha observado en isótopos estables presentan una gran variabilidad a microescala en el esqueleto del coral (Rollion-Bard *et al.*, 2003). Sin embargo, este efecto sobre las calibraciones parece reducirse con la resolución de muestreo ya que al contrastar los resultados del muestreo de alta resolución espacial ($\sim 50 \times 15 \mu\text{m}$ por cada muestra) con el muestreo tradicional de baja resolución ($\sim 1 \text{ mm}$) se ha encontrado que la amplitud de las variaciones del $\delta^{18}\text{O}$ es hasta 10 veces menor en baja resolución, además de que en baja resolución el $\delta^{18}\text{O}$ sigue de cerca el ciclo estacional de la temperatura (Rollion-Bard *et al.*, 2003). No es claro el origen de la diferencia en las respuestas con la resolución de muestreo, pero estos resultados sugieren que el muestreo de baja resolución incluye la composición geoquímica media de varias microestructuras esqueléticas y que esta composición media responde principalmente a la temperatura. Aunque este argumento tendría que ser demostrado, en general las calibraciones realizadas con una resolución menor a la mensual mostraron correlaciones más bajas (e.g. Sinclair *et al.*, 1998; Fallon *et al.*, 1999; Marshall y McCulloch, 2002) comparadas con el muestreo de baja resolución (mensual o mayor), como el realizado en este estudio (ver tabla 1).

Además del efecto biológico se sabe que las razones Sr/Ca y Mg/Ca en el coral dependen de la razón de actividades Metal/Ca en el agua de mar y del coeficiente de distribución $(\text{Metal/Ca})_{\text{aragonita}}/(\text{Metal/Ca})_{\text{agua de mar}} (D^M)$, que finalmente son función de la temperatura (Smith *et al.*, 1979; Beck *et al.*, 1992; Mitsuguchi *et al.*, 1997). El tiempo de residencia de Sr, Mg y Ca en el océano es lo suficientemente largo (5.1×10^6 , 1.3×10^7 y 1.1×10^6 años, respectivamente; Broecker y Peng, 1982), para suponer de manera razonable que la razón de actividades de Sr/Ca y Mg/Ca en el agua de mar ha permanecido relativamente constante en los últimos miles de años. Por ejemplo, se ha encontrado que la razón de actividad del Mg/Ca en el océano varía aproximadamente 1% en un intervalo de salinidad de 33 a 37 a 25°C y menos del 0.1% entre 20–30°C a

concluido que la variabilidad en la abundancia de la strontianita no es responsable de las fluctuaciones observadas en la Sr/Ca ratio, sino que más bien que la microdistribución de Sr refleja un proceso de calcificación en desequilibrio de origen desconocido, lo que puede complicar la interpretación de la Sr/Ca ratio en términos de SST (Allison *et al.*, 2001).

Desde la heterogeneidad en la distribución de Sr en el esqueleto del coral se ha observado también para Mg (Allison, 1996; Hart y Cohen, 1996), es probable que la variabilidad en las Mg/Ca–SST calibraciones es consecuencia de factores similares a los que afectan la Sr/Ca–SST calibración. No obstante, en contraste con Sr⁺², el radio iónico de Mg⁺² no favorece la cristalización isoestructural con la aragonita, sino más bien con la calcita (Amiel *et al.*, 1973), limitando la incorporación de Mg al esqueleto del coral, pero más bien con la calcita (Amiel *et al.*, 1973), limitando la incorporación de Mg al esqueleto del coral, sino más bien con la calcita (Amiel *et al.*, 1973), limitando la incorporación de Mg al esqueleto del coral. La actividad de Mg⁺² es particularmente sensible a las variaciones en la composición de los fluidos y a las características superficiales del cristal de carbonato de calcio (Morse y Bender, 1990). Esto sugiere que las posibles formas de Mg en el esqueleto del coral dependen de una unión débil con la red cristalina de la aragonita, ya sea formando un enlace con material orgánico heterogéneo o adsorbido a la superficie del cristal (Amiel *et al.*, 1973; Allison, 1996; Mitsuguchi *et al.*, 1997). Incluso cuando la unión de Mg al esqueleto del coral no es muy clara, las calibraciones obtenidas (tabla 1) muestran que el principal factor que controla la razón Mg/Ca en el esqueleto del coral es la temperatura, o algún otro factor controlado por la temperatura (Mitsuguchi *et al.*, 1996, 2003; Sinclair *et al.*, 1998; Fallon *et al.*, 1999; Wei *et al.*, 2000).

Además de Sr y Mg, se ha demostrado también que los isótopos estables presentan una gran variabilidad a microescala en el esqueleto del coral (Rollion-Bard *et al.*, 2003). Este efecto sobre las calibraciones, sin embargo, parece disminuir con la resolución de muestreo ya que al contrastar los resultados del muestreo de alta resolución espacial ($\sim 50 \times 15 \mu\text{m}$ por muestra) con el muestreo tradicional de baja resolución ($\sim 1 \text{ mm}$), la amplitud de las variaciones de $\delta^{18}\text{O}$ es hasta 10 veces menor en baja resolución, además de que en baja resolución el $\delta^{18}\text{O}$ sigue de cerca el ciclo estacional de la temperatura (Rollion-Bard *et al.*, 2003). No es claro el origen de la diferencia en las respuestas con la resolución de muestreo, pero estos resultados sugieren que el muestreo de baja resolución incluye la composición geoquímica media de varias microestructuras esqueléticas y que esta composición media responde principalmente a la temperatura. Aunque este argumento tendría que ser demostrado, en general las calibraciones realizadas con una resolución menor a la mensual mostraron correlaciones más bajas (e.g. Sinclair *et al.*, 1998; Fallon *et al.*, 1999; Marshall y McCulloch, 2002) comparadas con el muestreo de baja resolución (mensual o mayor), como el realizado en este estudio (ver tabla 1).

