



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES OCEANOLÓGICAS
POSGRADO EN OCEANOGRAFÍA COSTERA

**Reconstrucción de la variabilidad climática reciente en el Pacífico
Nororiental Tropical mediante trazadores geoquímicos en corales**

TESIS

QUE PARA CUBRIR PARCIALMENTE LOS REQUISITOS NECESARIOS PARA
OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

Julio Alberto Villaescusa Celaya

Ensenada, Baja California

Diciembre del 2004

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES OCEANOLÓGICAS
POSGRADO EN OCEANOGRAFÍA COSTERA

**Reconstrucción de la variabilidad climática reciente en el Pacífico
Nororiental Tropical mediante trazadores geoquímicos en corales**

PRESENTA

Julio Alberto Villaescusa Celaya

APROBADA:



Dr. José Domingo Carriquiry Beltrán



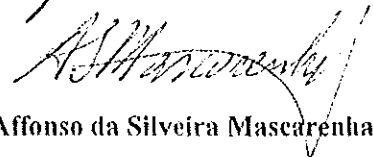
Dra. María Lucila Lares Reyes



Dr. Victor Froylán Camacho Ibar



Dr. Alejandro Cabello Pasini



Dr. Affonso da Silveira Mascarenhas Jr.

Ensenada, Baja California

Diciembre del 2004

Resumen

La variabilidad climática en el Pacífico Tropical Mexicano es una pieza clave para entender los mecanismos de transporte de calor y humedad del Pacífico Tropical hacia el hemisferio norte y el papel que juegan estos mecanismos para regular el clima a escala global. Es conocido que, a una escala interanual, los cambios de temperatura y de los patrones de circulación atmosférica asociados con el fenómeno de El Niño – Oscilación del Sur (ENOS) modulan en gran parte el clima global. Sin embargo, existe un gran desconocimiento sobre la variabilidad de baja frecuencia del Pacífico, así como del comportamiento del El Niño a largo plazo, debido a la falta de registros climáticos de alta resolución que se extiendan en tiempo sobre los cortos registros instrumentales. Con el fin de reconstruir la variabilidad climática del Pacífico Nororiental Tropical durante los últimos 170 años, en este estudio se utilizaron las señales geoquímicas de alta resolución de Sr/Ca, Mg/Ca, $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ contenidas en esqueletos de corales de la región Transicional del Pacífico Mexicano. Los corales estudiados fueron recolectados en El Cardonal, B.C.S., localidad situada en la Boca del Golfo de California, y en Isla San Benedicto e Isla Clarión, ambas pertenecientes al Archipiélago de las Islas Revillagigedo, Colima. Mientras que el principio metodológico para la medición de los isótopos estables $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ en carbonatos biogénicos está bien establecido, la sensibilidad térmica de la razón molar de Sr/Ca ($\sim 0.06 \text{ mmol/mol}^\circ\text{C}$) requiere de un procedimiento analítico de alta precisión. Con este propósito, se diseñó un método optimizado para la medición precisa de las razones Sr/Ca y Mg/Ca en carbonatos biogénicos empleando un espectrómetro de emisión atómica con plasma de acoplamiento inducido (ICP-AES). El procedimiento se basó en la calibración de la razón de intensidad *versus* la razón de concentraciones. La precisión obtenida con el método fue de $\pm 0.3 \%$ ($\pm 0.5^\circ\text{C}$, 1σ) para la razón molar Sr/Ca y de $\pm 0.4 \%$ ($\pm 0.3^\circ\text{C}$, 1σ) para el Mg/Ca, que es adecuado para los propósitos de reconstrucción paleoclimática con corales. Se calcularon las calibraciones de Sr/Ca y Mg/Ca contra la temperatura local, para los tres corales utilizados en este estudio. La respuesta térmica calculada para el coral *Pavona* sp colectado en El Cardonal, fue similar a las

calibraciones publicadas para el género, pero es más baja que las calculadas para los corales del género *Porites* de Isla San Benedicto e Isla Clarión. Se comparan las calibraciones obtenidas en nuestros corales y las publicadas para ambos géneros. El resultado de esta comparación nos indica que las razones molares de Sr/Ca y Mg/Ca, pueden ser consideradas paleotermómetros altamente confiables (precisión mejor que ± 0.4 °C) cuando son calibrados con las temperaturas locales. Adicionalmente a la calibración, la temperatura reconstruida de los paleotermómetros de Sr/Ca y Mg/Ca de nuestros corales fueron comparadas con la temperatura oceánica superficial (TOS) de una base de datos independientes. Esta comparación reveló que en general los corales son capaces de reflejar fielmente la TOS a diferentes escalas espacio temporales en esta región del Pacífico. Se analizaron los registros geoquímicos de Sr/Ca, Mg/Ca, $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ en corales colectados del Pacífico Transicional Mexicano (PTM) y se interpretaron en términos de los principales forzamientos climáticos del Pacífico. La señal térmica del Sr/Ca de los corales mostró que el PTM es sensible a las variaciones climáticas en escalas interanual, interdecadal y secular. La variabilidad interanual en el PTM estuvo claramente asociada a los forzamientos de ENOS. No obstante la señal de ENOS resultó ser más intensa en la Boca del Golfo de California comparada con el Archipiélago de las Revillagigedo. La frecuencia interdecadal en la señal de Sr/Ca de San Benedicto y Clarión mostró una clara coherencia con la Oscilación Decadal del Pacífico (ODP). Sin embargo, durante los periodos de cambio de fase de la ODP (de cálido a frío o viceversa), ocurre un evidente desfase entre la señal geoquímica de los corales con la ODP, lo que sugiere que las condiciones climáticas del PTM no responden instantáneamente a los cambios del Pacífico norte durante los periodos de transición (cambio de fase) de la ODP. Se encontró que la TOS reconstruida del Sr/Ca en San Benedicto se correlaciona positivamente a largo plazo con la anomalía térmica de la región de El Niño 3.4 (120° – 170° W, 5° S – 5° N) y con el registro térmico del aire en el Hemisferio Norte. Esta relación implica que la respuesta del PTM a la conexión entre el forzamiento térmico del océano ecuatorial y la temperatura de la atmósfera baja a nivel hemisférico. La composición isotópica del agua ($\delta^{18}\text{O}_w$), reconstruida del $\delta^{18}\text{O}$ y Sr/Ca, respondió directamente a los cambios en la salinidad y se relacionó con el

balance hidrológico regional a largo plazo. La señal reconstruida de la $\delta^{18}\text{O}_w$ de San Benedicto varió positivamente con la posición de la Zona de Convergencia Intertropical (ZCIT). La correlación entre ambas señales, así como los cambios en la precipitación derivada del registro de la $\delta^{18}\text{O}_w$, mostró un patrón de variabilidad de baja frecuencia, coherente con los cambios interdecadales en la intensidad de los eventos ENOS.

