

FRACCIONAMIENTO DEL ^{18}O EN LA ARAGONITA CORALINA DE *Porites lobata*: IMPLICACIONES EN LOS ESTUDIOS DE PALEOTEMPERATURA OCEANICA

^{18}O FRACTIONATION IN THE CORALLINE ARAGONITE OF *Porites lobata*: IMPLICATIONS IN OCEANIC PALEOTHERMOMETRY STUDIES

José D. Carriquiry*

Department of Geology
McMaster University
Hamilton, Ontario
L8S 4M1
Canadá

Recibido en agosto de 1994; aceptado en octubre 1994

RESUMEN

El presente estudio está fundamentalmente enfocado a un problema simple, pero relativamente imponderado: la sensibilidad térmica ($d\delta/dT$) del $\delta^{18}\text{O}$ del esqueleto coralino. Los estudios de paleotemperatura previamente realizados en esqueletos de coral han involucrado alternativamente: 1) el uso de la sensibilidad térmica del $\delta^{18}\text{O}$ de la calcita de moluscos (Epstein *et al.*, 1953) o 2) el valor de la pendiente ($\Delta\delta/\Delta T$) obtenida al comparar el intervalo de la temperatura extrema anual (donde el coral fue recolectado) con el intervalo extremo de los valores del $\delta^{18}\text{O}$, encontrado en las bandas anuales de crecimiento de los corales. Debido a que estas perspectivas involucran el uso de valores diferentes para la sensibilidad térmica del esqueleto coralino, la aplicación de ambas da lugar a discrepancias significativas en la reconstrucción de las paleotemperaturas oceánicas. Con la finalidad de resolver esta problemática, se llevó a cabo una calibración de campo entre la temperatura oceánica superficial (TOS) y la composición isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ de esqueletos coralinos de *Porites lobata*. Mediante la comparación de los valores mensuales de $\delta^{18}\text{O}$ del coral, obtenidos esclerocronológicamente, con los valores mensuales de la TOS de la costa costarricense, se obtuvo una ecuación de paleotemperatura para el coral *Porites lobata*. Asimismo, al incluir las correcciones por efecto de δw , se encontró que la ecuación para *Porites* muestra un fraccionamiento isotópico del ^{18}O , por efectos térmicos, entre 0.222 y 0.235‰/°C. Este estudio revela que la sensibilidad térmica de la aragonita coralina es ligeramente mayor que la de la calcita de moluscos. Por tanto, las aplicaciones futuras de paleotermometría oceánica con corales deberán evitar el uso de la sensibilidad térmica del $\delta^{18}\text{O}$ de la calcita biogénica, como se ha hecho en el pasado. El uso del valor de la pendiente obtenida aquí puede eliminar el problema común de la no correspondencia entre los valores de $\Delta T^{\circ}\text{C}$ estacional y los de $\Delta(\delta c - \delta w)$ obtenidos del esqueleto coralino.

Palabras clave: corales, geoquímica marina, isótopos estables, paleoceanografía.

ABSTRACT

This study is fundamentally focused on a simple, but relatively unpondered problem: the coral $\delta^{18}\text{O}$ temperature sensitivity ($d\delta/dT$). Previous paleotemperature studies of corals have involved the use of either: 1) the calcite's $\delta^{18}\text{O}$ temperature sensitivity for mollusks (Epstein *et al.*, 1953) or 2) the

* Dirección actual: División de Geoquímica Ambiental, Instituto de Investigaciones Oceanológicas, UABC, Apartado postal 453, Ensenada, Baja California, México.

slope value ($\Delta\delta/\Delta T$) obtained by comparing annual temperature extrema versus annual $\delta^{18}\text{O}$ extrema in the annual growth bands of coral skeletons. Because both perspectives involve the use of different values for the thermal sensitivity of the coral skeleton, significant discrepancies may be obtained while reconstructing oceanic paleotemperatures. In order to solve this problem, a field calibration was conducted by comparing the $\delta^{18}\text{O}$ composition of coral skeletons of *Porites lobata* with sea surface temperature (SST). A paleotemperature equation for *P. lobata* was determined by comparing the sclerochronologically determined monthly skeletal $\delta^{18}\text{O}$ values with monthly SST values for the Costa Rican coast. Additionally, when δw effects were considered in the coral skeletons, it was found that *Porites* yields a temperature dependent ^{18}O isotopic fractionation between 0.222 and 0.235‰/°C. This study reveals that the thermal sensitivity of the coralline aragonite is slightly larger than that for mollusk's calcite. Therefore, future oceanic paleotemperature applications that involve corals should avoid the use of the thermal sensitivity of the $\delta^{18}\text{O}$ of biogenic calcite, as has been done in the past. The use of the slope value proposed here may also eliminate the common problem of the seasonal $\Delta T^{\circ}\text{C}$ not matching the $\Delta(\delta c - \delta w)$ observed in the coral skeletons.

Key words: corals, marine geochemistry, stable isotopes, paleoceanography.

INTRODUCCION

Durante las últimas tres décadas se ha efectuado un gran esfuerzo para avanzar en el entendimiento de cómo el océano desarrolla su memoria (e.g., Berger *et al.*, 1993; Shackleton y Crowhurst, 1993; Burke *et al.*, 1990). Los hallazgos han sido de gran importancia en las ciencias de la tierra, especialmente en el estudio de la dinámica del clima mediante la observación de las fluctuaciones en la composición isotópica de oxígeno de los esqueletos calcáreos de organismos marinos a través del tiempo.

La estimación de la temperatura de los océanos antiguos mediante el estudio de la distribución de los isótopos de oxígeno entre el carbonato de calcio y el agua es considerada como uno de los alcances más relevantes y profundos en el campo de la geoquímica nuclear moderna (Craig, 1965). Los orígenes de tal logro se remontan a 1947, cuando H.C. Urey, basándose en la teoría termodinámica de sistemas isotópicos, sugirió que las variaciones en la temperatura del agua de la cual se precipitara carbonato de calcio deberían de dar lugar a variaciones medibles en la razón de los isótopos $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ en el carbonato de calcio precipitado. Aunque la literatura contiene muchos ejemplos interesantes de la aplicación de los isótopos de oxígeno en el estudio de problemas geológicos, aquéllos orientados al estudio de la dependencia térmica del fraccionamiento del ^{18}O entre los esqueletos calcáreos precipitados biológicamente

INTRODUCTION

The last thirty years have witnessed a great effort and advance in understanding how the ocean builds its memory (e.g., Berger *et al.*, 1993; Shackleton and Crowhurst, 1993; Burke *et al.*, 1990). The findings have attained great importance in the earth sciences, especially in the study of climate dynamics, by observing fluctuations in the oxygen-isotope composition of carbonate skeletons of marine organisms through time.

The estimation of temperatures of ancient oceans using measurements of the oxygen-isotope distribution between calcium carbonate and water is considered to be one of the most striking and profound achievements of modern nuclear geochemistry (Craig, 1965). The origins of such an achievement date back to 1947, when H.C. Urey, based on theories grounds concerning the thermodynamics of isotopic systems, suggested that variations in the temperature of water from which calcium carbonate precipitates would lead to measurable variations in the $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratio of calcium carbonate. Literature contains many interesting examples of the application of oxygen-isotope studies to geological problems; however, those focused on the temperature dependency of ^{18}O fractionation between biologically precipitated carbonate skeletons (either calcite or aragonite) and the water where they live are of especial interest in paleoceanographic research. Examples

(tanto calcita como aragonita) y el agua en la que estos viven son de especial interés en la investigación paleoceanográfica. Ejemplos de lo anterior son: 1) calcita/aragonita de moluscos marinos (Epstein *et al.*, 1953; Aharon y Chappell, 1983), 2) calcita de cerrípedos (Killingley y Newman, 1983), 3) calcita de cocolitofóridos (Dudley *et al.*, 1980), 4) calcita/aragonita de foraminíferos (Shackleton, 1974; Erez y Luz, 1983; Grossman y Ku, 1986), 5) aragonita de corales (Weber y Woodhead, 1972; Weil *et al.*, 1981; Dunbar y Wellington, 1981; McConnaughey, 1989; Carriquiry *et al.*, 1994), etc. Estos estudios son sin embargo muy numerosos y sus enfoques van más allá de los del presente artículo; Wefer y Berger (1991) han resumido y discutido los aspectos más relevantes de cada uno de ellos.

De manera general, el paleotermómetro de isótopos de oxígeno se basa en la suposición de que tanto la calcita como la aragonita biogénica se precipitan en equilibrio isotópico con el agua oceánica (Faure, 1991). Aunque este requisito es satisfecho sólo por muy pocos organismos calcáreos, como algunos moluscos (Epstein *et al.*, 1953) y foraminíferos (*e.g.*, Wefer y Berger, 1991), su aplicabilidad para reconstruir historias paleoambientales de largo plazo a escalas de variabilidad interanual, presenta algunas limitaciones. Exceptuando a los esqueletos de *Tridacna* (Aharon, 1991), las series de tiempo de $\delta^{18}\text{O}$ contenidas en los esqueletos de moluscos son cortas, usualmente menos de una década. Por otra parte, la resolución temporal de los registros isotópicos de foraminíferos en sedimentos marinos depende de la razón de sedimentación; en los mejores casos, la resolución temporal de estos registros comprende escalas de centurias a milenios.

Aunque algunos foraminíferos planctónicos, como *Globigerinoides sacculifer* (Erez y Luz, 1983), y bentónicos, como *Uvigerina peregrina* (Shackleton, 1974), precipitan sus esqueletos en el equilibrio isotópico con el medio o cerca de él, existen evidencias de que algunos morfotipos de estas especies, en las mismas muestras, presentan desviaciones significativas (de 0.5 a 1.0‰) con respecto a los valores en equilibrio isotópico (*e.g.*, Wefer y Berger,

1991). Ejemplos de estos estudios son: 1) marine mollusk calcite/aragonite (Epstein *et al.*, 1953; Aharon and Chappell, 1983), 2) barnacle calcite (Killingley and Newman, 1983), 3) coccolithophorid calcite (Dudley *et al.*, 1980), 4) foraminiferan calcite/aragonite (Shackleton, 1974; Erez and Luz, 1983; Grossman and Ku, 1986), 5) coral aragonite (Weber and Woodhead, 1972; Weil *et al.*, 1981; Dunbar and Wellington, 1981; McConnaughey, 1989; Carriquiry *et al.*, 1994), etc. These studies are, however, too numerous and beyond the scope of this paper. Wefer and Berger (1991) have summarized and discussed the relevant aspects of each of those studies.

In general, the oxygen-isotope paleothermometer is based on the assumption that biogenic calcites and aragonites are precipitated in isotopic equilibrium with sea water (Faure, 1991). Although this requirement is only met by a few carbonate-secreting organisms, such as mollusks (Epstein *et al.*, 1953) and foraminifera (*e.g.*, Wefer and Berger, 1991), their applicability to reconstruct long-term paleoenvironmental histories at interannual scales has some limitations. Except for *Tridacna* shells (Aharon, 1991), $\delta^{18}\text{O}$ time series in mollusks are short, usually less than a decade long. On the other hand, temporal resolution from isotopic foraminiferal records in marine sediments depends on sedimentation rates; in the best cases, the temporal resolution of these records are at centurial scale and most at millennial.