Además del efecto biológico, se sabe que las razones Sr/Ca y Mg/Ca en el coral dependen de la razón de actividades metal/Ca en el agua de mar y del coeficiente de distribución $(\text{metal/Ca})_{\text{aragonita}}/(\text{metal/Ca})_{\text{seawater}} (D^M)$, que finalmente son función de la temperatura (Smith *et al.*, 1979; Beck *et al.*, 1992; Mitsuguchi *et al.*, 1997). El tiempo de residencia de Sr, Mg y Ca en el océano es lo suficientemente largo (5.1×10^6 , 1.3×10^7 y 1.1×10^6 años, respectivamente; Broecker y Peng, 1982), para suponer de manera razonable que la razón de actividades de Sr/Ca y Mg/Ca en el agua de mar ha permanecido relativamente constante en los últimos miles de años. Por ejemplo, se ha encontrado que la razón de actividad del Mg/Ca en el océano varía aproximadamente 1% en un intervalo de salinidad de 33 a 37 a 25°C y menos del 0.1% entre 20–30°C a

35 de salinidad, lo que produciría una incertidumbre máxima de *ca.* $\pm 0.5^\circ\text{C}$ en el paleotermómetro (Mitsuguchi *et al.*, 1997). Las mediciones de la razón Sr/Ca en el agua de mar en varias regiones del océano han mostrado que la variación de la razón Sr/Ca en el Pacífico tropical se encuentra en el orden del 0.18%, lo cual se traduce en una modificación a la temperatura máxima posible de $\pm 0.2^\circ\text{C}$, que es una variación típica para la mayoría de las zonas arrecifales (Alibert y McCulloch, 1997). Se ha observado una variación mayor en esta razón en regiones de surgencia como las Islas Galápagos y la Boca del Golfo de California, con una reducción superficial de hasta $\sim 2.2\%$ con respecto al océano profundo, lo que podría traducirse en una incertidumbre máxima de $\pm 2.5^\circ\text{C}$ en la temperatura reconstruida (de Villiers *et al.*, 1994; de Villiers, 1999). Aunque no se ha demostrado que ocurran cambios de esta magnitud en la razón Sr/Ca en el agua de mar en la zona de crecimiento de los corales, aún en estos casos extremos la variabilidad tiene que ser considerada en el contexto de los ciclos anuales de temperatura, que en estas regiones pueden variar en el intervalo de 6°C hasta cerca de 10°C .

Por otro lado, se ha calculado que el coeficiente de distribución para el Sr (D^{Sr}) en la aragonita coralina varía entre 1.054 y 1.057 (Beck *et al.*, 1992; de Villiers *et al.*, 1994; Shen *et al.*, 1996), mientras que en la precipitación inorgánica de aragonita el D^{Sr} es de 1.15 (Kinsman y Holland, 1969). La diferencia entre el D^{Sr} de los corales y la precipitación inorgánica, aunque pequeña, indica que la biomineralización no está en equilibrio con el agua de mar por lo que el factor biológico puede jugar un papel importante en la incorporación de este elemento en el esqueleto del coral. El desequilibrio con el medio, además de la microheterogeneidad demostrada, sugiere que la incorporación de Sr y Mg al esqueleto de coral no es consecuencia de un simple proceso predecible. No obstante, la mayoría de los estudios coinciden en que los comportamientos de las razones Sr/Ca y Mg/Ca en el esqueleto del coral son claramente dependientes de la temperatura y éstas son capaces de reproducir los registros instrumentales de la TOS en diferentes escalas de tiempo (Gagan *et al.*, 2000; Schrag y Lisley, 2002).

Es evidente que el uso generalizado de los paleotermómetros de Sr/Ca y Mg/Ca requiere de una mejor comprensión de factores tales como la magnitud del efecto biológico sobre la incorporación de Sr y Mg en el esqueleto del coral, el efecto de la microheterogeneidad en las calibraciones y la forma cómo el Mg se liga a la estructura cristalina de la aragonita coralina. No obstante que estos factores pueden producir un desequilibrio en la biomineralización y, consecuentemente, influir en las calibraciones resultantes, se ha considerado que la robustez de los paleotermómetros se fundamenta en que el desequilibrio es constante a nivel de género (e.g. Mitsuguchi *et al.*, 1996; 1997; Marshall y McCulloch, 2002). Sin embargo, la diferencia en la temperatura reconstruida a partir de las ecuaciones publicadas para el género *Porites* en distintas regiones del océano (tabla 1) nos indica que la calibración obtenida no sólo depende del género, sino de la respuesta del coral al medio ambiente particular en donde crece. Es evidente que existe