Ensenada, Baja California. Diciembre de 2004

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. José Domingo Carriquiry Beltrán, por ofrecerme la oportunidad de participar en sus proyectos, pero sobre todo por su motivación, esfuerzos y exigencias en los más altos estándares académicos, por su amistad y su apoyo.

A los sinodales; Dra. Ma. Lucila Lares Reyes, Dr. Victor F. Camacho Ibar, Dr. Alejandro Cabello Pasini y al Dr Affonso Da Silveira Mascarenhas Jr, que con sus valiosas observaciones, sugerencias, críticas y correcciones, ayudaron a mejorar este trabajo.

Aquellas las personas que me apoyaron en el trabajo de laboratorio. Al Dr. José D. Carriquiry Beltrán por el entrenamiento y supervisión en espectrometría de masas de alta resolución, M.C. Guilleremo Horta Puga, M.C. Pedro G. Castro Castro y al M.C. Victor A. Arias Esquivel.

Por el apoyo en la colecta de corales, particularmente al Cap. Chales Moore y a la fundación Algalita, al M.C. Amilcar Leví Cupul Magaña, M.C. Fabían A. Rodríguez Zaragoza, M.C. Pedro Medina Rosas, Oc. Alwin A. Van der Heiden Roosen.

A la Dra Rosana D'Arrigo (LDEO, Universidad de Columbia) quien gentilmente me proporcionó los datos de la reconstrucción del Índice de la Oscilación Decadal del Pacífico reconstruido con anillos de árboles. Se agradece también al Dr Michael Mann (Universidad de Virginia) por los los programas para el análisis espectral Multi-Taper (MTM).

Al Dr. Adán Mejía Trejo por su ayuda y asesoría en la programación de Matlab y extracción de datos climáticos de las bases.

Este trabajo fue realizado gracias al apoyo financiero de la Universidad Autónoma de Baja California (Proyecto 4041), al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por su apoyo al Proyecto CONACyT (Convenio 35200-T) y al proyecto de infraestructura de CONACyT (Convenio F538-T9309). Un agradecimiento personal al personal del IIO-

UABC, particularmente al Oc. Alfredo Chee Barragán su buena disposición en apoyarme, así como a Rosita y Magui.

Al CONACYT y al programa SEP - PROMEP por las becas recibidas durante el desarrollo de este trabajo.

DEDICATORIA

Este trabajo que representa la culminación de una etapa importante de mi vida y está totalmente dedicado a mi familia:

Especialmente a Roxana por todo su amor, comprensión y apoyo incondicional en cada momento

Para mis hijos

Alberto y Julio

A mis padres

Armando y Elsa

A mis hermanos

Hayde, Rosy, Tutis y Pipo

ÍNDICE

Capítulo I. Introducción General.....	1
I.1. Introducción.....	2
I.2. Antecedentes.....	3
<i>Paleoceanografía con corales</i>	<i>3</i>
<i>Isótopos estables de oxígeno ($\delta^{18}O$)</i>	<i>5</i>
<i>Isótopos de carbono ($\delta^{13}C$).....</i>	<i>11</i>
<i>Razones Sr/Ca y Mg/Ca.....</i>	<i>12</i>
I.3. Características climáticas y oceanográficas del Pacífico Mexicano.....	15
<i>Estado medio.....</i>	<i>15</i>
<i>Variabilidad estacional.....</i>	<i>17</i>
<i>Variabilidad de baja frecuencia (interanual a secular).....</i>	<i>20</i>
I.4. Materiales y métodos.....	24
<i>Extracción de los coral y cronología.....</i>	<i>24</i>
<i>Tratamiento del coral para el análisis elemental.....</i>	<i>26</i>
<i>Cuantificación de Sr, Mg y Ca.....</i>	<i>28</i>
<i>Análisis de isótopos estables.....</i>	<i>29</i>
Capítulo II. Determinación simultánea de las razones Mg/Ca y Sr/Ca en carbonatos biogénicos por espectrometría de emisión atómica con plasma de acoplamiento inducido (ICP-AES) axial y un dispositivo de inyección de	

carga (DIC) como detector.....	31
Resumen.....	32
II. 1 Introducción.....	32
II.2. Materiales y métodos.....	35
<i>Instrumento</i>	35
<i>Líneas de emisión</i>	36
<i>Estándares de calibración</i>	39
<i>Estándar de coral</i>	40
<i>Calculo de la precisión</i>	40
II.3. Resultados y discusiones.....	41
<i>Efecto de matriz</i>	41
<i>Precisión a corto y largo plazo</i>	43
II.4. Conclusiones.....	48
Capítulo III. Calibración de los paleotermómetros de Sr/Ca y Mg/Ca en corales <i>Pavona</i> sp. de El Cardonal, B.C.S y <i>Porites</i> sp. de Isla San Benedicto e Isla Clarión, Archipiélago de las Islas Revillagigedo, México.....	50
Resumen.....	51
III.1. Introducción.....	52
<i>Objetivo general</i>	55
<i>Objetivos particulares</i>	56

<i>Área de estudio.....</i>	56
II.2. Materiales y métodos.....	58
<i>Colecta del coral y muestreo del polvo aragonítico.....</i>	58
<i>Análisis de Sr, Mg y Ca en el coral.....</i>	60
<i>Datos de temperatura.....</i>	61
III.3. Resultados y discusiones.....	62
<i>Calibraciones de Sr/Ca y Mg/Ca versus la TOS.....</i>	62
<i>Relación Sr/Ca y Mg/Ca – temperatura en los corales.....</i>	67
<i>Razón molar Sr/Ca – TOS.....</i>	67
<i>Razón molar Mg/Ca – TOS.....</i>	71
<i>Variabilidad de las calibraciones.....</i>	72
<i>Comparación de la temperatura reconstruida con la temperatura instrumental</i>	77
III.4. Conclusiones.....	83
Capítulo IV. Reconstrucción de la variabilidad climática reciente del Pacífico	85
Transicional Mexicano mediante trazadores geoquímicos en corales.....	
Resumen.....	86
IV.1. Introducción.....	87
<i>Objetivo general.....</i>	91
<i>Objetivos particulares.....</i>	92