Although some planktonic foraminifera, such as *Globigerinoides sacculifer* (Erez and Luz, 1983), and benthic foraminifer *Uvigerina peregrina* (Shackleton, 1974) secrete their tests at, or close to, isotopic equilibrium, there is evidence that morphotypes of these specimens, from the same samples, show significant departures (0.5 to 1.0‰) from equilibrium (*e.g.*, Wefer and Berger, 1991; Williams *et al.*, 1988; Zahn *et al.*, 1986; Graham *et al.*, 1981; Woodruff *et al.*, 1980; Berger *et al.*, 1978; etc.). In spite of this disequilibrium, isotopic-foraminiferal studies form the spinal chord of Quaternary stratigraphy. It is therefore encouraging to note that, despite their isotopic disequilibrium, biogenic carbonates are still powerful tools for reconstructing paleoceanographic events.

1991; Williams *et al.*, 1988; Zahn *et al.*, 1986; Graham *et al.*, 1981; Woodruff *et al.*, 1980; Berger *et al.*, 1978; etc). A pesar de este desequilibrio, los estudios isotópicos de foraminíferos constituyen la "columna vertebral" de la estratigrafía del cuaternario. Por tanto, es alentador notar que aun en condiciones de desequilibrio isotópico, los carbonatos biogénicos se mantienen como poderosas herramientas para la reconstrucción de eventos paleoceanográficos.

En el caso de los corales, el desequilibrio isotópico tampoco debe ser una condición que limite las aplicaciones isotópicas en paleoceanografía. Aunque el desequilibrio isotópico en corales se detectó durante los estudios pioneros de Epstein *et al.* (1951, 1953), no fue sino hasta 1972 cuando Weber y Woodhead encontraron que, a pesar de este desequilibrio, los valores de $\delta^{18}\text{O}$ esquelético eran dependientes de la temperatura. Del mismo modo, las curvas de $\delta^{18}\text{O}$ esquelético contra temperatura para varios géneros de corales resultaron ser paralelas, o casi paralelas, a la curva de paleotemperatura isotópica establecida por Epstein *et al.* (1953); pero en cada caso, para una misma temperatura, las curvas de cada uno de los géneros de corales se presentaron desplazadas hacia valores más bajos en sus razones isotópicas de $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$.

Nuevas perspectivas en la paleoceanografía isotópica han demostrado que los corales pueden proveer información ambiental de alta resolución, a través de su señal isotópica (*e.g.*, Fairbanks y Dodge, 1979; Carriquiry *et al.*, 1988; McConnaughey, 1989; Druffel *et al.*, 1990; Cole y Fairbanks, 1990; Aharon, 1991; Shen *et al.*, 1992; Cole *et al.*, 1993; Carriquiry *et al.*, 1994) que otros organismos con esqueletos en equilibrio isotópico no pueden: en este caso, un registro continuo de alta resolución en escalas de tiempo interanual o estacional (*e.g.*, Aharon, 1991; Wefer y Berger, 1991). Está bien documentado que los registros temporales de coral pueden proveernos con varios siglos de información climática ininterrumpida (Dunbar *et al.*, 1987; Nozaki *et al.*, 1978).

Los datos disponibles sobre la dependencia térmica del fraccionamiento del ^{18}O en la aragonita coralina se originan tanto de corales ramificados como de corales masivos. Sin embargo,

In the case of corals, isotopic disequilibrium may not be a limiting condition for accurate applications in isotopic paleoceanography. Although isotopic disequilibrium in corals became apparent during the pioneering studies of Epstein *et al.* (1951, 1953), it was not until 1972 when Weber and Woodhead found that, despite this disequilibrium, $\delta^{18}\text{O}$ values were temperature dependent. Furthermore, the $\delta^{18}\text{O}$ versus temperature curves for various coral genera were parallel, or nearly parallel, to the isotopic paleotemperature scale established by Epstein *et al.* (1953), but in each case, the curves were displaced toward lower $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios at a given temperature.

New approaches in isotopic paleoceanography have shown that corals can provide high-resolution environmental information through the isotopic signal (*e.g.*, Fairbanks and Dodge, 1979; Carriquiry *et al.*, 1988; McConnaughey, 1989; Druffel *et al.*, 1990; Cole and Fairbanks, 1990; Aharon, 1991; Shen *et al.*, 1992; Cole *et al.*, 1993; Carriquiry *et al.*, 1994) that other organisms with skeletons in isotopic equilibrium cannot: for example, a continuous, high-resolution chronological record at interannual and seasonal timescales (*e.g.*, Aharon, 1991; Wefer and Berger, 1991). It is well documented that coral records can provide us with several centuries of non-interrupted climatic information (Dunbar *et al.*, 1987; Nozaki *et al.*, 1978).

The available data on the temperature dependency of ^{18}O fractionation in coralline aragonite originate from both branching and massive corals. Massive corals, however, such as *Porites lobata*, have been preferred over branching corals because of their annual density banding, longer climatic records and a greater preservation potential. Previous paleotemperature studies that involve massive corals have been primarily focused on the application of two perspectives: 1) the use of the temperature sensitivity ($d\delta/dT$) of the $\delta^{18}\text{O}$ mollusk's calcite (Epstein *et al.*, 1953) or 2) the use of the slope ($\Delta\delta/\Delta T$) obtained by comparing annual temperature extrema (from where the coral was collected) to the corresponding annual skeletal $\delta^{18}\text{O}$ extrema (*e.g.*, Fairbanks and Dodge, 1979;

los corales masivos, como *Porites lobata*, han sido los preferidos debido a que presentan un patrón de bandeamiento esquelético de carácter anual, contienen registros climáticos más largos y tienen un potencial de preservación mayor. Los estudios previos de paleotemperaturas en corales masivos se han fundamentado en la aplicación de dos perspectivas alternas: 1) el uso de la sensibilidad térmica ($d\delta/dT$) del $\delta^{18}\text{O}$ de la calcita de moluscos (Epstein *et al.*, 1953) o 2) el valor de la pendiente ($\Delta\delta/\Delta T$) obtenida al comparar el intervalo de la temperatura extrema anual (donde el coral fue recolectado) contra el intervalo extremo de los valores de $\delta^{18}\text{O}$ encontrado en las bandas de crecimiento de los corales (*e.g.*, Fairbanks y Dodge, 1979; Druffel, 1985; McConnaughey, 1989). Aunque esta última es la preferida por la mayoría de los autores, los valores de $d\delta/dT$ obtenidos mediante esta perspectiva son inexactos, debido a que se fundamentan en la suposición de que los efectos de la composición isotópica del agua de mar (δ_w) son inexistentes en la composición isotópica de los esqueletos coralinos (δ_c) del Pacífico tropical oriental y central. De hecho, los datos recientemente publicados por Cole y Fairbanks (1990), McConnaughey (1989) y Cole *et al.* (1993) muestran que esta área del océano Pacífico experimenta cambios marcados en δ_w , especialmente durante los eventos de El Niño, el cual también afecta el intervalo anual de la composición isotópica de δ_c . Con la finalidad de obtener una relación más confiable de la sensibilidad térmica del $\delta^{18}\text{O}$ del esqueleto coralino, se llevó a cabo una calibración de campo entre los valores mensuales del $\delta^{18}\text{O}$ esquelético y los valores mensuales de la temperatura oceánica superficial (TOS), haciendo correcciones por efecto de δ_w . El propósito de este trabajo es precisamente aplicar esta perspectiva y evaluar la precisión con la que los esqueletos de coral registran la historia térmica de los océanos tropicales.

MÉTODOS

Se recolectaron cinco colonias del coral *Porites lobata* en la isla del Caño, Costa Rica, a profundidades entre 1 y 15 m. La localización y

Druffel, 1985; McConnaughey, 1989). Although the latter is preferred by most authors, the $d\delta/dT$ values obtained with this perspective are inaccurate, because they are based on the assumption of nonexistent effects of the isotopic composition of sea water (δ_w) in the δ_c range of corals from the Eastern and Central Tropical Pacific. In fact, recently published data (Cole and Fairbanks, 1990; McConnaughey, 1989; Cole *et al.*, 1993) have shown that this area experiences δ_w changes, especially during El Niño-Southern Oscillation (ENSO) episodes, affecting the δ_c annual skeletal range of corals. In order to obtain a more reliable relationship of the thermal sensitivity of the $\delta^{18}\text{O}$ of the coral skeleton, a field calibration was conducted by comparing monthly $\delta^{18}\text{O}$ skeletal values with monthly sea surface temperature (SST) values, correcting for δ_w effects. The purpose of this work is to follow this approach and evaluate the precision with which coral skeletons record the thermal history of the tropical oceans

METHODS

Five coral colonies living between 1 and 15 m were collected from Isla del Caño, Costa Rica. The location and a detailed description of this locality is given in Carriquiry *et al.* (1994). In the laboratory, the coral colonies were pre-treated with diluted sodium hypochlorite in order to eliminate organic tissue remains and endolithic organisms (*i.e.*, fungi and microalgae). Later, they were rinsed and slabbed in the direction of the major growth axis. Skeletal samples were obtained from the coral slabs by drilling with a dentist-type drill, 0.5 mm diameter, preferably following one corallite along the major growth axis. Distance was measured from the top of the coral colony to the sampling hole. Aragonitic powders were analyzed for $\delta^{18}\text{O}$ in a VG Micromass 602D isotope ratio mass spectrometer, with a precision of 0.1‰. The annual chronology for each coral colony was determined from the seasonal cycle in the SST recorded in the $\delta^{18}\text{O}$ signal. Carriquiry *et al.* (1994) have validated this approach and reinforced it with the $\delta^{13}\text{C}$ signal which represents

descripción detallada de dicha localidad está reportada por Carriquiry *et al.* (1994). En el laboratorio, las colonias de coral fueron pretratadas con hipoclorito de sodio diluido, para eliminar restos orgánicos de tejido y de organismos endolíticos (*i.e.*, hongos y microalgas). Posteriormente, éstas fueron enjuagadas y seccionadas en la dirección del eje mayor de crecimiento. Las muestras para análisis isotópicos fueron obtenidas de las secciones esqueléticas mediante microbarrenado, con un barreno tipo dentista de 0.5 mm de diámetro, de preferencia siguiendo una misma coralita a lo largo del eje mayor de crecimiento. Se midieron las distancias entre cada perforación y la parte superior del coral. La composición isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ de los polvos aragoníticos, obtenidos mediante el barrenado, fue analizada en un espectrómetro de masas de relaciones isotópicas, marca VG Micromass 602D, con precisión de 0.1‰. La cronología anual de cada colonia de coral fue determinada a partir del ciclo estacional en la TOS, registrado en la señal de $\delta^{18}\text{O}$. Carriquiry *et al.* (1994) han validado esta perspectiva y la han reforzado con la señal de $\delta^{13}\text{C}$, que representa el ciclo anual de irradiación solar (Fairbanks y Dodge, 1979).