(Smith *et al.*, 1979; Beck *et al.*, 1992; Mitsuguchi *et al.*, 1997). The residence time of Sr, Mg and Ca in the ocean is long enough (5.1×10^6 , 1.3×10^7 and 1.1×10^6 years, respectively; Broecker and Peng, 1982) to reasonably assume that the activity ratio of Sr/Ca and Mg/Ca in seawater has remained relatively constant in the last thousands of years. For example, the Mg/Ca activity ratio in the ocean varies approximately 1% in a salinity range of 33–37 at 25°C and less than 0.1% at a salinity of 35 and temperature of $20\text{--}30^\circ\text{C}$, which would produce a maximum uncertainty of about $\pm 0.5^\circ\text{C}$ in the paleothermometer (Mitsuguchi *et al.*, 1997). Measurements of the Sr/Ca ratio in seawater from several oceanic regions have shown that the variation in the Sr/Ca ratio of the tropical Pacific is of the order of 0.18%; this translates into a modification to the possible maximum temperature of $\pm 0.2^\circ\text{C}$, which is a typical variation for most reef areas (Alibert and McCulloch, 1997). A greater variation in this ratio has been observed in upwelling zones, such as the Galapagos Islands and the mouth of the Gulf of California, with a surface reduction of up to $\sim 2.2\%$ relative to the deep ocean, which could translate into a maximum uncertainty of $\pm 2.5^\circ\text{C}$ in the reconstructed temperature (de Villiers *et al.*, 1994; de Villiers, 1999). Though it has not been shown that changes of this magnitude in the Sr/Ca ratio in seawater occur in the growth zone of corals, even in these extreme cases the variability has to be considered in the context of the annual temperature cycles that in these regions can range from 6°C to nearly 10°C .

On the other hand, the coefficient of distribution for Sr (D^{Sr}) in coralline aragonite ranges from 1.054 to 1.057 (Beck *et al.*, 1992; de Villiers *et al.*, 1994; Shen *et al.*, 1996), while in the inorganic precipitation of aragonite, D^{Sr} is 1.15 (Kinsman and Holland, 1969). The difference between the D^{Sr} of corals and the inorganic precipitation, although small, indicates that the biomineralization is not in equilibrium with seawater, so the biological factor can play an important role in the incorporation of this element into coral skeleton. The disequilibrium with the environment, apart from the microheterogeneity shown, suggests that the incorporation of Sr and Mg into coral skeleton is not due to a simple predictable process. Nevertheless, most studies agree that the behaviour of the Sr/Ca and Mg/Ca ratios in coral skeleton clearly depends on temperature and they are capable of reproducing instrumental SST records at different time scales (Gagan *et al.*, 2000; Schrag and Lisley, 2002).

It is evident that the use of the Sr/Ca and Mg/Ca paleothermometers requires a better understanding of factors such as the magnitude of the biological effect on the incorporation of Sr and Mg into coral skeleton, the effect of microheterogeneity on calibrations and the way in which Mg unites with the crystalline structure of coralline aragonite. Even though these factors can produce a disequilibrium in the biomineralization and consequently influence the resulting calibrations, the robustness of the paleothermometers is based on a constant disequilibrium at genus level (e.g., Mitsuguchi *et al.*, 1996, 1997; Marshall and