IV.2. Materiales y métodos.....	93
<i>Características oceanográficas.....</i>	93
<i>Recolecta y procesamiento de las muestras.....</i>	96
IV.3. Resultados.....	98
<i>Razones molares de Sr/Ca y Mg/Ca.....</i>	98
<i>Isótopos estables ($\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$).....</i>	100
IV.4. Discusiones.....	105
<i>Variabilidad interanual del Sr/Ca.....</i>	106
<i>Variabilidad interdecadal del Sr/Ca.....</i>	110
<i>Tendencia (secular) a largo plazo en la señal del Sr/Ca.....</i>	115
<i>Señal isotópica del coral y reconstrucción del $\delta^{18}\text{O}_\text{w}$.....</i>	122
<i>Señal isotópica del $\delta^{13}\text{C}$ en el coral.....</i>	137
IV.5. Conclusiones.....	140
Literatura citada.....	142

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Patrón de circulación estacional del Pacífico Oriental Tropical y localidades de colecta de corales. El sistema de corrientes se indica como Corriente de California (CC), Corriente Norecuatorial (NEC), Corriente Costera de Costa Rica (CRC), Contracorriente Norecuatorial (NECC), Corriente Sud ecuatorial (SEC). La línea punteada indica la migración meridional extrema de la Zona de Convergencia Intertropical (ITCZ) y la línea discontinua señala el límite aproximado del sistema de corrientes (Modificado del original de Baumgartner y Christensen, 1985).....	16
Figura 1.2. Ciclo estacional de los promedios ($\pm 1\sigma$) de (a) temperatura oceánica superficial (Levitus y Boyer, 1994), (b) salinidad superficial (Levitus <i>et al.</i> , 1994) y (c) precipitación (Xie y Arkin, 1997) en las localidades de muestreo de corales. .	18
Figura 2.1. Intensidad de la respuesta del Ca, Mg y Sr (normalizados a su respectivo valor máximo) como función de la presión del nebulizador, bajo las condiciones del instrumento señaladas en la Tabla 2.1.....	37
Figura 2.2. Intensidad (en conteos por segundo o cps) de las líneas de Ca utilizadas en el cálculo de las razones elementales (se muestra la longitud de onda y el orden espectral en cada caso) <i>versus</i> la concentración en el intervalo de 25 – 120 $\mu\text{g/mL}$. El ajuste de la regresión ilustra la respuesta lineal para este intervalo de concentración.....	42
Figura 2.3. (a) Calibración de la razón de intensidades de $\text{Sr}407.7/\text{Ca}317.9$, corregidas por la señal de fondo, en el intervalo de concentraciones esperadas en las muestras. (b) igual que (a) pero para la razón $\text{Mg } 280.2/\text{Ca}317.9$	46
Figura 2.4. Estabilidad de la razón elemental de Sr/Ca y Mg/Ca contra tiempo. Se muestra la desviación estándar relativa (DER) en una corrida continua de 6 horas para datos sin corregir, obtenida con el estándar de coral (CIIO) preparado en el laboratorio.....	47
Figura 3.1. Área de estudio y localidades de colecta de corales de los géneros	

<i>Pavona</i> sp. en El Cardonal, B.C.S y <i>Porites</i> sp. en la Isla de San Benedicto e Isla Clarión, ambas pertenecientes al Archipiélago de las Isla Revillagigedo, Colima...	57
Figura 3.2. Comparación entre los registros de la temperatura calculada de los datos del satélite (AVHRR) y la variación de la razón Sr/Ca y Mg/Ca, durante el período de calibración. a) Datos bimensuales de El Cardonal, b) datos estacionales de Isla San Benedicto y c) datos estacionales de Isla Clarión.	63
Figura 3.3. Regresión lineal (mínimos cuadrados) de las razón elemental de Sr/Ca y Mg/Ca coralino <i>versus</i> la temperatura oceánica superficial derivada del satélite (AVHRR). (a) Sr/Ca de El Cardonal, (b) Mg/Ca de El Cardonal, (c) Sr/Ca de Isla San Benedicto (d) Mg/Ca de Isla San Benedicto, (e) Sr/Ca de Isla Clarión y (f) Mg/Ca de Isla Clarión. Se indica la ecuación de calibración ($\times 10^3$ Molar) y el coeficiente de determinación obtenido en cada caso.	65
Figura 3.4. Comparación gráfica de algunas ecuaciones de calibración publicadas de la relación Sr/Ca y Mg/Ca <i>versus</i> la TOS. Se incluyen como ejemplo la calibración promedio y las calibraciones extremas (ver Tabla 3.1), calculadas para los géneros <i>Porites</i> y <i>Pavona</i>	70
Figura 3.5. Comparación para el siglo XX entre la TOS observada (obtenida de la base de datos ERSSTv2; Smith y Reynolds, 1994) y la TOS predicha por la razón Sr/Ca y Mg/Ca, para: (a) El Cardonal, (b) Isla San Benedicto y (c) Isla Clarión. En el panel inferior de cada localidad se muestra la diferencia (Δ TOS) entre los promedios anuales de la temperatura predicha (Sr/Ca y Mg/Ca) y la observada por ERSSTv2.....	79
Figura 3.6. Diferencia de la TOS mensual derivada del satélite (AVHRR), empleada para la calibración de la razón Sr/Ca y Mg/Ca en los corales estudiados y la TOS obtenida de la base de datos ERSSTv2 , empleada en la verificación. Las diferencias se muestran en la misma escala para: (a) El Cardonal, (b) Isla San Benedicto y (c) Isla Clarión.....	82
Figura 4.1. Comparación esquemática de la temperatura del Pacífico tropical oriental derivada de ERSSTv2 (Smith y Reynolds, 2004): (a) Diciembre de 1999,	