Para cada colonia de coral, la sección muestreada del esqueleto (perforación de muestreo) fue transformada al mes de formación correspondiente, para cada año de crecimiento esquelético, suponiendo que el crecimiento esquelético es constante a lo largo del año. Posteriormente, las series de tiempo de $\delta^{18}\text{O}$ obtenidas de cada una de las cinco colonias de corales fueron convertidas en un *índice esclerocronológico maestro* (serie de tiempo promedio), el cual consiste en la obtención de los valores promedio de $\delta^{18}\text{O}$ para cada mes de toda la serie de tiempo. Por ejemplo, los cinco valores de $\delta^{18}\text{O}$ para el mes de enero de 1981 fueron promediados para obtener el valor $\delta^{18}\text{O}$ de este mes. Se siguió el mismo procedimiento para cada uno de los meses a lo largo de toda la serie de tiempo (1981 a 1986). Este índice esclerocronológico maestro presenta las ventajas de filtrar el ruido en la TOS, de los lugares donde fueron recolectadas las colonias de coral (*i.e.*, diferentes ambientes arrecifales) y refuerza las ten-

the annual solar irradiance cycle (Fairbanks and Dodge, 1979).

For each coral sample, the sampled skeletal levels (sampling holes) were converted into months of the year, for each year of skeletal growth, assuming constant growth rates throughout the year. Later, using the $\delta^{18}\text{O}$ time series obtained from each of the five coral colonies, a *master index chronology* (a composite) was obtained by averaging the $\delta^{18}\text{O}$ values of the same month per year of skeletal growth. For example, the five $\delta^{18}\text{O}$ values of January 1981 were averaged to obtain a mean $\delta^{18}\text{O}$ value. The same procedure was followed for each month throughout the entire time series (1981 to 1986). This master index chronology has the advantage of filtering the SST noise from where the coral colonies were collected (*i.e.*, specific reef environments) and reinforcing the regional SST trends through time. Having obtained the mean monthly $\delta^{18}\text{O}$ value, the $\delta\text{c}-\delta\text{w}$ value (for each month) was calculated using the monthly δw value obtained from its relationship with salinity in the area, according to the relation obtained by Dunbar and Wellington (1981). Because rainfall controls the variability in salinity in the Eastern Tropical Pacific, and the seasonal and interannual variability in rainfall during this period (1981-86) was within the normal limits, it is assumed that the seasonal and interannual variability in δw was within the normal limits (Carriquiry *et al.*, 1994, p. 340). Therefore, seasonal variability in δw is assumed to be the same for every year of the time series. The 1981-86 SST data for the Costa Rican coast were obtained from monthly synoptic charts given in *Oceanographic Monthly Summary* and Glynn *et al.* (1988). Also, monthly SST measurements were made during 1985 at Isla del Caño, Costa Rica (data from Carriquiry, 1991).

RESULTS AND DISCUSSION

The resulting $\delta\text{c}-\delta\text{w}$ values and SST time series are shown in Fig. 1a. By regressing the monthly temperature and $\delta\text{c}-\delta\text{w}$ data (Fig. 1b) the following paleotemperature equation was obtained:

dencias regionales de la TOS a través del tiempo. Ya habiendo obtenido el índice maestro de $\delta^{18}\text{O}$, el valor $\delta\text{c}-\delta\text{w}$ (para cada mes) fue calculado usando el valor mensual de δw , obtenido de su relación con la salinidad para esta área, de acuerdo con la relación establecida por Dunbar y Wellington (1981). Debido a que la lluvia controla la variabilidad en la salinidad del océano pacífico oriental tropical, y a que durante este periodo (1981 a 1986) la variabilidad estacional e interanual en la precipitación pluvial se mantuvo dentro de los límites normales, se supone que la variación estacional e interanual de δw durante este periodo estuvo dentro de los límites normales (Carriquiry *et al.*, 1994, p. 340). Por tanto, la variabilidad estacional en δw se considera que fue la misma para todos los años de la serie de tiempo. Los datos de TOS de la costa de Costa Rica de 1981 a 1986 fueron obtenidos a partir de cartas mensuales sinópticas publicadas en *Oceanographic Monthly Summary* y Glynn *et al.* (1988). Asimismo, se realizaron mediciones mensuales durante 1985 en la isla del Caño, Costa Rica (datos en Carriquiry, 1991).

RESULTADOS Y DISCUSION

Los valores obtenidos de $\delta\text{c}-\delta\text{w}$ y la serie de tiempo de TOS se muestran en la Fig. 1a. Ajustando estos datos a un modelo de regresión lineal (Fig. 1b), se obtuvo la siguiente ecuación de paleotemperatura:

$$\delta\text{c}-\delta\text{w} = 1.36 - 0.222 (\text{t}^\circ\text{C}), (r = -0.83) \quad (1)$$

Es importante señalar que la resolución de muestreo (número de perforaciones barrenadas por año de crecimiento esqueletal) en este estudio varió de 4 a 12 muestras por año, dependiendo del ancho de la banda de crecimiento esqueletal. La resolución de muestreo promedio fue de seis muestras por año, lo que dio lugar a una medición isotópica bimensual. En las bandas de crecimiento de algunos corales, sin embargo, la más baja resolución de muestreo fue de cuatro muestras por año, dando lugar a una medición isotópica trimestral. Como se puede observar en la Fig. 1a, la señal mensual en la

$$\delta\text{c}-\delta\text{w} = 1.36 - 0.222 (\text{t}^\circ\text{C}), (r = -0.83) \quad (1)$$

It is important to point out that in this study, sampling resolution (number of drill holes per annual growth band) varied from 4 to 12 samples per year of skeletal growth, depending on the width of the growth band. The average sampling resolution was six samples per year, yielding one bimonthly isotopic measurement. In the growth bands of some corals, however, the lowest sampling resolution was four samples per year, yielding one trimestrial isotopic measurement. As can be observed in Fig. 1a, the monthly temperature signal contains too much high frequency noise that the sampling resolution was not able to retrieve from the coral isotopic record. However, by filtering the time series from both variables with a three-month running average, a very close match can be observed between both variables (Fig. 2a). In this figure, a strong SST control on the seasonal periodicity of the coral $\delta^{18}\text{O}$ signal can be observed. Also, the anomalous SST warming trend of the 1982-83 ENSO is faithfully recorded in the $\delta^{18}\text{O}$ record. A detailed discussion of the relation between the isotopic record and the timing and temperature elevation of this event is given in Carriquiry *et al.* (1994).

By regressing the trimestrial values, the following paleotemperature equation was obtained (Fig. 2b):

$$\delta\text{c}-\delta\text{w} = 1.72 - 0.235 (\text{t}^\circ\text{C}), (r = -0.90) \quad (2)$$

There are several approaches to estimate the temperature dependency of coral $\delta^{18}\text{O}$ composition and, in spite of the variety in the approaches, all of them have consistently obtained similar results. For example, using high-resolution sampling of *Montastrea annularis* coral heads from Bermuda, Jamaica and Barbados, Fairbanks and Dodge (1979) obtained a significant correlation between $\delta^{18}\text{O}$ measurements and monthly averages of water temperature at each site. This study revealed that skeletal $\delta^{18}\text{O}$ is shifted by +0.21 to +0.23‰ for every 1°C drop in temperature. Similarly, Druffel (1985) compared annual temperature ranges ($\Delta\text{T}^\circ\text{C}$)

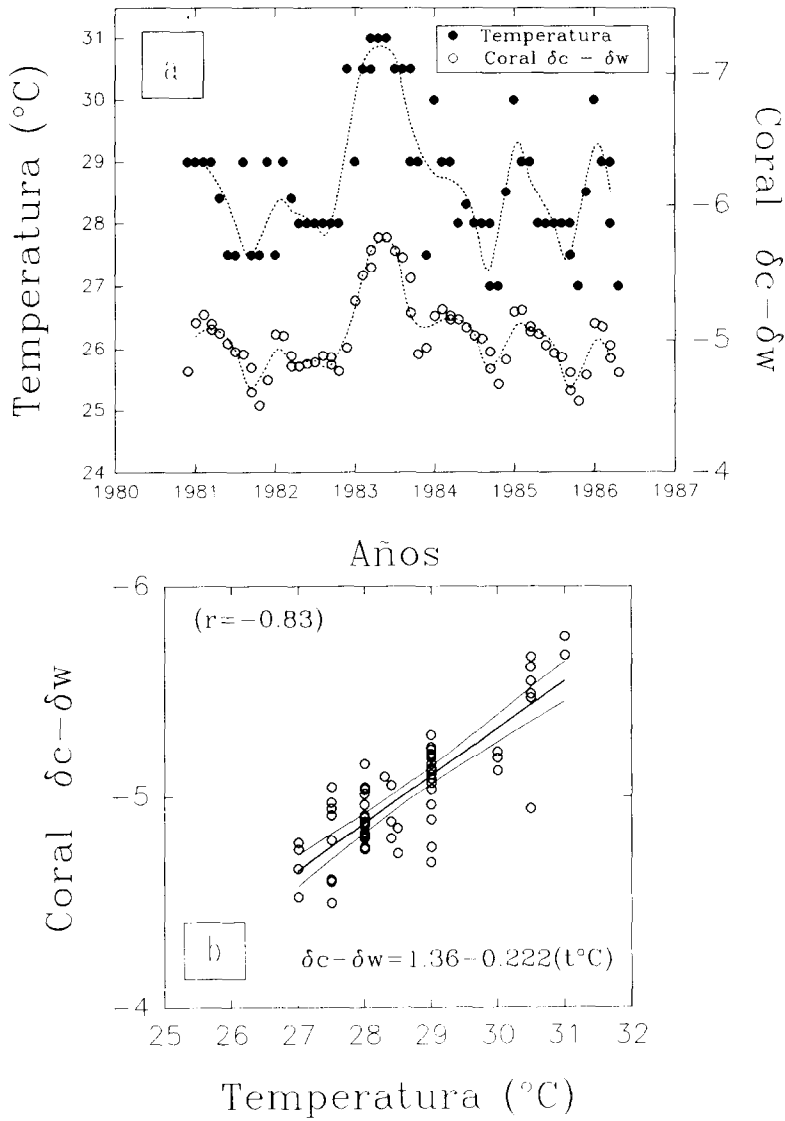


Figura 1. Cronología promedio del $\delta^{18}O$ obtenido del registro isotópico de cinco corales. a) Relación entre los valores mensuales de la TOS (círculos negros) y los valores mensuales de $\delta c - \delta w$ coralino (círculos blancos). b) Ajuste a una regresión lineal entre los valores de TOS y $\delta c - \delta w$, con un cinturón de confiabilidad del 95%. Las líneas superpuestas representan la media móvil trimestral.

Figure 1. Composite $\delta^{18}O$ chronology obtained from the $\delta^{18}O$ record of five corals. a) Relationship between monthly SST values (black circles) and monthly coral $\delta c - \delta w$ values (white circles). b) Linear regression of monthly SST and $\delta c - \delta w$ values with a confidence belt of 95% significance. The lines superimposed on each data set represent the three-month running mean.