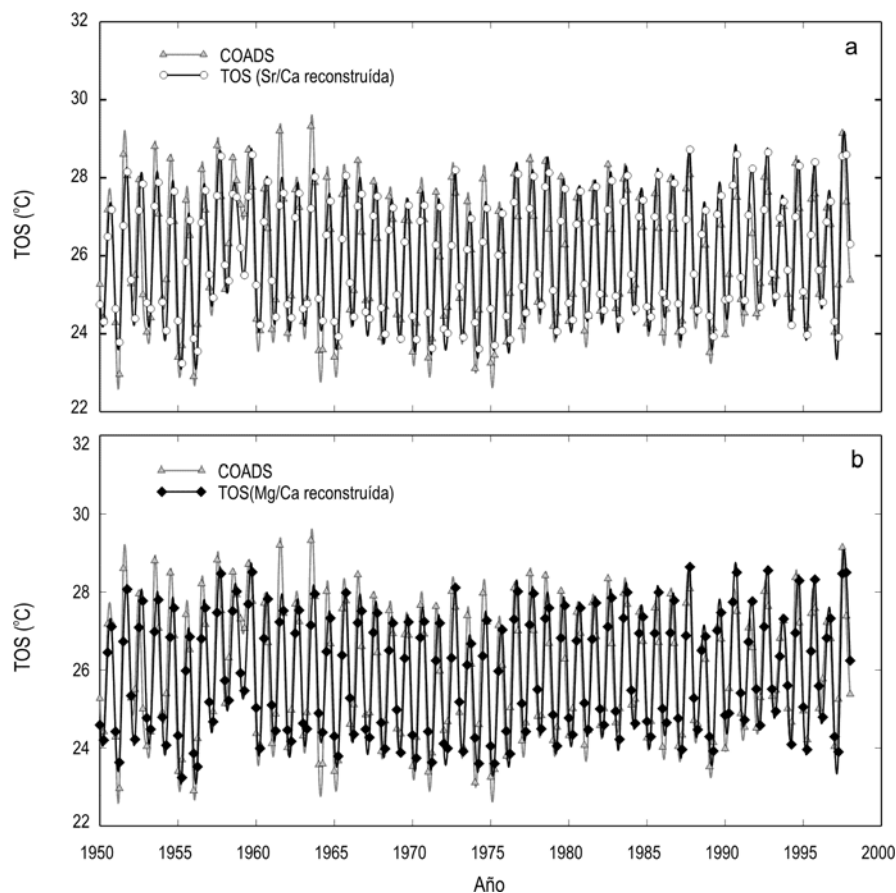


Figura 5. Comparación entre los registros de TOS estacional derivada de la base de datos independiente (COADS y IGOSS) para una región de $3^{\circ} \times 2^{\circ}$ ($109\text{--}112^{\circ}\text{W}$, $18\text{--}20^{\circ}\text{N}$), que incluye a la Isla San Benedicto, y la TOS estacional reconstruida a partir del la razón Sr/Ca (a) y (b) Mg/Ca.

Figure 5. Comparison between the seasonal sea surface temperature (TOS) records derived from the independent data base (COADS + IGOSS) for a region of $3^{\circ} \times 2^{\circ}$ ($109\text{--}112^{\circ}\text{W}$, $18\text{--}20^{\circ}\text{N}$), which includes San Benedicto Island, and the seasonal sea surface temperature reconstructed from the (a) Sr/Ca and (b) Mg/Ca ratios.

mucho desconocimiento de cómo los mecanismos de crecimiento del coral afectan las señales climáticas registradas por el coral (Barnes y Lough, 1996; Lough, 2004). Por lo tanto, mientras no se conozcan algunos detalles de la biomineralización, los paleotermómetros de Sr/Ca y Mg/Ca en colonias individuales han mostrado ser confiables siempre y cuando sean calibrados contra los registros locales de TOS.

Validación de la temperatura reconstruida

Para reconstruir la TOS a partir de los paleotermómetros de Sr/Ca y Mg/Ca generalmente las señales geoquímicas generadas se calibran con series cortas de temperatura obtenidas de registros instrumentales de sitios cercanos a la colecta (de Villiers *et al.*, 1994; Mitsuguchi *et al.*, 1996), con registros *in situ* (Alibert y McCulloch, 1997; Corregge *et al.*, 2000; Marshall y McCulloch, 2002), con las temperaturas derivadas de otros registros o estimaciones aproximados de temperatura (Beck *et al.*, 1992) o a partir de bases de datos de temperatura oceánica superficial disponibles (Gagan *et al.*, 1998; Crowley

McCulloch, 2002). Nevertheless, the difference in the temperature reconstructed with equations published for the genus *Porites* from different oceanic regions (table 1) indicates that the calibration obtained not only depends on the genus, but also on the coral's response to the particular environment where it lives. Knowledge is clearly lacking of how the growth mechanisms of the coral affect the climate signals recorded by the coral (Barnes and Lough, 1996; Lough, 2004). Therefore, while some details of the biomineralization remain unknown, the Sr/Ca and Mg/Ca paleothermometers in individual colonies have shown to be reliable as long as they are calibrated against local SST records.

Validation of the reconstructed temperature

To reconstruct SST from the Sr/Ca and Mg/Ca paleothermometers, the geochemical signals generated are generally calibrated with short temperature series obtained from instrumental records of sites close to the collection point (de Villiers *et al.*, 1994; Mitsuguchi *et al.*, 1996), with *in situ* records

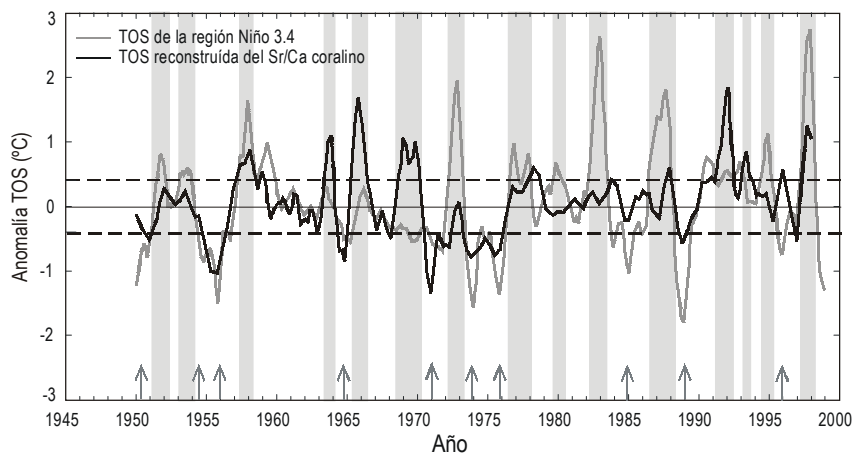


Figura 6. Series de tiempo de las anomalías desestacionalizadas de la TOS de la región Niño 3.4 (5°N–5°S, 120°–170°W) y la TOS reconstruida a partir del paleotermómetro coralino de Sr/Ca. Ambas series fueron filtradas por una media móvil de 5 meses para la TOS de la región Niño 3.4 y de 6 meses para la TOS reconstruida de Isla San Benedicto. Las bandas verticales grises indican los eventos El Niño y las flechas los eventos La Niña, de acuerdo al criterio de que la TOS excede el umbral de $\pm 0.4^{\circ}\text{C}$ (líneas discontinuas horizontales) (ver Trenberth, 1997).