condición normal o neutra de El Niño; (b) Diciembre de 1997, condición de El Niño y (c) Diciembre de 1988, condición de La Niña. Se indica la posición donde se localizan los corales usados en este estudio.....	94
Figura 4.2. Razones elementales de Sr/Ca y Mg/Ca para (a) el coral <i>Pavona</i> sp. de El Cardonal; (b) <i>Porites</i> sp. de Isla San Benedicto; y (c) <i>Porites</i> sp. de Isla Clarión. La tendencia general se muestra con la media móvil de 5 años.....	99
Figura 4.3. Isótopos estables de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ en corales del Pacífico transicional en: (a) <i>Pavona</i> sp. de El Cardonal; (b) <i>Porites</i> sp. de Isla San Benedicto y (c) <i>Porites</i> sp. de Isla Clarión. La tendencia general se indica con la media móvil de 5 años.....	102
Figura 4.4. Comparación entre las frecuencias interanuales (filtro pasa banda, ventana de 2-7 años) de las anomalías normalizadas (desviación estándar) de las razones Sr/Ca (azul) y la temperatura de la región Niño 3.4 (rojo). El registro de temperatura del Niño3.4 fue calculado de los datos de Kaplan <i>et al.</i> (1998), de acuerdo a Trenberth (1997).....	107
Figura 4.5. Comparación de la variabilidad interdecadal de los registros normalizados del Sr/Ca de invierno en los corales estudiados con los índices de la Oscilación Decadal de Pacífico (Índice ODP), basado en datos instrumentales (Mantua <i>et al.</i> , 1997) y la reconstrucción a partir de anillos de árboles (D'Arrigo <i>et al.</i> , 2001). La señal interdecadal fue aislada usando un filtro de paso bajo con una frecuencia de corte de 10 años. Los valores positivos del ODP corresponden a condiciones tipo El Niño y los negativos tipo La Niña. Note la escala invertida para el registro geoquímico. Las bandas verticales grises indican el cambio de polaridad de la ODP instrumental.....	111
Figura 4.6. (a) Comparación de la señal interdecadal (filtro de paso bajo, ventana de 10 años) del Sr/Ca de invierno normalizado de El Cardonal, Isla San Benedicto e Isla Clarión; (b) correlación móvil (ventana de 21 años) entre los registros de Sr/Ca de San Benedicto y Clarión (c) Sr/Ca de San Benedicto, Clarión y un Índice	

de la ODP compuesto [ODP_(c)] de anillos de árboles (D'Arrigo *et al.*, 2001) e instrumental (Mantua *et al.*, 1997); (d) correlación entre la ODP_(c) y el Sr/Ca de San Benedicto y Clarión. Las bandas verticales grises indican los cambios de polaridad de la ODP instrumental y las líneas discontinuas horizontales muestran el nivel de confianza (95%) de la correlación. 113

Figura 4.7. Análisis espectral Multi Taper (MTM) cruzado de las anomalías desestacionalizadas de la razón molar de Sr/Ca en los corales de Isla San Benedicto e Isla Clarión, para el periodo común de 1845-1997. Se muestra el nivel de confianza al 95% contra un fondo de ruido rojo (Mann y Lees, 1996). El panel inferior muestra la coherencia entre ambos espectros y su nivel de significancia al 95% (Mann y Park, 1993)..... 117

Figura 4.8. (a) Comparación entre las anomalías anuales de la temperatura reconstruida del registro de Sr/Ca del coral de Isla San Benedicto, la temperatura del aire en el hemisferio norte (Jones *et al.*, 1999) y la temperatura de la región ecuatorial de El Niño 3.4 (120° – 170°W, 5°S – 5°N); (b) Correlación móvil (ventana de 21 años), entre las anomalías de la TOS-Sr/Ca de San Benedicto vs la región de El Niño 3.4 y la TOS-Sr/Ca de San Benedicto vs temperatura del aire del hemisferio norte; (c) Promedios decadales de las anomalías de la temperatura derivada del Sr/Ca para San Benedicto (SB), temperatura del aire del hemisferio norte (HN) y de la región de El Niño 3.4 (N3.4)..... 118

Figura 4.9. (a) Análisis espectral Multi Taper (MTM) cruzado entre las anomalías normalizadas anuales de la temperatura reconstruida del Sr/Ca del coral de Isla San Benedicto *versus* la región de El Niño 3.4; se indica nivel de significancia al 95% contra un fondo de ruido rojo (Mann y Lees, 1996) y la coherencia entre frecuencias de ambas señales (Mann y Parks, 1993). (b) igual que (a) pero calculado entre San Benedicto *versus* la anomalía de temperatura normalizada del aire del hemisferio norte (Jones *et al.*, 1999)..... 120

Figura 4.10. (a) Composición isotópica del agua ($\delta^{18}\text{O}_w$ en ‰), reconstruida del $\delta^{18}\text{O}$ (‰) y del Sr/Ca (mmol/mol) del coral de El Cardonal, B.C.S., se muestra la