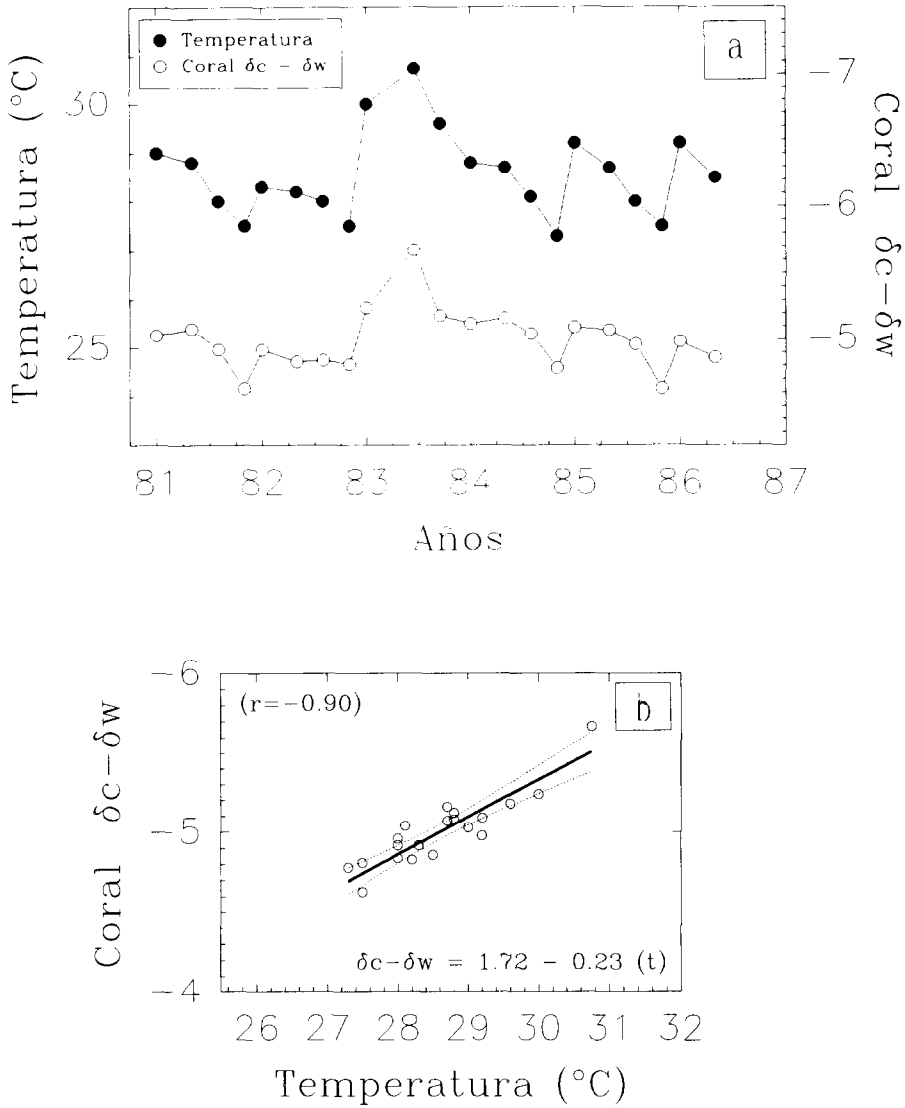


Figura 2. a) Cronología promedio del $\delta^{18}\text{O}$ obtenido del registro isotópico de cinco corales, basada en los valores trimestrales promedio de la TOS (círculos negros) y los valores de $\delta c - \delta w$ (círculos blancos). b) Ajuste de regresión lineal de los datos trimestrales de $\delta c - \delta w$ vs. TOS.

Figure 2. a) Composite $\delta^{18}\text{O}$ chronology obtained from the $\delta^{18}\text{O}$ record of five corals using the trimestrial average of SST (black circles) and $\delta c - \delta w$ (white circles). b) Linear regression of the trimestrial data of $\delta c - \delta w$ vs. SST.

TOS contiene demasiado ruido de alta frecuencia que la resolución de muestreo no fue capaz de recoger del registro isotópico coralino. Sin embargo, al filtrar las series de tiempo de ambas variables con una media móvil trimestral, se obtiene una gran semejanza entre las tendencias de ambas series de tiempo (Fig. 2a). En esta figura, se puede observar que la TOS tiene un fuerte control en la variabilidad de la señal isotópica ($\delta c - \delta w$) del coral. Es importante resaltar que también la tendencia anómala por calentamiento del océano superficial durante el fenómeno de El Niño 1982-83 es registrada fielmente por la señal isotópica del coral. Una discusión detallada sobre la relación del registro isotópico del coral con la cronología y elevación térmica de este evento se encuentra en Carriquiry *et al.* (1994).

Al proceder a ajustar los datos trimestrales a una regresión lineal, se obtuvo la siguiente ecuación de paleotemperatura (Fig. 2b):

$$\delta c - \delta w = 1.72 - 0.235 (t^{\circ}\text{C}), (r = -0.90) \quad (2)$$

Existen varias perspectivas para estimar la dependencia térmica de la composición del $\delta^{18}\text{O}$ coralino y, a pesar de su variedad, todas producen resultados similares. Por ejemplo, mediante un muestreo de alta resolución en colonias de *Montastrea annularis* de Bermudas, Jamaica y Barbados, Fairbanks y Dodge (1979) obtuvieron una correlación significativa entre las mediciones de $\delta^{18}\text{O}$ y los valores mensuales promedio de la TOS en cada localidad. Este estudio reveló que los valores de $\delta^{18}\text{O}$ esquelético cambiaban entre +0.21 y +0.23‰ por cada grado centígrado de descenso en la temperatura del agua. Similarmente, Druffel (1985) comparó los intervalos anuales en la temperatura ($\Delta T^{\circ}\text{C}$) oceánica con los intervalos anuales en la composición isotópica ($\Delta\delta^{18}\text{O}$) del coral *P. lobata* procedente de varios lugares del Pacífico tropical central y oriental. Bajo la suposición de que los efectos de δw en la señal isotópica del coral eran mínimos o insignificantes, esta autora encontró una correlación directa entre $\Delta T^{\circ}\text{C}$ y $\Delta\delta^{18}\text{O}$, caracterizada por una pendiente de 0.22‰/°C. Más recientemente, McConnaughey (1989) encontró que al ajustar una línea de re-

with annual ranges in the isotopic composition ($\Delta\delta^{18}\text{O}$) of the coral *P. lobata* from several locations across the Central and Eastern Tropical Pacific. Assuming that there was no δw effect in the $\delta^{18}\text{O}$ of the skeletons, a direct correlation was found between $\Delta T^{\circ}\text{C}$ and $\Delta\delta^{18}\text{O}$, characterised by a slope of 0.22‰/°C. More recently, by regressing annual skeletal $\delta^{18}\text{O}$ extrema against the annual SST extrema at Academy Bay, Galapagos Archipelago, McConnaughey (1989) obtained a paleotemperature equation for *P. lobata* with a temperature sensitivity of 0.21‰/°C. He also obtained a similar slope for *Pavona* (0.20‰/°C) from the same area. The slopes found throughout these studies are similar to the ones obtained by Patzold (1984) for *Porites* in the Philippines (0.20‰/°C) and by Weil *et al.* (1981) for *Pocillopora damicornis* in Hawaii (0.233‰/°C).

Although Eqs. 1 and 2 yield approximately equal temperatures for the range of applicability in coral reef environments (20-30°C), a further test is required to determine which one yields more coherent temperature values with the observed SST variability. For this, the skeletal $\delta c - \delta w$ values in Fig. 2 were used to generate predicted temperature values using both equations (Eqs. 1 and 2). Once the predicted temperature values for each equation were obtained, they were compared with the values observed. As can be observed in Fig. 3, the predicted temperature values for Eq. 1 (white circles) are within $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ of those predicted by Eq. 2 (black circles). In this figure, a diagonal line has been drawn to represent the ideal situation in which predicted and observed temperature values are equal. Furthermore, the data predicted by each equation are regressed with the observed data. The regression line obtained for Eq. 2 (dotted line) shows less deviation (within $\pm 0.3^{\circ}\text{C}$) from the ideal line (solid) than does the regression line for Eq. 1 (within $\pm 0.4^{\circ}\text{C}$) (dashed line). It is therefore concluded that paleotemperature Eq. 2 yields more coherent temperature values with the observed SST variability. Additionally, Eq. 2 may be more applicable to trace high-temperature events, such as El Niño oceanic warming episodes, since it was obtained from a relation (three-

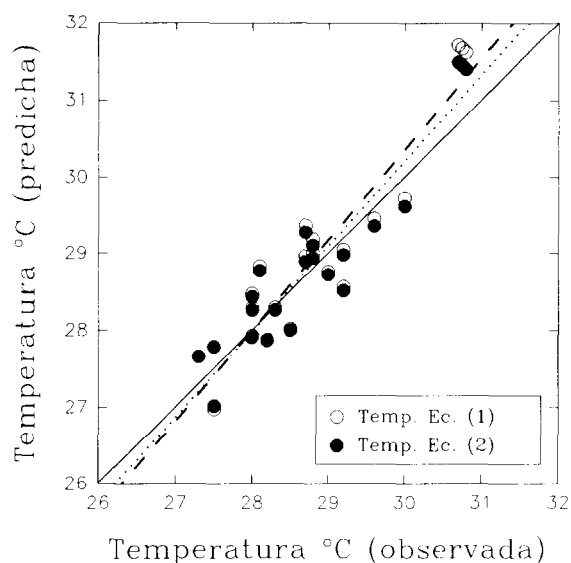


Figura 3. Comparación entre los valores observados de la TOS y las temperaturas predichas por las ecs. 1 (círculos blancos) y 2 (círculos negros). La línea diagonal continua representa una situación idealizada en la que los valores predichos son iguales a los observados. La línea punteada representa una regresión lineal de las temperaturas predichas por la ec. 2. La línea segmentada representa la regresión de los valores predichos por la ec. 1.

Figure 3. Comparison between observed SST and the temperatures predicted by Eqs. 1 (white circles) and 2 (black circles). The solid diagonal line represents an ideal situation in which observed and predicted temperatures are the same. The dotted line represents the regression of the temperatures predicted by Eq. 2. The dashed line represents the regression of the values predicted by Eq. 1.

gresión a los datos de los intervalos extremos anuales en la temperatura con los datos extremos anuales en el $\delta^{18}\text{O}$ esquelético, se obtiene una ecuación de paleotemperatura para *P. lobata* con una sensibilidad térmica de $0.21\text{‰}/^\circ\text{C}$. El mismo autor obtuvo valores de pendiente muy similares para el coral *Pavona* ($0.20\text{‰}/^\circ\text{C}$) de la misma localidad. Las pendientes encontradas en estos estudios son similares a las obtenidas por Patzold (1984) para *Porites* de Las Filipinas ($0.20\text{‰}/^\circ\text{C}$) y por Weil *et al.* (1981) en un estudio de laboratorio con *Pocillopora damicornis*, en Hawai ($0.233\text{‰}/^\circ\text{C}$).

Aunque con las ecs. 1 y 2 se obtienen valores de temperatura aproximadamente iguales para el intervalo de temperaturas aplicable a arrecifes coralinos (20 a 30°C), se requiere determinar cual de los dos produce valores más

month running mean) in which the low $\delta^{18}\text{O}$ peak in the skeletons, secreted during the 1982-83 ENSO (Fig. 2), had a greater weighted influence on the equation.