Figure 6. Time series of the deseasonalized anomalies of sea surface temperature (TOS) in the Niño 3.4 region (5°N–5°S, 120°–170°W) and the sea surface temperature reconstructed from the coral Sr/Ca paleothermometer. Both series were filtered by a mobile mean of five months for sea surface temperature from the Niño 3.4 region and six months for that reconstructed from San Benedicto Island. Grey vertical bands indicate El Niño events and the arrows indicate La Niña events, according to the criterion that sea surface temperature exceeds the threshold of $\pm 0.4^{\circ}\text{C}$ (horizontal discontinuous lines) (see Trenberth, 1997).

et al., 1999) (tabla 1). Este enfoque, aunque común, ha sido cuestionado debido a que inferir el comportamiento de la TOS reconstruida en escalas de tiempo largas, para una localidad determinada, requiere demostrar que la TOS derivada de los paleotermómetros se correlaciona con la TOS derivada de bases de datos independientes (Crowley *et al.*, 1999).

En este estudio se validó la respuesta espacial y temporal de los paleotermómetros coralinos, comparando la temperatura reconstruida a partir de las razones Sr/Ca y Mg/Ca con la TOS obtenida de una base de datos. La relación entre la temperatura oceánica superficial obtenida de la base de datos independiente (COADS + IGOSS) y la TOS reconstruida con los paleotermómetros se muestra en la figura 5. La temperatura derivada del Sr/Ca coralino (23.42–28.75°C), presentó una media de 26.01°C, mientras que la TOS media de la base de datos (22.9–29.32°C) fue de 25.99°C. Ambas series muestran una alta correlación ($r = 0.845$), con algunas diferencias en amplitud al principio del periodo de registro (1952–1954 y 1962–1966) (fig. 5a). La media de la temperatura derivada del paleotermómetro Mg/Ca fue de 25.87°C (intervalo de 22.87–28.66°C) y la diferencia con la media de la temperatura de la base de datos COADS + IGOSS fue de sólo 0.12°C. La correlación entre ambas series fue también alta ($r = 0.851$) y, al igual que en el caso de la TOS reconstruida a partir de Sr/Ca, las diferencias en amplitud se muestran en los mismos años, al principio del periodo de comparación (fig. 5b). Independientemente de las diferencias observadas en amplitud en algunos años, los resultados indican que la temperatura “local” reconstruida con los paleotermómetros de Sr/Ca y Mg/Ca refleja de manera excelente la variabilidad de la TOS en una escala espacio-temporal más amplia, y que las diferencias entre ambas señales

(Alibert and McCulloch, 1997; Correge *et al.*, 2000; Marshall and McCulloch, 2002), with those derived from other temperature proxies (Beck *et al.*, 1992) or based on SST data bases (Gagan *et al.*, 1998; Crowley *et al.*, 1999) (table 1). This practice, although common, has been queried because in order to infer the behaviour of SST reconstructed in long time scales for a certain locality, it is necessary to show that SST derived from paleothermometers correlates with SST derived from independent data bases (Crowley *et al.*, 1999).

In this study, the spatial and temporal response of the coralline paleothermometers was validated by comparing the temperature reconstructed from the Sr/Ca and Mg/Ca ratios with the SST obtained from an independent data base. The relation between SST obtained from the independent data base and SST reconstructed from paleothermometers is shown in figure 5. The temperature derived from the coral Sr/Ca (23.42–28.75°C) presented a mean of 26.01°C, while mean SST from the data base (22.9–29.32°C) was 25.99°C. Both series are highly correlated ($r = 0.845$), with some differences in amplitude at the beginning of the recording period (1952–1954 and 1962–1966) (fig. 5a). The mean temperature derived from the Mg/Ca paleothermometer was 25.87°C (range of 22.87–28.66°C) and the difference with the mean temperature from the COADS + IGOSS data base was only 0.12°C. The correlation between both series was also high ($r = 0.851$) and like in the case of SST reconstructed from Sr/Ca, the differences in amplitude occur in the same years at the beginning of the comparison period (fig. 5b). Regardless of the differences in amplitude observed in some years, the results indicate that the local temperature reconstructed from Sr/Ca and Mg/Ca paleothermometers is a good reflection of SST variability in a wider

son generalmente cercanas o menores a la resolución del método.

En la figura 6 se muestra la anomalía de TOS reconstruida con el paleotermómetro Sr/Ca, comparada con la anomalía térmica de la región ecuatorial Niño 3.4, considerada como un índice de la evolución de los eventos ENSO (e.g. Trenberth 1997, 2001). La elevada coherencia entre ambas señales muestra que los eventos de El Niño constituyen el forzamiento principal para la TOS en esta región a escala interanual (Baumgartner y Christensen, 1985; Trasviña *et al.*, 1999), aunque la diferencia en amplitud entre ambas señales indica que en esta región oceánica transicional del Pacífico las anomalías térmicas generadas por El Niño son menos intensas.