tendencia con la señal filtrada (filtro de paso bajo a 10 años) (b) Comparación entre el $\delta^{18}\text{O}_w$ (‰) reconstruido y la salinidad (Behringer <i>et al.</i> , 1998). Las bandas sombreadas corresponden a los años Niño.....	124
Figura 4.11. (a) Composición isotópica del agua ($\delta^{18}\text{O}_w$ en ‰), reconstruida del $\delta^{18}\text{O}$ (‰) y del Sr/Ca (mmol/mol) del coral de Isla San Benedicto, se muestra la tendencia con la señal filtrada (filtro de paso bajo a 10 años) (b) Comparación entre el $\delta^{18}\text{O}_w$ (‰) reconstruido y la salinidad (Behringer <i>et al.</i> , 1998). Las bandas sombreadas corresponden a los años Niño.....	125
Figura 4.12. (a) Composición isotópica del agua ($\delta^{18}\text{O}_w$ en ‰), reconstruida del $\delta^{18}\text{O}$ (‰) y del Sr/Ca (mmol/mol) del coral de Isla Clarión, se muestra la tendencia con la señal filtrada (filtro de paso bajo a 10 años) (b) Comparación entre el $\delta^{18}\text{O}_w$ (‰) reconstruido y la salinidad (Behringer <i>et al.</i> , 1998). Las bandas sombreadas corresponden a los años Niño.....	126
Figura 4.13. (a) Comparación entre la variabilidad de baja frecuencia (filtro de paso bajo a 10 años) del $\delta^{18}\text{O}_w$ (‰) reconstruida de los corales de El Cardonal, B.C.S, Isla San Benedicto e Isla Clarión; (b) Índice instrumental filtrado (10 años) de la Oscilación Decadal del Pacífico (Índice ODP) (Mantua <i>et al.</i> , 1997). Las bandas verticales grises indica los cambios de régimen climático de la ODP instrumental (cambio de polaridad).	131
Figura 4.14. (a) Comparación entre el $\delta^{18}\text{O}_w$ (‰) para de invierno y el Índice de la posición de la ZCIT (jul-sep) (desviación respecto al promedio de 12° N, en el sector de los 82° - 122° W; Hu y Feng, 2002). (b) Correlación móvil (ventana de 11 años) entre ambos registros. Las líneas discontinuas indican el nivel de significancia al 95% para la correlación.....	133
Figura. 4.15. (a) variación de la desviación estándar móvil (ventana de 21 años) para la anomalía de temperatura de la región Niño 3.4; (b) igual que (a) pero para el Índice de Oscilación Austral (SOI); (c) Media móvil (ventana de 21 años) para la $\delta^{18}\text{O}_w$ reconstruida del coral de San Benedicto. Las líneas discontinuas horizontales indican el promedio para todo el periodo.	135

Figura 4.16. Comparación entre las señales de baja frecuencia (filtro de paso bajo a 10 años) de la $\delta^{18}\text{O}_w$ (‰) reconstruida y la anomalía del $\delta^{13}\text{C}$ (‰) para el coral <i>Porites</i> sp. de Isla San Benedicto.....	139
--	-----

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Condiciones de operación del ICP – AES, Termo Jarrell Ash, modelo IRIS/AP.....	38
Tabla 2.2. Líneas de emisión probadas durante el curso del experimento. Se indica los parámetros del detector para cada línea, así como la intensidad relativa propuesta para el DIC por el fabricante.	38
Tabla 2.3. Intervalo de concentración para las soluciones de calibración. La concentración de Ca fue seleccionada por la dilución de las muestras empleada durante el análisis. La concentración real fue calculada gravimétricamente y puede variar ± 0.5 % del valor indicado.....	39
Tabla 2.4. Precisión calculada sin corregir de las razones Mg/Ca y Sr/Ca en el estándar de coral preparado en nuestro laboratorio (CIIO). Los valores indican la desviación estándar relativa (DER en porcentaje) para cada par de líneas de emisión usadas para calcular las razones elementales en un análisis de 6 horas continuas.....	44
Tabla. 2.5. Precisión de las razones molares de Sr/Ca y Mg/Ca, calculada del análisis durante tres días consecutivos. La precisión fue determinada con la solución de coral CIIO (n = 10 por día) intercalada en el automuestreador durante una corrida de muestras reales de aproximadamente 11 horas. Los valores promedio indican los resultados corregidos por deriva y exactitud.....	48
Tabla 3.1. Resumen de las calibraciones de la razón molar Sr/Ca y Mg/Ca contra la temperatura oceánica superficial (TOS) para diferentes especies de coral de los géneros <i>Porites</i> y <i>Pavona</i> . Se muestran los parámetros de la ecuación $[M/Ca \text{ (mmol/mol)} = a + b \cdot (TOS)]$, el número de datos empleados en la calibración (n), el coeficiente de determinación (r^2), el intervalo de la TOS ($^{\circ}C$) y el origen de la TOS empleada en la calibración.....	68

Capítulo I

Introducción General

I.1. Introducción

Existe un gran número de actividades fundamentales para el ser humano que dependen de las condiciones climáticas. La producción de alimentos, la disponibilidad de agua, el gasto de energía y el uso de recursos naturales son algunas de las actividades que son afectadas directa o indirectamente por el clima. Particularmente en la última década ha crecido la preocupación sobre el efecto de las actividades humanas sobre el clima. Esto se debe en parte a que el consumo de combustibles fósiles ha incrementado los gases de invernadero, especialmente el dióxido de carbono, y el aumento en la temperatura media cercana a 1 °C de los océanos y la atmósfera global durante el último siglo no tiene precedente, al menos en los últimos 2,000 años (Mann y Jones, 2003; Jones y Mann, 2004).

Uno de los mayores retos de la comunidad científica enfocada a estudiar el cambio climático, es entender la variabilidad climática en el contexto de sus diferentes escalas: interanuales, decadales y seculares. Como ejemplos de patrones de variabilidad climática relevantes a gran escala, que ocurren en el Pacífico pero que tienen una profunda influencia sobre el clima global, se encuentran el fenómeno de El Niño – Oscilación del Sur (ENOS) (Philander, 1990) y la Oscilación Decadal del Pacífico (ODP) (Mantua *et al.*, 1997).

Mientras que la mayoría de los registros climáticos instrumentales son considerablemente cortos, particularmente en los trópicos, los trazadores paleoclimáticos han demostrado ser una herramienta extremadamente útil para obtener

información sobre los cambios en las condiciones climáticas en escalas de tiempo interanuales a interdecadales (Evans *et al*, 2001; Mann, 2002). Los corales que crecen en regiones tropicales son de los pocos trazadores paleoclimáticos capaces de ofrecer información sobre la variabilidad del océano tropical. Los registros climáticos contenidos en las bandas de crecimiento han mostrado ser una pieza clave para interpretar el comportamiento del clima en los últimos siglos (Druffel, 1997; Gagan *et al*, 2000). De hecho, actualmente los registros coralinos son la única fuente de información de alta resolución de la variabilidad del sistema océano – atmósfera de regiones tropicales, con la capacidad de brindar una perspectiva del cambio climático en el pasado. Mientras que el sistema océano – atmósfera tropical contribuye de manera fundamental a la variabilidad global, los corales ofrecen nuevo conocimiento sobre su rango natural de variabilidad, por lo que entender su comportamiento en el pasado nos ayudará anticipar su respuesta en el futuro.