At the moment, there are only two paleotemperature equations for *P. lobata*: Eq. 3 by Weber and Woodhead (1972) and Eq. 4 by McConnaughey (1989):

$$\delta\text{c}-\delta\text{w} = 3.39 - 0.30 (\text{t}^\circ\text{C}) \quad (3)$$

$$\delta\text{c}-\delta\text{w} = 0.59 - 0.21 (\text{t}^\circ\text{C}) \quad (4)$$

It is obvious from the slope of the equations that significant thermal discrepancies can be obtained by applying them. Actually, Aharon (1991), in discussing their accuracy, concluded that a revision of the equations was needed.

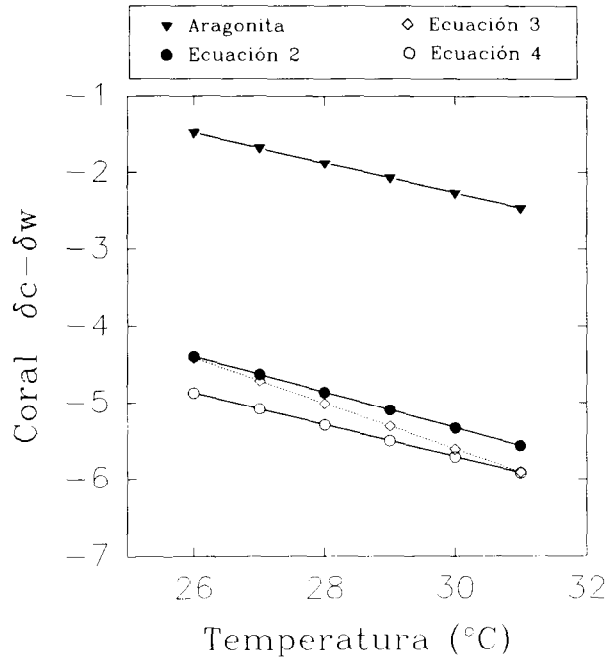


Figura 4. Comparación de las ecuaciones de paleotemperatura existentes para *Porites lobata* con los valores de aragonita en equilibrio isotópico con el agua oceánica (triángulos negros). La ec. 2 (círculos negros) fue obtenida en este estudio (Fig. 2b). La ec. 3 (diamantes blancos/línea punteada), por Weber y Woodhead (1972), y la ec. 4 (círculos blancos), por McConnaughey (1989).

Figure 4. A comparison of the available *Porites lobata* paleotemperature equations with aragonite in isotopic equilibrium with surrounding water (black triangles). Equation 2 (black circles) was obtained in this study (Fig. 2b), Eq. 3 (white diamonds/dotted line) by Weber and Woodhead (1972) and Eq. 4 (white circles) by McConnaughey (1989).

coherentes con respecto a la variabilidad en la TOS observada. Para esto, los valores de $\delta c - \delta w$ esquelético de la Fig. 2 fueron usados para generar los valores de temperatura predichos por ambas ecuaciones (ecs. 1 y 2). Una vez obtenidos los valores de temperatura predichos para cada ecuación, éstos se comparan con los valores reales observados. Como se puede ver en la Fig. 3, los valores de temperatura predichos por la ec. 1 (círculos blancos) se encuentran a $\pm 0.1^\circ\text{C}$ de los predichos por la ec. 2 (círculos negros). En esta figura se ha incluido una línea diagonal como marco de referencia para representar una situación idealizada, en la cual los valores de temperatura predichos sean iguales a

This author suggested that the intercepts should be around 1.63 and -0.68, instead of 3.39 and 0.59, respectively. It can be observed in Fig. 4 that Eq. 3 is inaccurate and inconsistent with the available data on coral $\delta^{18}\text{O}$ temperature sensitivity. This is because Weber and Woodhead (1972) did not correlate high-resolution sampling with discrete temperature data from the collection site. Their $\delta^{18}\text{O}$ values were obtained from crushed and homogenized coral heads, originating from widespread localities around the world. These $\delta^{18}\text{O}$ values were then correlated with the average annual temperature of the localities. Even though the information obtained by this procedure revealed the tem-

los observados. Del mismo modo, los datos predichos por cada ecuación son ajustados a una regresión lineal con los datos observados. La línea obtenida para la ec. 2 (línea punteada) muestra menor desviación (a $\pm 0.3^\circ\text{C}$) con respecto a la línea idealizada (línea continua) que la línea de la ec. 1 (a $\pm 0.4^\circ\text{C}$) (línea discontinua). Se concluye, por tanto, que la ec. 2 arroja valores de temperatura más coherentes con los observados en la serie de TOS. Asimismo, la ec. 2 puede ser más aplicable para detectar eventos de altas temperaturas, como los episodios de calentamiento del fenómeno de El Niño, debido a que ésta fue obtenida de una relación (media móvil trimestral) en la cual el pico isotópico negativo de $\delta^{18}\text{O}$ en los esqueletos, secretado durante el fenómeno de El Niño 1982-1983 (Fig.2), tiene una mayor influencia ponderada sobre la ecuación.

Actualmente, existen sólo dos ecuaciones de paleotemperatura para *P. lobata*: la de Weber y Woodhead (1972), ec. 3, y la de McConnaughey (1989), ec. 4:

$$\delta\text{c}-\delta\text{w} = 3.39 - 0.30 (t^\circ\text{C}) \quad (3)$$

$$\delta\text{c}-\delta\text{w} = 0.59 - 0.21 (t^\circ\text{C}) \quad (4)$$

Como es de esperarse por la diferencia en las pendientes de estas ecuaciones, se pueden generar discrepancias térmicas significativas cuando se aplican. De hecho, Aharon (1991) discutió la precisión de éstas y concluyó que era necesaria una revisión de ambas ecuaciones. Este autor sugirió que los términos de la ordenada al origen deben ser cercanos a 1.63 y -0.68, en vez de 3.39 y 0.59, respectivamente. En la Fig. 4 se puede observar que la ec. 3 es inexacta e inconsistente con los datos disponibles sobre la sensibilidad térmica del $\delta^{18}\text{O}$ esquelético de corales. Esto se debe a que Weber y Woodhead (1972) no correlacionaron un muestreo de alta resolución con datos discretos de temperatura del lugar de la recolección. Sus valores de $\delta^{18}\text{O}$ esqueléticos fueron obtenidos de colonias de coral previamente trituradas y homogenizadas, procedentes de diversas partes del mundo y los valores de $\delta^{18}\text{O}$ de estas muestras de coral fueron comparados con los valores de

peratura dependency of the $\delta^{18}\text{O}$ composition of corals, the precision and accuracy of the methodology was not enough to obtain a precise relationship between $\delta^{18}\text{O}$ and temperature. Additionally, δw effects were not taken into account during the study.

Although Eqs. 2 and 4 have similar temperature sensitivities (Fig. 4), Eq. 4 displays greater isotopic disequilibrium relative to aragonite in isotopic equilibrium with sea water. In Fig. 4, the aragonite line is obtained from the equation of Epstein *et al.* (1953) for biogenic calcite in isotopic equilibrium, plus a correction factor of 0.6‰ for the ^{18}O enrichment of aragonite relative to calcite, at the same temperature, as obtained by Taruntani *et al.* (1969). The degree of isotopic disequilibrium of *P. lobata* can be estimated as the difference (offset) between the observed $\delta\text{c}-\delta\text{w}$ and that expected for aragonite in isotopic equilibrium with surrounding water. For Costa Rican corals, isotopic disequilibrium is -3.0‰, which is within the known range for zooxanthellate scleractinian corals. Previous studies have shown the following offsets (for *Porites*) from aragonite in equilibrium: -3.1‰ for corals in the Philippines (Patzold, 1984), -3.4 to -4.0‰ for Galapagos Islands corals (McConnaughey, 1989), -3.7 to -4.1‰ for Red Sea corals (Klein *et al.*, 1992), and -4.7‰ for Australian corals (Aharon, 1991). The degree of isotopic disequilibrium determined by these authors may be due to: a) differences in growth rates of the corals involved (*i.e.*, rapid skeletogenesis correlated with larger isotopic disequilibrium: Land *et al.*, 1975; McConnaughey, 1989; Aharon, 1991) and b) differences in analytical pretreatment of coral samples (*i.e.*, bleaching, charring, H_2O_2 , low temperature treatment such as oxygen plasma) which affect the isotopic composition of the resulting carbonate in different manners (Land *et al.*, 1975; Weber *et al.*, 1976).

The application of the previous equations for paleotemperature determinations has the problem of the unknown ^{18}O content of paleoceans. Because the effect of the isotopic composition of paleoceanic water (δw) on the isotopic composition of the carbonate secreted during that time is unknown, it is necessary to

la temperatura promedio anual de cada localidad. Aunque la información obtenida por este procedimiento reveló la dependencia térmica de la composición isotópica en $\delta^{18}\text{O}$ de los esqueletos coralinos, la precisión y exactitud de su metodología no fue suficiente para obtener una relación precisa entre $\delta^{18}\text{O}$ esquelético y la temperatura. Aunado a esto, el efecto de δw en la composición isotópica del esqueleto de coral no fue tomado en cuenta durante el estudio.

Aunque las ecs. 2 y 4 tienen una sensibilidad térmica similar (Fig. 4), la ec. 4 presenta mayor desequilibrio isotópico relativo a la aragonita en equilibrio isotópico con el agua de mar. En la Fig. 4, la línea de la aragonita en equilibrio isotópico se obtuvo a partir de la relación de Epstein *et al.* (1953) para la calcita biogénica en equilibrio isotópico, más un factor de corrección de 0.6‰ por el enriquecimiento en ^{18}O de la aragonita con respecto a la calcita a una misma temperatura, de acuerdo con Taruntani *et al.* (1969). El grado de desequilibrio isotópico de *P. lobata* puede ser estimado como la diferencia o sesgo entre el valor observado de $\delta c - \delta w$ y el esperado para la aragonita en equilibrio isotópico con el medio circundante. Para corales de Costa Rica, el desequilibrio calculado es de -3.0‰, el cual se encuentra dentro del intervalo conocido para el desequilibrio isotópico de corales escleractíneos. Estudios previos han encontrado los siguientes sesgos (para *Porites*) con respecto a la aragonita en equilibrio isotópico: -3.1‰ en corales de las Filipinas (Patzold, 1984), -3.4 a -4.0‰ en corales de las islas Galápagos (McConnaughey, 1989), -3.7 a -4.1‰ en corales del Mar Rojo (Klein *et al.*, 1992) y -4.7‰ en corales de Australia (Aharon, 1991). El grado de desequilibrio isotópico determinado por estos autores puede ser debido a: a) diferencias en las razones de crecimiento esquelético entre los corales involucrados (*i.e.*, una génesis esquelético rápida está correlacionada con un mayor desequilibrio isotópico: Land *et al.*, 1975; McConnaughey, 1989; Aharon, 1991) y b) diferencias en el pretratamiento analítico de las muestras de coral entre los diversos estudios (*e.g.*, blanqueo con hipoclorito, calcinamiento, tratamiento con H_2O_2 , tratamiento a baja temperatura con plasma de oxígeno)

determine this effect in order to eliminate uncertainties in paleoceanographic research. Therefore, before determining the precision with which corals record thermal histories, it is necessary to evaluate the δw effect. In order to achieve this, the skeletal $\delta^{18}\text{O}$ values (δc) of a typical non-El Niño year (also with existing monthly temperature measurements) were corrected for δw effects and compared with the monthly SST data (table 1). According to Dunbar and Wellington (1981), δw in the area varies as a function of salinity through the relation $\delta w = -3.26 + 0.088 (S)$, where S is salinity expressed in parts per thousand. Because salinity in the study area fluctuates between 28 and 33‰ (Carriquiry *et al.*, 1994; Bennett, 1966), these values are within the salinity interval with which the above equation was calibrated (27 to 34.5‰). According to this equation, the monthly δw values for Isla del Caño were obtained from long-term monthly salinity values for the Costa Rican coast (Bennett, 1966). Later, the $\delta c - \delta w$ for each month was calculated and compared with the corresponding monthly SST values (table 1). Coincidentally, by regressing the SST and $\delta c - \delta w$ data of 1985, the equation's terms are very similar to those of Eq. 2: 1.68 for the intercept and a slope of -0.23.