Agradecimientos

Los autores agradecen a Víctor A. Arias-Esquivel y Pedro G. Castro-Castro por su valioso apoyo en el procesamiento de las muestras. Se agradece las observaciones de Roxana Rico y de tres revisores anónimos. Este trabajo fue realizado gracias al apoyo financiero de la UABC, del CONACYT (Convenio 35200-T) y al proyecto de infraestructura de CONACYT (Convenio F538-T9309).

Referencias

- Alibert, C. and McCulloch, M.T. (1997). Strontium/calcium ratios in modern *Porites* corals from the Great Barrier Reef as a proxy for sea surface temperature; calibration of the thermometer and monitoring of ENSO. *Paleoceanography*, 12: 345–363.
- Allison, N. (1996). Geochemical anomalies in coral skeletons and their possible implications for paleoenvironmental analyses. *Mar. Chem.*, 55: 367–379.
- Allison, N., Finch, A.A., Sutton, S.R. and Newville, M. (2001). Strontium heterogeneity and speciation in coral aragonite: Implications for the strontium paleothermometer. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65: 2669–2676.
- Amiel, A.J., Friedman, G.M. and Miller, D.S. (1973). Distribution and nature of incorporation of trace elements in modern aragonitic corals. *Sedimentology*, 20: 47–64.
- Badan-Dangon, A. (1998). Coastal circulation from the Galapagos to the Gulf of California. Chap. 11. In: A.R. Robinson and K.H. Brink (eds.), *The Sea*. Vol. 11. Wiley, New York, pp. 315–343.
- Barnes, D.J. and Lough, J.M. (1996). Coral skeletons: Storage and recovery of environmental information. *Global Change Biol.*, 2: 569–582.
- Baumgartner, T.R. and Christensen, Jr.N. (1985). Coupling of the Gulf of California to large-scale interannual climatic variability. *J. Mar. Res.*, 43: 825–848.
- Beck, J.W., Edwards, R.L., Ito, E., Taylor, F.W., Recy, J., Rougerier, F., Joannot, P. and Henin, C. (1992). Sea surface temperature from coral skeletal strontium/calcium ratios. *Science*, 257: 644–647.
- Brocker, W.S. and Peng, T.H. (1982). *Tracers in the Sea*. Lamont-Doherty Geological Observatory Press, 690 pp.
- Cohen, A.L., Layne, G.D. and Hart, S.R. (2001). Kinetic control of skeletal Sr/Ca in a symbiotic coral: Implications for the paleotemperature proxy. *Paleoceanography*, 16: 20–26.
- Cohen, A.L., Owen, K.E., Layne, G.D. and Shimizu, N. (2002). The effect of algal symbionts on the accuracy of Sr/Ca paleotemperatures from coral. *Science*, 296: 331–333.

spatial and temporal scale, and that the differences between both signals are generally close to or smaller than the method resolution.

Figure 6 shows the anomaly of SST reconstructed from the Sr/Ca paleothermometer compared with the thermal anomaly of the Niño 3.4 region, considered an index of the evolution of ENSO events (e.g., Trenberth 1997, 2001). The high coherence between both signals shows that El Niño events constitute the main SST forcing in this region on an interannual scale (Baumgartner and Christensen, 1985; Trasviña *et al.*, 1999), though the difference in amplitude between both signals indicates that in this transitional Pacific region, the thermal anomalies generated by El Niño are less intense.

Acknowledgements

The authors thank Víctor A. Arias-Esquivel and Pedro G. Castro-Castro for their valuable help in the processing of the samples, and Roxana Rico and three anonymous reviewers for their comments. This work received financial support from UABC and CONACYT (projects 35200-T and F538-T9309).

English translation by Christine Harris.

- Correge, T., Delcroix, T., Récy, J., Beck, W., Cabioch, G. and Le Cornec, F. (2000). Evidence for stronger El Niño-Southern Oscillation (ENSO) events in a mid-Holocene massive coral. *Paleoceanography*, 15: 465–470.
- Crowley, T.J., Quinn, T. and Hyde, W.T. (1999). Validation of coral temperature calibrations. *Paleoceanography*, 14: 605–615.
- de Villiers, S. (1999). Seawater strontium and Sr/Ca variability in the Atlantic and Pacific oceans. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 171: 623–634.
- de Villiers, S., Shen, G.T. and Nelson, B.K. (1994). The Sr/Ca-temperature relationship in coralline aragonite: Influence of variability in (Sr/Ca) seawater and skeletal growth parameters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58: 197–208.
- de Villiers, S., Nelson, B.K. and Chivas A.R. (1995). Biological control on coral Sr/Ca and $\delta^{18}\text{O}$ reconstructions of sea surface temperatures. *Science*, 269: 1247–1249.
- Evans, M.N., Fairbanks, R.G. and Rubenstone, J.L. (1999). The thermal paleoceanographic signal of El Niño reconstructed from a Kiritimati Island coral. *J. Geophys. Res.*, 104: 13409–13421.
- Evans, M.N., Kaplan, A. and Cane, M.A. (2000). Intercomparison of coral oxygen isotope data and historical SST: Potential for coral-based SST field reconstructions. *Paleoceanography*, 15: 551–563.
- Fallon, S.J., McCulloch, M.T., van Woesik, R. and Sinclair, D. (1999). Corals at their latitudinal limits: Laser ablation trace element systematics in *Porites* from Shirigai Bay, Japan. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 172: 221–238.
- Fallon, S., McCulloch, M.T. and Alibert, C. (2003). Examining water temperature proxies in *Porites* corals from the Great Barrier Reef: A cross-shelf comparison. *Coral Reefs*, 22(4): doi: 10.1007/s00338-003-0322-5.
- Felis, T., Patzold, J. and Loya, Y. (2003). Mean oxygen-isotope signatures in *Porites* spp. corals: Inter-colony variability and correction for extension-rate effects. *Coral Reefs*, 22: 328–336.
- Gagan, M.K., Ayliffé, L.K., Hopley, D., Cali, J.E., Mortimer, G.E., Chapell, J., McCulloch, M.T. and Head, M.J. (1998). Temperature