I.2. Antecedentes

o

Paleoceanografía de Corales

Hoy en día, los registros geoquímicos contenidos en el esqueleto de corales masivos se han convertido en la fuente principal de información paleoclimática de regiones tropicales. Los corales hermatípicos brindan ventajas importantes como registros de la variabilidad climática ya que durante su crecimiento producen bandas anuales de diferente densidad que permiten ser fechados de manera muy precisa; se encuentran ampliamente distribuidos en regiones tropicales y las señales geoquímicas

contenidas en sus bandas de crecimiento nos ofrecen la capacidad de reconstruir las condiciones ambientales con una fidelidad comparable a los registros instrumentales (Gagan *et al.*, 2000). Con la acreción diaria de carbonato de calcio durante su crecimiento, los corales incorporan en su esqueleto componentes químicos del agua de mar en una proporción que depende de las condiciones ambientales como la temperatura, la salinidad y la composición isotópica del agua de mar; característica que ha sido utilizada para la reconstrucción paleoclimática con una resolución desde semanal hasta secular (*e.g.*, Dunbar *et al.*, 1994; Charles *et al.*, 1997). De hecho, una gran parte del conocimiento sobre la variabilidad climática asociada con los eventos de El Niño y la Oscilación del Sur (ENOS), proviene de los registros coralinos recientes y fósiles obtenidos en la región tropical de ambos extremos del Océano Pacífico (Carriquiry *et al.*, 1988; Cole *et al.*, 1993; Carriquiry *et al.*, 1994; Urban *et al.*, 2000; Thudhope *et al.*, 2001). Las señales contenidas en los corales son especialmente importantes en áreas remotas del Pacífico donde El Niño se origina, pero las mediciones oceánicas y atmosféricas son muy escasas. Entre los trazadores geoquímicos más utilizadas actualmente para reconstruir la historia climática y oceanográfica contenida en los esqueletos de coral se encuentran los isótopos estables de oxígeno (Carriquiry *et al.*, 1988, 1994; Dunbar *et al.*, 1994; Charles *et al.*, 1997) y las razones elementales de Sr/Ca y Mg/Ca (Beck *et al.*, 1992; Gagan *et al.*, 1994; McCulloch *et al.*, 1994; Mitsuguchi *et al.*, 1996; Marshall y McCulloch, 2002).

Isótopos estables de oxígeno ($\delta^{18}\text{O}$)

Entre los diferentes trazadores geoquímicos, la proporción de isótopos estables de oxígeno contenidos en los carbonatos biogénicos constituyen una de las principales herramientas de la paleoceanografía. El paleotermómetro de la razón isotópica $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ se fundamenta en la teoría termodinámica de que el fraccionamiento isotópico del oxígeno, entre el carbonato de calcio biogénico y el agua, depende de la temperatura (McCrea, 1950; Epstein *et al.*, 1953). No obstante, estudios específicos en corales han mostrado que el $\delta^{18}\text{O}$ en la aragonita coralina responde a los cambios en la temperatura (Weber y Woodhead, 1972; Carriquiry *et al.*, 1988; McConnaughey, 1989), a la composición isotópica del agua de mar [que depende de la salinidad y del balance hidrológico regional (Cole *et al.*, 1993; Carriquiry, 1994)], y a factores biológicos propios del coral conocidos como “efecto vital” (Swart, 1983; McConnaughey, 1989). Aunque este efecto biológico parece ser pequeño en los isótopos estables de oxígeno en corales, el “efecto vital” produce un $\delta^{18}\text{O}$ más negativo en el esqueleto coralino respecto al $\delta^{18}\text{O}$ del agua de mar ($\delta^{18}\text{O}_w$) lo que indica un desequilibrio isotópico entre ambas fases (McConnaughey, 1989; Druffel, 1997). Sin embargo, la utilidad del $\delta^{18}\text{O}$ en el coral se fundamenta en la hipótesis de que este desequilibrio es constante, al menos a nivel del mismo género de coral (Weber y Woodhead, 1972; McConnaughey, 1989). En consecuencia, si el “efecto vital” es constante, una relación funcional entre el $\delta^{18}\text{O}$ coralino, la temperatura y el $\delta^{18}\text{O}$ del agua de mar puede establecerse de la siguiente manera (Evans *et al.*, 2000):

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{coral}} = h(\text{TOS}) + b(\delta^{18}\text{O}_w) + \text{constante} + \text{error}$$

Donde h y b son los coeficientes empíricos de la regresión y la TOS es la temperatura oceánica superficial.

La dependencia del $\delta^{18}\text{O}$ coralino con la temperatura y con la $\delta^{18}\text{O}_w$, potencialmente permite la reconstrucción de ambas variables en áreas específicas del océano. En regiones donde la variabilidad de la temperatura es importante y los cambios en la salinidad mínimos, se ha encontrado una relación consistente entre el $\delta^{18}\text{O}$ coralino y la temperatura (Carriquiry *et al.*, 1988; McConnaughey, 1989). De hecho, una aplicación práctica del $\delta^{18}\text{O}$ coralino permitió demostrar por primera vez la capacidad de los corales de registrar una manifestación climática de El Niño en el Pacífico oriental (Carriquiry *et al.*, 1988; 1994); capacidad que posteriormente fue confirmada a lo ancho del Pacífico tropical (Cole y Fairbanks, 1990; Cole *et al.*, 1993; Shen, 1993; Quinn *et al.*, 1993).

o

En contraste, en regiones donde los cambios en la temperatura son pequeños, pero ocurren variaciones importantes en la $\delta^{18}\text{O}_w$, como respuesta del balance entre evaporación – precipitación y la advección de masas de agua con diferentes características de salinidad, el $\delta^{18}\text{O}$ coralino responde en consecuencia (Gagan *et al.*, 2000 y referencias citadas). Por ejemplo, la migración del centro de baja presión de Indonesia hacia la región central del Pacífico que ocurre durante los eventos ENOS, produce un incremento en las lluvias y la señal isotópica de los corales responde principalmente a los cambios en la precipitación (Cole y Fairbanks, 1990; Cole *et al.*,

1993). Este efecto se ha observado también en corales de regiones donde los cambios en la precipitación responden al desplazamiento meridional de la zona de convergencia intertropical (ZCIT) en el Pacífico oriental (Linsley *et al.*, 1994, 1999), en el Pacífico sur (Linsley *et al.*, 2004) y en el Océano Índico (Charles *et al.*, 1997; 2003).