It is important to point out that there is very little information on the isotopic composition of sea water (δw) and its variability in the Eastern Tropical Pacific Ocean. The only available information on a locality close to Isla del Caño is from Dunbar and Wellington (1981). Although this information is particular for the Gulf of Panama, McConnaughey (1989) established that the water mass from the Gulf of Panama presents a wide spatial distribution in the Eastern Tropical Pacific Ocean (from Central America to the Galapagos Islands) because a complex current system converges in this zone that disperses this water mass in extensive areas. In particular, the current system off the coast of Panama is relevant in explaining the vast spatial distribution of the waters of this region. This system of currents consists of: the Coastal Costa Rican Current, the North Equatorial Current, the Equatorial Countercurrent (in particular the northern one) and the Panama Current

Tabla 1. Serie de tiempo de $\delta^{18}\text{O}$ del *índice esclerocronológico maestro* para el año de 1985 (valores δc). Se incluyen también los valores mensuales promedio de la temperatura oceánica superficial (TOS) medidos en isla del Caño, Costa Rica, durante 1985 (Carriquiry, 1991) y los valores mensuales promedio de salinidad. Los valores δw fueron obtenidos de su relación con la salinidad (véase el texto). Se incluyen los valores mensuales de δc y $\delta\text{c}-\delta\text{w}$ y al pie de la tabla se muestran los intervalos anuales correspondientes.

Table 1. $\delta^{18}\text{O}$ time series of the coral *master index chronology* for the year of 1985 (δc values). Also included are the monthly sea surface temperature (SST) measurements at Isla del Caño, Costa Rica, during 1985 (Carriquiry, 1991) and the average monthly salinity values. δw data was obtained from its relationship with salinity (see text). The annual ranges in δc , uncorrected (δc) and corrected ($\delta\text{c}-\delta\text{w}$) for δw -effects are shown at the bottom of the table.

Mes	δc *	δw	$\delta\text{c}-\delta\text{w}$ **	TOS/SST	Salinidad (‰)
Enero	-5.64	-0.43	-5.21	30	32
Febrero	-5.56	-0.34	-5.22	29	33
Marzo	-5.48	-0.38	-5.10	29	32.5
Abril	-5.44	-0.38	-5.06	29	32.5
Mayo	-5.38	-0.34	-5.04	28	33
Junio	-5.30	-0.34	-4.96	28	33
Julio	-5.24	-0.34	-4.90	28	33
Agosto	-5.21	-0.34	-4.87	28	33
Septiembre	-5.18	-0.43	-4.75	28	32
Octubre	-5.21	-0.60	-4.61	27.5	30
Noviembre	-5.31	-0.78	-4.53	27	28
Diciembre	-5.42	-0.69	-4.73	28.5	29
Media	-5.36	-0.45	-4.92	28.3	31.75

* $\Delta\delta\text{c} = 0.46\text{‰}$

** $\Delta(\delta\text{c}-\delta\text{w}) = 0.69\text{‰}$

que afectan de manera diferente la composición isotópica del carbonato resultante (Land *et al.*, 1975; Weber *et al.*, 1976).

La aplicación de las ecuaciones anteriores para determinar paleotemperaturas presenta el problema de la necesidad de conocer el contenido de ^{18}O de los paleocéanos. Debido a que se desconoce el efecto de la composición isotópica del agua (δw) de los paleocéanos sobre la composición isotópica del carbonato formado en ese entonces, es necesario determinar este efecto con la finalidad de eliminar incertidumbres en la investigación paleoceanográfica. Por consiguiente, antes de evaluar la precisión con la que los corales registran la historia térmica del océano, es necesario evaluar los efectos producidos

(north-south). The first two are responsible for carrying the waters from the Panamanian coast to the Costa Rican coast and Isla del Caño; the last two are responsible for carrying these waters to the Galapagos Islands (Glynn and Wellington, 1983; Wyrki, 1966). Therefore, it is plausible that Isla del Caño is influenced by the Gulf of Panama water mass because of its proximity to the Gulf of Panama. In particular, McConnaughey (1989) found that of the five water masses found in the Eastern Tropical Pacific Ocean, only the Gulf of Panama water mass presents a clear relationship (highly significant) between δw and salinity. In fact, by calculating the average isotopic composition of Isla del Caño through this relationship, a value

por δw en la composición isotópica del coral. Con la finalidad de lograr lo anterior, los valores de $\delta^{18}\text{O}$ esquelético (δc) de un año normal (sin efectos del fenómeno de El Niño [1985] y para el cual se hicieron mediciones mensuales de TOS en el área de estudio) fueron corregidos por los efectos de δw y comparados con los datos mensuales de la TOS (tabla 1). De acuerdo con Dunbar y Wellington (1981), la δw en el área varía en función de la salinidad mediante la relación $\delta w = -3.26 + 0.088 (S)$, donde S es salinidad en partes por mil. Debido a que la salinidad en esta área de estudio fluctúa entre 28 y 33‰ (Carriquiry *et al.*, 1994; Bennett, 1966), estos valores están dentro del intervalo de salinidades para el que fue calibrada la ecuación anterior (27 a 34.5‰). De acuerdo con esa ecuación, los valores mensuales de δw para la isla del Caño fueron obtenidos a partir de los valores mensuales promedio de salinidad para la región costera de Costa Rica (Bennett, 1966). Posteriormente, el valor de $\delta c - \delta w$ obtenido para cada mes de 1985 fue calculado y comparado con los valores mensuales correspondientes de la TOS (tabla 1). Coincidentemente, al ajustar estos datos a una regresión lineal, los términos de la ecuación resultante fueron muy similares a los de la ec. 2, 1.68 para la ordenada al origen y -0.23 para la pendiente.

Es importante señalar que existe muy poca información sobre la composición isotópica del agua de mar (δw) y la variabilidad de ésta, en el océano Pacífico tropical oriental. Los únicos estudios existentes para una localidad cercana a la isla del Caño son los realizados por Dunbar y Wellington (1981). Aunque esta información es particular para el golfo de Panamá, McConnaughey (1989) estableció que la masa de agua del golfo de Panamá presenta una amplia distribución espacial en el Pacífico tropical oriental (de América Central hasta las islas Galápagos), debido a que en esta zona converge un complejo sistema de corrientes que distribuyen esta masa de agua en áreas extensas. En particular, el sistema de corrientes frente a las costas de Panamá es de relevancia para explicar la amplia distribución espacial de las aguas procedentes de esta región. Este sistema está compuesto principalmente por: la corriente cos-

of $\delta w = -0.45\text{‰}$ is obtained, which is very similar to the one reported by McConnaughey (1989) for the Gulf of Panama water mass ($\delta w = -0.5\text{‰}$).

In order to evaluate the precision of Eq. 2, the average environmental conditions for Isla del Caño were used ($T = 28.3^\circ\text{C}$, $\delta w = -0.45$ and $\Delta T = 3^\circ\text{C}$) for a normal (non-El Niño) year for which monthly SST measurements exist (table 1). Using Eq. 2, a comparison can be made between predicted [$\delta c - \delta w = -5.38$, $\Delta(\delta c - \delta w) = 0.69$] and measured [$\delta c = -5.36$, $\Delta\delta c = 0.46$] values (table 1). The difference between measured and predicted values (δc vs. $\delta c - \delta w$) is equal to 0.02‰, which is below the instrumental precision (0.1‰). Therefore, the precision of the paleotemperature equation is limited by the analytical precision ($\sim 0.5^\circ\text{C}$). Moreover, the difference between $\Delta\delta c$ and $\Delta(\delta c - \delta w)$ is equal to 0.23 (table 1). This difference is the actual effect of the isotopic composition of sea water on the carbonate (δw effect), equivalent to about 33% of the $\delta^{18}\text{O}$ signal. A similar δw effect ($\sim 30\%$) was found by Dunbar and Wellington (1981) for corals in the Gulf of Panama.

Previous isotopic studies with corals have shown that the entire seasonal SST range is not completely recorded in the annual coral ^{18}O range (Goreau, 1977; Emiliani *et al.*, 1978; Aharon, 1991; Klein *et al.*, 1992, 1993). Explanations for this situation have involved: a) physiological factors (Goreau, 1977; Emiliani *et al.*, 1978) and b) the lack of a high resolution sampling procedure (Fairbanks and Dodge, 1979). Some other plausible causes may be: c) growth cessation at temperature minima (Hudson *et al.*, 1976) or maxima (Leder *et al.*, 1991; Goreau and MacFarlane, 1990) and d) the application of inaccurate $d\delta/dT$ sensitivity of the available coral thermometers (Aharon, 1991). Regarding the latter, Carriquiry *et al.* (1994) have pointed out that there is no theoretical basis for predicting coral $d(\delta^{18}\text{O})/dT$ or $d\delta/dT$ sensitivity, and therefore, its calculation has relied on empirical approaches; the values so obtained are very similar to the ones obtained for calcite in isotopic equilibrium.

The $d\delta/dT$ values available from literature

tera de Costa Rica, la corriente norecuatorial, la contracorriente ecuatorial (en particular la del norte) y la corriente de Panamá (norte-sur). Las dos primeras son responsables de llevar las aguas que están frente a las costas de Panamá hacia las costas de Costa Rica y la isla del Caño; las últimas dos son responsables de llevarlas hacia las islas Galápagos (Glynn y Wellington, 1983; Wyrski, 1966). Por lo anterior, es muy factible que dada la cercanía de la isla del caño con el golfo de Panamá, ésta sea influenciada por la masa de agua del golfo de Panamá. Particularmente, McConnaughey (1989) encontró que de las cinco masas de agua del océano Pacífico tropical oriental, sólo la del golfo de Panamá presenta una relación directa (altamente significativa) entre δw y salinidad. De hecho, al calcular la composición isotópica promedio del agua oceánica en la isla del Caño mediante la relación anteriormente mencionada, se obtiene un valor de $\delta w = -0.45\text{‰}$, que es muy similar al determinado por McConnaughey (1989) para la masa de agua del golfo de Panamá ($\delta w = -0.5\text{‰}$).