- and surface-ocean water balance of the mid-Holocene tropical western Pacific. *Science*, 279: 1014–1018.
- Gagan, M.K., Ayliffe, L.K., Beck, J.W., Cole, J.E., Druffel, E.R.M., Dunbar, R.B. and Schrag, D.P. (2000). New view of tropical paleoclimate from corals. *Quat. Sci. Rev.*, 19: 45–64.
- Gregor, R.B. and Pingitore, N.E. (1997). Strontianite in coral skeletal aragonite. *Science*, 275: 1452–1454.
- Hart, S.R. and Cohen, A.L. (1996). An ion probe study of annual cycles of Sr/Ca and other trace elements in corals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60: 3075–3084.
- Heiss, G.A., Camoin, G.F., Eisenhauer, A., Wischow, D., Dullo, W.C. and Hansen, B. (1997). Stable isotope and Sr/Ca signals in corals from the Indian Ocean. *Proc. 8th Int. Coral Reef Symp.*, 2: 1713–1718.
- Kessler, W.S. (1990). Observations of long Rossby waves in the northern tropical Pacific. *J. Geophys. Res.*, 95: 5183–5218.
- Kinsman, D.J.J. and Holland, H.D. (1969). The co-precipitation of cations with CaCO₃-IV. The co-precipitation of Sr²⁺ with aragonite between 16°C and 96°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 33: 1–17.
- Lee, M.E. and Chelton, D. (1998). Inferred oceanic Kelvin/Rossby wave influence on North America west coast precipitation. NOAA Technical Memorandum, NWS WR-253, April 1998.
- Linn, L.J., Delaney, M.L. and Druffel, E.R.M. (1990). Trace metals in contemporary and seventeenth-century Galapagos coral: Records of seasonal and annual variations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54: 387–394.
- Linsley, B.K., Wellington, G.M. and Schrag, D.P. (2000). Decadal sea surface temperature variability in the subtropical South Pacific from 1726 to 1997 A.D. *Science*, 290: 1145–1108.
- Lough, J.M. (2004). A strategy to improve the contribution of coral data to high-resolution paleoclimatology. *Paleogeogr. Paleoclimatol. Paleoecol.*, 204: 115–143.
- Mann, M.E., Park, J. and Bradley, R.S. (1995). Global interdecadal and century-scale climate oscillations during the past five centuries. *Nature*, 378: 266–270.
- Marshall, J.F. and McCulloch, M.T. (2001). Evidence of El Niño and the Indian Ocean dipole from Sr/Ca derived SSTs for modern corals at Christmas Island, eastern Indian Ocean. *Geophys. Res. Lett.*, 28: 3453–3456.
- Marshall, J.F. and McCulloch, M.T. (2002). An assessment of the Sr/Ca ratio in shallow water hermatypic corals as a proxy for sea surface temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66: 3263–3280.
- McCulloch, M.T., Tudhope, A.W., Esat, T.M., Mortimer, G.E., Chapell, J., Pillans, B., Chivas, A.R. and Omura, A. (1999). Coral record of Equatorial sea-surface temperatures during the penultimate deglaciation at Huon peninsula. *Science*, 283: 202–204.
- Meibom, A., Stage, M., Wooden, J., Constantz, B.R., Dunbar, R.B., Owen, A., Grumet, N., Bacon, C.R. and Chamberlain, C.P. (2003). Monthly strontium/calcium oscillation in symbiotic coral aragonite: Biological effects limiting the precision of the paleotemperature proxy. *Geophys. Res. Lett.*, 30(7): 1418 doi:10.1029/2002GL016864.
- Min, G.R., Edwards, R.L., Taylor, R.W., Recy, J., Gallup, C.D. and Beck, J.W. (1995). Annual cycles of U/Ca in coral skeletons and U/Ca thermometry. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59: 2025–2042.
- Mitsuguchi, T., Matsumoto, E., Abe, O., Uchida, T. and Isdale, P.J. (1996). Mg/Ca thermometry in coral skeletons. *Science*, 274: 961–963.
- Mitsuguchi, T., Matsumoto, E., Abe, O., Uchida, T. and Isdale, P.J. (1997). Magnesium/calcium ratios of coral skeletons as a paleothermometer. *Proc. 8th Int. Coral Reef Symp.*, 2: 1701–1706.
- Mitsuguchi, T., Matsumoto, E. and Uchida, T. (2003). Mg/Ca and Sr/Ca ratios of *Porites* coral skeleton: Evaluation of the effect of skeletal growth rate. *Coral Reefs*, 22(4): doi: 10.1007/s00338-003-0326-1.