Idealmente la señal del $\delta^{18}\text{O}$ en el coral debe ofrecer información sobre la variabilidad de la temperatura, evaporación, precipitación y cambios en la circulación oceánica, aún de áreas remotas del océano o en periodos donde no existen mediciones instrumentales de estos parámetros. Sin embargo, extraer la señal de la $\delta^{18}\text{O}_w$ partiendo sólo del $\delta^{18}\text{O}$ coralino no es un procedimiento directo ya que los efectos de la temperatura y la señal isotópica del agua no son totalmente independientes. De hecho, una parte importante de la literatura generada sobre el uso del $\delta^{18}\text{O}$ como paleotermómetro ha subestimado el efecto del $\delta^{18}\text{O}_w$, debido a que inicialmente se basaban en calibraciones empíricas únicamente con la temperatura (*e.g.* Carriquiry, 1994). En regiones donde se conoce la variación de la $\delta^{18}\text{O}_w$, o se ha podido establecer una relación con la salinidad, el procedimiento de extraer la señal isotópica del agua es más directa (*e.g.* Dunbar y Wellington, 1981; Carriquiry, 1994). No obstante, las mediciones instrumentales de la $\delta^{18}\text{O}_w$ son escasas y los esfuerzos se han concentrado en establecer una relación funcional del $\delta^{18}\text{O}_w$ con la salinidad y los errores asociados (Rohling y Bigg, 1998; Schmidt, 1999; Delaygue *et al.*, 2000).

Debido a que el $\delta^{18}\text{O}$ en el coral depende de la temperatura y de la $\delta^{18}\text{O}_w$, mientras que la razón elemental de Sr/Ca parece variar principalmente con la

temperatura (Beck *et al.*, 1992; Marshall y McCulloch, 2002), se ha propuesto que mediante la medición paralela de ambos trazadores en el mismo coral es potencialmente posible separar el efecto de la temperatura y de la $\delta^{18}\text{O}_w$ en el registro geoquímico en el coral (McCulloch *et al.*, 1994; Gagan *et al.*, 2000; Ren *et al.*, 2002). McCulloch *et al.* (1994) fueron los primeros que implementaron este procedimiento al calcular las temperaturas del $\delta^{18}\text{O}$ ($T_{\delta^{18}\text{O}}$) y del Sr/Ca ($T_{\text{Sr/Ca}}$) y, con la resta de ambas temperaturas, obtener el efecto residual de la $\delta^{18}\text{O}_w$, mediante la siguiente relación:

$$\Delta\delta^{18}\text{O} = \frac{\partial\delta^{18}\text{O}}{\partial T} [T_{\delta^{18}\text{O}} - T_{\text{Sr/Ca}}] \quad (1)$$

Donde $\partial\delta^{18}\text{O}/\partial T$ es la pendiente derivada empíricamente del fraccionamiento del $\delta^{18}\text{O}$ con la temperatura; $T_{\delta^{18}\text{O}}$ es la temperatura calculada por calibración $\delta^{18}\text{O}$ – TOS, sin corregir por $\delta^{18}\text{O}_w$ y, $T_{\text{Sr/Ca}}$ es la temperatura calculada por el paleotermómetro de Sr/Ca en el mismo coral. Aunque los resultados generados con este procedimiento fueron congruentes con lo esperado para los corales de la Gran Barrera Arrecifal de Australia, el uso de esta relación presenta dos problemas fundamentales. Por un lado, la relación $\delta^{18}\text{O}$ – temperatura depende de la $\delta^{18}\text{O}_w$, de tal manera que el valor de la ordenada en la ecuación de calibración puede variar con la composición isotópica del agua ($\delta^{18}\text{O}_w$) del lugar de colecta del coral (Ren *et al.*, 2002). Por otro lado, al igual que la relación $\delta^{18}\text{O}$ – temperatura, también se ha encontrado que no existe una calibración única para la relación Sr/Ca – TOS (ver Capítulo III y referencias citadas en él), por lo que la diferencia de temperaturas ($T_{\delta^{18}\text{O}} - T_{\text{Sr/Ca}}$) obtenidas de la ecuación (1) dependerá

de la ecuación de calibración empleada en cada caso. Para resolver este problema, recientemente se ha propuesto un método donde se calculan los cambios instantáneos en lugar de los valores absolutos de las variables (Ren *et al.*, 2002). En este procedimiento, el cambio instantáneo en el $\delta^{18}\text{O}_{(\text{coral})}$ se expresa como la suma de dos componentes: uno que representa la contribución del cambio instantáneo en la temperatura oceánica superficial (TOS) y el otro que representa la contribución del cambio instantáneo en la composición isotópica del agua ($\delta^{18}\text{O}_w$) (Ren *et al.*, 2002):

$$\begin{aligned}\Delta\delta^{18}\text{O}_{(\text{coral})} &= \Delta\delta^{18}\text{O}_{(\text{contri-TOS})} + \Delta\delta^{18}\text{O}_{(\text{contri-sw})} \\ &= \left(\frac{\partial\delta^{18}\text{O}_{(\text{coral})}}{\partial\text{TOS}} \right) \Delta\text{TOS} + \left(\frac{\partial\delta^{18}\text{O}_{(\text{coral})}}{\partial\delta^{18}\text{O}_w} \right) \Delta\delta^{18}\text{O}_w\end{aligned}\quad (2)$$

Donde $\Delta\delta^{18}\text{O}_{(\text{contri-TOS})}$ y $\Delta\delta^{18}\text{O}_{(\text{contri-sw})}$ expresan la contribución de la temperatura y la composición isotópica del agua al cambio del $\delta^{18}\text{O}$ en el coral. Así mismo, la $\partial\delta^{18}\text{O}_{(\text{coral})}/\partial\text{TOS}$ y $\partial\delta^{18}\text{O}_{(\text{coral})}/\partial\delta^{18}\text{O}_w$, significan las derivadas parciales del $\delta^{18}\text{O}_{(\text{coral})}$ con respecto a la TOS y a la $\delta^{18}\text{O}_w$, respectivamente. Ya que existe una relación lineal entre la $\delta^{18}\text{O}_{(\text{coral})}$ y la TOS cuando el $\delta^{18}\text{O}_w$ no cambia, la primera derivada parcial es exactamente igual a la pendiente de la calibración $\delta^{18}\text{O} - \text{TOS}$. Esta pendiente puede variar en casos extremos de -0.1 a -0.34 ‰/°C (Evans *et al.*, 2000), con un valor promedio alrededor de -0.23 ‰/°C (Carriquiry, 1994).