Con la finalidad de evaluar la precisión de la ec. 2, se usaron las condiciones ambientales promedio en isla del Caño como marco de calibración ($T = 28.3^{\circ}\text{C}$, $\delta w = -0.45$ y $\Delta T = 3^{\circ}\text{C}$) para un año normal (sin El Niño) del cual existieran mediciones mensuales de TOS (tabla 1). Utilizando la ec. 2, se puede hacer una comparación entre los valores predichos por la ecuación [$\delta c - \delta w = -5.38$, $\Delta(\delta c - \delta w) = 0.69$] y los medidos en el coral [$\delta c = -5.36$, $\Delta\delta c = 0.46$] (tabla 1). La diferencia entre los valores medidos y los predichos (δc vs. $\delta c - \delta w$) es igual a 0.02‰ , la cual está por debajo de la precisión instrumental (0.1‰). Por tanto, la precisión de la ecuación de paleotemperatura está solamente limitada por la precisión instrumental ($\sim 0.5^{\circ}\text{C}$). Asimismo, la diferencia entre los valores de $\Delta\delta c$ y $\Delta(\delta c - \delta w)$ es igual a 0.23 (tabla 1). Esta diferencia es precisamente el efecto de la composición isotópica del agua (efecto δw) sobre la composición del carbonato, equivalente a aproximadamente 33% de la señal isotópica del $\delta^{18}\text{O}$ esquelético del coral. Dunbar y Wellington (1981) encontraron un efecto δw similar ($\sim 30\%$) en corales del golfo de Panamá.

(i.e., 0.20 to $0.233\text{‰}/^{\circ}\text{C}$) fall within a range close to the one obtained for calcite in equilibrium ($0.21\text{‰}/^{\circ}\text{C}$). The spread of the former, however, is large enough to yield discrepancies of 1.5°C in a 2.0‰ skeletal range. The $d\delta/dT$ value obtained in this study (i.e., 0.222 - $0.235\text{‰}/^{\circ}\text{C}$), however, is in close agreement with the upper values reported in literature. It is therefore concluded that the temperature sensitivity of the $\delta^{18}\text{O}$ of coralline aragonite is slightly larger than the one obtained for biogenic calcite in isotopic equilibrium.

SUMMARY AND CONCLUSIONS

Paleotemperature studies of massive corals, such as *P. lobata*, have been preferred over branching corals because of their annual density banding, longer records and a greater preservation potential. The precision of the paleotemperature equations obtained in this study is $\sim 0.5^{\circ}\text{C}$, and the temperature sensitivity ($d\delta/dT$) of coral $\delta^{18}\text{O}$ ranges from 0.222 to $0.235\text{‰}/^{\circ}\text{C}$. Equation 2, which involves the use of a larger slope value, is apparently more coherent when comparing predicted temperature data with observed SST variability. One possible advantage of this equation is that none of the previous paleotemperature equations for *P. lobata* has been calibrated at El Niño temperature conditions. Because the value of the slope in a linear regression model is strongly affected by extreme values (those in the tails of the distribution), the calibration of paleotemperature equations for corals under the influence of ENSO warming conditions yields equations with more realistic temperature sensitivity ($d\delta/dT = \text{slope}$), avoiding in this way the possibility of generating outlier values by using extreme values for which the paleotemperature equation was not calibrated.

Although isotopic disequilibrium in Costa Rican corals is within the known range for *P. lobata*, the relative differences amongst corals from widespread localities may be due to: a) differences in growth rates of the corals involved and/or b) differences in sample treatment (e.g., bleaching and charring). As Aharon (1991) suggests, the adoption of a standard

Algunos estudios isotópicos previos han determinado que el intervalo estacional de la TOS no se alcanza a registrar completamente en el intervalo anual del $\delta^{18}\text{O}$ coralino (Goreau, 1977; Emiliani *et al.*, 1978; Aharon, 1991; Klein *et al.*, 1992, 1993). Las explicaciones para ello han sido: a) factores fisiológicos (Goreau, 1977; Emiliani *et al.*, 1978) y b) baja resolución de muestreo del esqueleto (Fairbanks y Dodge, 1979). Puede explicarse plausiblemente por algunos otros mecanismos: c) cese de crecimiento a temperaturas mínimas (Hudson *et al.*, 1976) y/o máximas (Leder *et al.*, 1991, Goreau y MacFarlane, 1990) y d) la aplicación de alguna de las pendientes ($d\delta/dT$) de las ecuaciones de paleotemperatura disponibles, las cuales son inexactas (Aharon, 1991). Con respecto al último punto, Carriquiry *et al.* (1994) han señalado que no existe una base teórica para predecir la sensibilidad térmica de la relación $d(\delta^{18}\text{O})/dT$ o $d\delta/dT$ y, por tanto, su cálculo ha dependido de perspectivas empíricas; los valores obtenidos de este modo son muy similares a los obtenidos para la calcita en equilibrio isotópico.

Los valores de $d\delta/dT$ citados en la literatura (*i.e.*, 0.20 a 0.233‰/°C) se encuentran dentro de un intervalo cercano al valor obtenido para la calcita en equilibrio (0.21‰/°C). La dispersión de los primeros, sin embargo, es suficientemente grande como para dar lugar a discrepancias de 1.5°C en un intervalo esquelético de 2.0‰. El valor de $d\delta/dT$ obtenido en este estudio (*i.e.*, 0.222-0.235‰/°C) está de acuerdo con los valores máximos de $d\delta/dT$ señalados en la literatura. Se concluye, por tanto, que el valor de la sensibilidad térmica del $\delta^{18}\text{O}$ de la aragonita coralina es ligeramente mayor que el obtenido para la calcita biogénica en equilibrio isotópico.

SUMARIO Y CONCLUSIONES

Los estudios de paleotemperatura han utilizado preferentemente corales masivos, como *P. lobata*, antes que corales ramificados, debido a que los primeros presentan bandas anuales de crecimiento esquelético, registros climáticos más largos y un potencial de preservación mucho

technique for the pretreatment of coral aragonite may improve the accuracy of coral thermometers for future work.

The calibration perspective of the coral thermometer in this study is slightly different from those obtained previously. This perspective presents the advantages of: 1) having been calibrated with real oceanic temperatures (measured in the field) and isotopic values of coralline skeletons and 2) its calibration involved corrections for δ_w effects on the isotopic composition of the coral skeleton. Therefore, it is concluded that the temperature sensitivity of the $\delta^{18}\text{O}$ of coralline aragonite is slightly larger than the one obtained for biogenic calcite in isotopic equilibrium. This situation implies that if the $d\delta/dT$ value for calcite is used in a coral whose annual $\delta^{18}\text{O}$ range is 3‰, the annual temperature range so obtained would yield an error of 1.3°C (overestimated). Therefore, future oceanic paleothermometry applications involving corals should avoid using the temperature sensitivity of biogenic calcite, as is being done in some cases.

ACKNOWLEDGEMENTS

Special thanks to Ted McConaughy (United States Geological Survey) and Paul Aharon (Louisiana State University) for their disinterested support in reviewing a very early version of this article. I also thank M.J. Risk and H.P. Schwarcz (McMaster University) for their support. The data of this article were generated during the Ph.D. study of the author with financial support from Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Mexico, International Centre for Ocean Development, Halifax, Canada, and from logistic and financial support of M.J. Risk and H.P. Schwarcz through the National Science Engineering Research Council, Canada. Thanks also to Julio Villaescusa and Roxana Rico who reviewed this article. I also want to thank Adolfo Molina-Cruz, Corina Solís and an anonymous reviewer whose reflexive observations and suggestions improved this article. This article was prepared under the auspices of the División de Geoquímica Ambiental of the Instituto de Investigaciones Ocea-

mayor. La precisión de las ecuaciones de paleotemperatura obtenidas en este estudio es de -0.5°C y la sensibilidad térmica ($d\delta/dT$) del $\delta^{18}\text{O}$ coralino se presenta entre 0.222 y $0.235\text{‰}/^{\circ}\text{C}$. La ec. 2, que incluye el valor de la pendiente más grande, es aparentemente más coherente cuando se comparan sus valores predichos de temperatura oceánica superficial con los valores observados. Una posible ventaja de esta ecuación es que ninguna de las ecuaciones previas de paleotemperatura para *P. lobata* ha sido calibrada bajo condiciones térmicas del fenómeno de El Niño. Debido a que el valor de la pendiente de un modelo de regresión lineal es fuertemente afectado por valores extremos (aquellos en las colas de la distribución), la calibración de ecuaciones de paleotemperatura para corales bajo condiciones del fenómeno de El Niño da lugar a la obtención de un valor de la sensibilidad térmica ($d\delta/dT = \text{pendiente}$) más realista, y evita así la obtención de valores disparados que se generarían al utilizar valores extremos para los cuales la ecuación de paleotemperatura no fue calibrada.

Aunque el desequilibrio isotópico en corales de Costa Rica se presenta dentro de los valores registrados para *P. lobata*, la diferencia entre los distintos estudios de corales de distintas localidades geográficas puede ser debida a: a) diferencias en la razón de crecimiento esquelético de los corales involucrados y/o b) diferencias en el método de pretratamiento de las muestras de coral (e.g., blanqueo y calcinación). De acuerdo con lo sugerido por Aharon (1991), si en un futuro todos los investigadores adoptaran una técnica común en el pretratamiento de la aragonita coralina, se lograrían mejoras significativas en la exactitud de los termómetros coralinos.

La perspectiva de calibración del termómetro coralino en el presente estudio es ligeramente diferente de la de los obtenidos previamente. Esta perspectiva presenta las ventajas de: 1) haberse calibrado con valores de temperatura oceánica reales (observados en el campo) y con valores isotópicos del esqueleto coralino y 2) que su calibración involucró correcciones del efecto de la composición isotópica del agua oceánica (efecto δ_w) sobre la composición

isotópica del esqueleto coralino. Por lo anterior, se concluye que la sensibilidad térmica del $\delta^{18}\text{O}$ de la aragonita coralina es ligeramente mayor que la obtenida para la calcita biogénica en equilibrio isotópico. Lo anterior implica que en el caso de que fuese aplicado el valor de $d\delta/dT$ para la calcita, en un coral cuyo intervalo anual de $\delta^{18}\text{O}$ fuese de 3‰, el cálculo del intervalo anual de la temperatura ambiental arrojaría un error (por sobrestimación) de 1.3°C . Por tanto, las aplicaciones futuras de paleotermometría oceánica con corales deberían de evitar la utilización de la sensibilidad térmica de la calcita biogénica, como se sigue presentando en algunos casos.

English translation by the author.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece especialmente a Ted McConnaughey (United States Geological Survey), Paul Aharon (Louisiana State University), Mike Risk y Henry Schwarcz (ambos de McMaster University, Canadá) su desinteresada cooperación al haber revisado una versión inicial de este artículo. También se agradece a M.J. Risk y H.P. Schwarcz el apoyo financiero para la generación de los datos de este estudio, que formó parte de la tesis doctoral del autor. El Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología y el *International Centre for Ocean Development* de Canadá proporcionaron apoyo financiero. Gracias también a Julio Villaescusa y Roxana Rico por haber revisado este artículo. Por último, deseo agradecer a Adolfo Molina-Cruz, Corina Solís y un revisor anónimo las reflexivas observaciones y sugerencias que beneficiaron al presente trabajo. Este artículo fue escrito bajo los auspicios de la División de Geoquímica Ambiental, del Instituto de Investigaciones Oceanológicas de la UABC.