- Morse, J.W. and Bender, M.L. (1990). Partition coefficients in calcite: examination of factors influencing the validity of experimental results and their application to natural systems. *Chem. Geol.*, 82: 265–277.
- Oomori, T., Kaneshima, K., Nakamura, Y. and Kitano, Y. (1982). Seasonal variations of minor elements in coral skeletons. *Galaxea*, 1: 77–86.
- Paillard, D., Labeyrie, L. and Yiou, P. (1996). Macintosh program performs time-series analysis. *Eos Trans. AGU*, 77: 379.
- Parés-Sierra, A. and O'Brien, J.J. (1989). The seasonal and interannual variability of the California Current system: A numerical model. *J. Geophys. Res.*, 94: 3159–3180.
- Quinn, T.M. and Sampson, D.E. (2002). A multiproxy approach to reconstructing sea surface conditions using coral skeleton geochemistry. *Paleoceanography*, 17(4): 1062 doi: 10.1029/2000PA000528.
- Quinn, T.M., Taylor, F.W., Crowley, T.J. and Link, S.M. (1996). Evaluation of sampling resolution in coral stable isotope records: A case study using records from New Caledonia and Tarawa. *Paleoceanography*, 11: 529–542.
- Reynolds, R.W., Rayner, N.A., Smith, T.M., Stokes, D.C. and Wang, W. (2002). An improved *in situ* satellite SST analysis for climate. *J. Clim.*, 15: 1609–1625.
- Roden, G.I. (1971). Aspects of the transition zone in the northeastern Pacific. *J. Geophys. Res.*, 76: 3462–3475.
- Rollion-Bard, C., Blamart, D., Cuif, J.P. and Juillet-Leclerc, A. (2003). Microanalysis of C and O isotopes of azooxanthellate and zooxanthellate coral by ion microprobe. *Coral Reefs*, 22: 405–415.
- Schrag, D.P. (1999). Rapid analysis of high-precision Sr/Ca ratios in corals and other marine carbonates. *Paleoceanography*, 14: 97–102.
- Schrag, D.P. and Linsley, B.K. (2002). Corals, chemistry, and climate. *Science*, 296: 277–278.
- Shen, G.T. and Boyle, E.A. (1988). Determination of lead, cadmium and other trace metals in annually-banded corals. *Chem. Geol.*, 67: 47–62.
- Shen, C.C., Lee, T., Chen, C.Y., Wang, C.H., Dai, C.F. and Li, L.A. (1996). The calibration of D[Sr/Ca] versus sea surface temperature relationship for *Porites* corals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60: 3849–3858.
- Sinclair, D.J., Kinsley, L.P.J. and McCulloch, M.T. (1998). High resolution analysis of trace elements in corals by laser ablation ICP-MS. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62: 1889–1901.
- Slutz, R.J., Lubker, S.J., Hiscox, J.D., Woodruff, S.D., Jenne, R.L., Steurer, P.M. and Elms, J.D. (1985). Comprehensive Ocean-Atmosphere Data Set; Release 1. Climate Research Program, Boulder, Colorado.
- Smith, S.V., Buddemeier, R.W., Redalje, R.C. and Houck, J.E. (1979). Strontium-calcium thermometry in coral skeletons. *Science*, 204: 404–407.
- Trasviña, A., Lluh-Cota, D., Filonov, A.E. y Gallegos, A. (1999). Oceanografía y El Niño. En: V.O. Magaña (ed.), Los Impactos del Niño en México. SG-SEP, México, pp. 69–101.
- Trenberth, K.E. (1997). The definition of El Niño. *Bull. Am. Meteorol. Soc.*, 78: 2771–2777.

- Trenberth, K.E. (2001). Indices of the El Niño evolution. *J. Clim.*, 14: 1697–1701.
- Vazquez, J., Perry, K. and Kilpatrick, K. (1998). NOAA/NASA AVHRR Ocean Pathfinder Sea Surface Temperature Data Set. User's Reference Manual Version 4.0. JPL Publication D-14070.
- Weber, J.N. (1973). Incorporation of strontium into reef coral skeletal carbonate. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37: 2173–2190.
- Weber, J.N. and Woodhead, P.M.J. (1972). Temperature dependence of oxygen-18 concentration in reef coral carbonates. *J. Geophys. Res.*, 77: 463–473.
- Wei, G., Sun, M., Li, X. and Nie, B. (2000). Mg/Ca, Sr/Ca and U/Ca ratios of *Porites* coral from Sanya Bay, Hainan Island, South China Sea and their relationships to sea surface temperature. *Paleoceanogr. Paleoclimatol. Paleoecol.*, 162: 59–74.
- Wyrki, K. (1967). Circulation and water masses in the eastern equatorial Pacific ocean. *Int. J. Oceanol. Limnol.*, 1: 117–147.