REFERENCIAS

Aharon, P. (1991). Recorders of reef environment histories: stable isotopes in corals,

- giant clams, and calcareous algae. **Coral Reefs**, 10: 71-90.
- Aharon, P. and Chappel, J. (1983). Carbon and oxygen isotope probes of reef environmental histories. In: D.J. Barnes (ed.), **Perspectives on Coral Reefs**, Brian Clouston, Publisher, pp. 1-15.
- Bennett, E.B. (1966). Monthly charts of surface salinity in the eastern tropical Pacific Ocean. **Inter-American Tuna Commission**, 11: 3-41.
- Berger, W.H., Killingley, J.S. and Vincent, E. (1978). Stable isotopes in deep-sea carbonates: Box Core ERDC-92, west equatorial Pacific. **Oceanol. Acta**, 1: 203-216.
- Berger, W.H., Bickert, T., Jansen, E., Wefer, G. and Yasuda, M. (1993). The central mystery of the Quaternary Ice Age. A view from the South Pacific. **Oceanus**, Winter 1993/94: 53-56.
- Burke K., Francis, P. and Wells, G. (1990). Importance of the geologic record in understanding global change. **Palaeogeogr., Palaeoclim., Palaeoecol.** (Global Planet. Change Sect.), 89: 193-204.
- Carriquiry, J.D. (1991). Geochemical and sedimentological characteristics of the 1982-83 El Niño warming event in an East Pacific Reef. Ph.D. Dissertation, **McMaster University**, Canada.
- Carriquiry, J.D., Risk, M.J. and Schwarcz, H.P. (1988). Timing and temperature record from stable isotopes of the 1982-83 El Niño warming event in Eastern Pacific corals. **Palaos**, 3: 359-364.
- Carriquiry, J.D., Risk, M.J. and Schwarcz, H.P. (1994). Stable isotope geochemistry of corals from Costa Rica as proxy indicator of the El Niño/Southern Oscillation (ENSO). **Geochim., Cosmochim., Acta**, 58: 335-351
- Cole, J.E. and Fairbanks, R.G. (1990). The Southern Oscillation recorded in the ^{18}O of corals from Tarawa Atoll. **Paleoceanography**, 5: 669-683.
- Cole, J.E., Shen, G.T. and Fairbanks, R.G. (1993). Recent variability in the Southern Oscillation: Isotopic results from a Tarawa Atoll coral. **Science**, 260: 1790-1793.
- Craig, H. (1965). The measurement of oxygen isotope paleotemperatures. In: E. Tongiorgi (ed.), **Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures**. Consiglio N.D.R., L.D.G. Nucleare, Pisa, pp. 161-182.
- Druffel, E.M. (1985). Detection of El Niño and decade time scale variations of sea surface temperature from banded coral records: Implications for the carbon dioxide cycle. In: E.T. Sundquist and W.S. Broecker (eds.), **The Carbon Cycle and Atmospheric CO_2 : Natural Variations Archean to Present**. American Geophysical Union, Washington, D.C., pp. 111-122.
- Druffel, E.R.M., Dunbar, R.B., Wellington, G.M. and Minnis, S.A. (1990). Reef building corals and identification of ENSO warming episodes. In: P.W. Glynn (ed.), **Global Ecological Consequences of the 1982-83 El Niño-Southern Oscillation**. Elsevier Oceanography Series, pp. 233-254.
- Dudley, W.C., Duplessy, J.C., Blackwelder, P.L., Brand, L.E. and Guillard, R.R.L. (1980). Coccoliths in Pleistocene-Holocene nannofossil assemblages. **Nature**, 285: 222-223.
- Dunbar, R.B. and Wellington, G.M. (1981). Stable isotopes in a branching coral monitor seasonal temperature variation. **Nature**, 293: 453-455.
- Dunbar, R.B., Wellington, G.M. Colgan, M. and Glynn, P.W. (1987). Galapagos massive corals: an annual record of eastern tropical Pacific climate during the past 400 years. **EOS**, 68: 1743.
- Emiliani, C., Hudson, J.H., Shinn, E.A. and George, R.Y. (1978). Oxygen and carbon isotopic growth record in a reef coral from the Florida Keys and a deep-sea coral from Blake Plateau. **Science**, 202: 627-629.
- Epstein, S., Buschbaum, R., Lowenstam, H.A. and Urey, H.C. (1951). Carbonate-water isotopic temperature scale. **Bull. Geol. Soc. Am.**, 62: 417-426.
- Epstein, S., Buschbaum, R., Lowenstam, H.A. and Urey, H.C. (1953). Revised carbonate-water isotopic temperature scale. **Bull. Geol. Soc. Am.**, 64: 1315-1325.

- Erez, J. and Luz, B. (1983). Experimental paleotemperature equation for planktonic foraminifera. **Geochim. Cosmochim. Acta**, 47: 1025-1031.
- Fairbanks, R.G. and Dodge, R.E. (1979). Annual periodicity of the $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios in the coral *Montastrea annularis*. **Geochim. Cosmochim. Acta**, 43: 1009-1020.
- Faure, G. (1991). **Principles and Applications of Inorganic Geochemistry**. MacMillan Publ. Co., N.Y., 626 pp.
- Glynn, P.W., Cortés, J., Guzman, H.M. and Richmond, R.H. (1988). El Niño (1982-83) associated coral mortality and relationship to sea surface temperature deviations in the Tropical Eastern Pacific. **Proc. 6th Int. Coral Reef Symp.**, 3: 237-243.
- Glynn, P.W. and Wellington, G.M. (1983). **Coral and Coral Reefs of the Galapagos Islands**. Univ. of California Press., 330 pp.
- Goreau, T.J. and MacFarlane, A.H. (1990). Reduced growth rate of *Montastrea annularis* following the 1987-88 coral bleaching event. **Coral Reefs**, 8: 211-215.
- Goreau, T.J. (1977). Coral skeletal chemistry: physiological and environmental regulation of stable isotopes and trace metals in *Montastrea annularis*. **Proc. R. Soc. Lond. B**, 196: 291-315
- Graham, D.W., Corliss, B.H., Bender, M.L. and Keigwin Jr., L.D. (1981). Carbon and oxygen isotopic disequilibria of recent deep-sea benthic foraminifera. **Mar. Micropaleontol.**, 6: 483-497.
- Grossman, E.L. and Ku, T.L. (1986). Oxygen and Carbon isotope fractionation in biogenic aragonite: Temperature effects. **Chem. Geol.**, 59: 59-74
- Hudson, J.H., Shinn, E.A., Halley, R.B. and Lidz, B. (1976). Sclerochronology: a tool for interpreting past environments. **Geology**, 4: 361-364
- Killingley, J.S. and Newman, W.A. (1983). ^{18}O fractionation in barnacle calcite: a barnacle paleotemperature equation. **J. Mar. Res.**, 40: 893-901.
- Klein, R., Patzold, J., Wefer, G. and Loya, Y. (1992). Seasonal variation in the stable isotopic composition and skeletal density pattern of the coral *Porites lobata* (Gulf of Eilat, Red Sea). **Marine Biology**, 112: 259-263.
- Klein, R., Patzold, J., Wefer, G. and Loya, Y. (1993). Depth-related timing of density band formation in *Porites* spp. corals from the Red Sea inferred from X-Ray chronology and stable isotope composition. **Mar. Ecol. Prog. Ser.**, 97: 99-104.
- Land, L.S., Lang, J.C. and Barnes, D.J. (1975). Extension rate: a primary control on the isotopic composition of West Indian (Jamaican) scleractinian reef coral skeletons. **Mar. Biol.**, 33: 221-233.
- Leder, J.J., Zsmant, A.M. and Swart, P.K. (1991). The effects of prolonged "bleaching" on skeletal banding and stable isotopic composition in *Montastrea annularis*. Preliminary observations. **Coral Reefs**, 10: 19-27.
- McConnaughey, T.A. (1989). ^{13}C and ^{18}O disequilibrium in biological carbonates: I. Patterns. **Geochim. Cosmochim. Acta**, 53: 151-162.
- Nozaki, Y., Rye, D.M., Turekian, K.K. and Dodge, R.E. (1978). A 200 year record of carbon-13 and carbon-14 variations in a Bermuda coral. **Geophys. Res. Lett.** 5: 825-828.
- Patzold, J. (1984). Growth rhythms recorded in stable isotopes and density bands in the reef coral *Porites lobata* (Cebu, Philippines). **Coral Reefs**, 3: 87-90.
- Shackleton, N. (1974). Attainment of isotopic equilibrium between ocean water and the benthonic foraminifera genus *Uvigerina*: isotopic changes in the ocean during the last glacial. **Cent. Nat. Rech., Sci. Colloq. Int.**, 219: 203-209.
- Shackleton, N. and Crowhurst, S. (1993). Details that make the difference. **Oceanus**, Winter 1993/94, 45-48.
- Shen, G.T., Cole, J.E., Lea, D.W., Linn, L.J., McConnaughey, T.A. and Fairbanks, R.G. (1992). Surface ocean variability at Gala-

- pagos from 1936-1982: Calibration of geochemical tracers in corals. **Paleoceanography**, 7: 563.
- Tarantani, T., Clayton, R.N. and Mayeda, T.K. (1969). The effect of polymorphism and magnesium substitution on oxygen isotope fractionation between calcium carbonate and water. **Geochim. Cosmochim. Acta**, 33: 987-996.
- Urey, H.C. (1947). The thermodynamic properties of isotopic substances. **J. Chem. Soc.**, 562-561.
- Weber, J.N. and Woodhead, P.M.J. (1972). Temperature dependence of oxygen-18 concentration in reef coral carbonates. **J. Geophys. Res.**, 77: 464-473.
- Weber, J.N., Deines, P., Weber, P.H. and Baker, P.A. (1976). Depth-related changes in the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio of coral carbonate deposited by the Caribbean reef-frame-building coral *Montastrea annularis*. **Geochim. Cosmochim. Acta**, 40: 31-39.
- Wefer, G. and Berger, W.H. (1991). Isotope paleontology: growth and composition of extant calcareous species. **Marine Geology**, 100: 207-248.
- Weil, S.M., Buddemeier, R.W., Smith, S.V. and Kroopnick, P.M. (1981). The stable isotope composition of coral skeletons: control by environmental variables. **Geochim. Cosmochim. Acta**, 45: 1147-1153.
- Williams, D.F., Ehrlich, R., Spero, H.J., Healy-Williams, N. and Gary, A.C. (1988). Shape and isotopic differences between conspecific foraminiferal morphotypes and resolution of paleoceanographic events. **Palaeogeog., Palaeoclimat., Palaeoecol.**, 64: 153-162.
- Woodruff, J., Savin, S.M. and Douglas, R.G. (1980). Biological fractionation of oxygen and carbon isotopes by Recent benthic foraminifera. **Mar. Micropaleontol.**, 5: 3-11.
- Wyrski, K. (1966). Oceanography of the eastern equatorial Pacific Ocean. **Oceanogr. Mar. Biol. Ann. Rev.**, 4: 33-68.
- Zahn, R., Win, K. and Sarnthein, M. (1986). Benthic foraminiferal ^{13}C and accumulation rates of organic carbon: *Uvigerina peregrina* group and *Cibicidoides Wuellerstorfi*. **Paleoceanography**, 1: 27-42.