De la misma manera, suponiendo que los cambios en la razón molar Sr/Ca en el coral sólo dependen de la temperatura, entonces el cambio instantáneo de la razón Sr/Ca puede expresarse como:

$$\Delta(Sr / Ca_{(coral)}) = \left\{ \frac{\partial(Sr / Ca_{(coral)})}{\partial TOS} \right\} \cdot \Delta TOS \quad (3)$$

Donde $\partial(Sr/Ca_{(coral)})/\partial TOS$ es la pendiente de la calibración Sr/Ca – TOS que puede variar entre -0.0514 a -0.079 mmol/mol/°C. Rearreglando la ecuación (3), es posible reconstruir los cambios instantáneos de la TOS a partir de los cambios de la razón Sr/Ca:

$$\Delta TOS = \Delta \left\{ \frac{Sr / Ca_{(coral)}}{\left\{ \partial(Sr / Ca_{(coral)}) / \partial TOS \right\}} \right\} \quad (4)$$

Una vez obtenido el valor para $\partial \delta^{18}O_{(coral)} / \partial TOS$ y el de ΔTOS calculado por la ecuación (4), entonces se puede calcular los términos de la ecuación (2) y el valor de $\Delta \delta^{18}O_{(coral)}$ en intervalos definidos de tiempo. Así mismo se puede calcular la contribución del $\delta^{18}O_w$, substrayendo la contribución de la temperatura ($\Delta \delta^{18}O_{(contr - TOS)}$) a la serie del $\Delta \delta^{18}O_{(coral)}$. Finalmente, suponiendo razonablemente que la derivada parcial $\partial \delta^{18}O_{(coral)} / \partial \delta^{18}O_w$ es también constante, es posible estimar los cambios en la composición isotópica del agua de mar ($\delta^{18}O_w$) en el tiempo (Capítulo IV).

Isótopos estables de carbono ($\delta^{13}C$)

A diferencia del $\delta^{18}O$, la señal del $\delta^{13}C$ en el coral es mucho más complicada de interpretar en términos climáticos debido a que los procesos metabólicos involucran un fuerte fraccionamiento isotópico del carbono (McConnaughey, 1989; Carriquiry *et al.*, 1994; Grottoli, 2000). Hasta ahora, la variabilidad en el $\delta^{13}C$ del esqueleto de coral se ha interpretado principalmente en función de relaciones empíricas que se establecen con condiciones ambientales específicas, mas que por un verdadero entendimiento de los procesos relevantes que se encuentran implicados (Druffel, 1997). En algunos casos, la variabilidad del $\delta^{13}C$ en los corales se correlaciona con variables climáticas y en otros casos se correlaciona con factores tales como la insolación y la productividad orgánica primaria. Por lo tanto, los registros de $\delta^{13}C$ coralino potencialmente nos pueden ofrecer información difícil de obtener de otra manera, aunque su interpretación depende de la capacidad de entender los procesos involucrados en el fraccionamiento isotópico del carbono en los corales. Se ha demostrado que el $\delta^{13}C$ en el esqueleto de corales varía con la composición isotópica del carbono inorgánico disuelto, la forma y las tasas de crecimiento del coral (McConnaughey, 1989), la tasa fotosintética de endosimbiontes (Goreau, 1977; Fairbanks y Dodge, 1979; Swart, 1983; Allison, 1996; McConnaughey *et al.*, 1997) y por el fraccionamiento metabólico (Carriquiry *et al.*, 1994; Grottoli y Wellington, 1999).

Mientras que la variabilidad del $\delta^{13}C$ asociada a la tasa de crecimiento y geometría de la colonia de coral, puede ser minimizada por un muestreo cuidadoso del

esqueleto coralino (McConnaughey, 1989), la fotosíntesis de endosimbiontes depende en gran medida de la luz ambiental disponible, que en corales es controlada por la profundidad, la insolación y la transparencia del agua (Carriquiry *et al.*, 1994; McConnaughey *et al.*, 1997; Grottoli y Wellington, 1999). En algunas regiones, el $\delta^{13}\text{C}$ en corales se correlaciona fuertemente con la nubosidad, por lo que el $\delta^{13}\text{C}$ en el esqueleto de coral muestra una marcada estacionalidad (Fairbanks y Dodge, 1979; McConnaughey, 1989; Cole y Fairbanks, 1990; Carriquiry *et al.*, 1994; Boiseau *et al.*, 1999). Sin embargo, las diferentes interpretaciones obtenidas del comportamiento de los isótopos de carbono en corales evidencian que desarrollar una explicación climática robusta a partir de $\delta^{13}\text{C}$ requiere un mejor entendimiento de los factores, tanto endógenos como exógenos, que controlan el fraccionamiento isotópico del carbono en el esqueleto de los corales.

Razones molares de Sr/Ca y Mg/Ca

Uno de los campos más activos de la paleoceanografía durante la última década ha sido la reconstrucción de la temperatura oceánica superficial empleando las razones elementales de Sr/Ca y Mg/Ca en corales (Beck *et al.*, 1992; Mitsuguchi *et al.*, 1996). Aunque el papel de la temperatura en la incorporación de Sr en el coral fue observada desde principios de la década de 1970 (Weber, 1973), el uso potencial como paleotermómetro de la razón elemental de Sr/Ca en corales fue propuesto originalmente por Smith *et al.* (1979). No obstante que en este primer intento la precisión alcanzada ($\pm 2.0\text{ }^{\circ}\text{C}$) estuvo limitada por la metodología, estos autores demostraron que la razón Sr/Ca

en el esqueleto del coral variaba linealmente con la temperatura del agua de mar en la que los corales crecen. Estudios posteriores confirmaron ampliamente la capacidad del paleotermómetro de Sr/Ca de reconstruir la temperatura oceánica con una precisión mejor que ± 0.5 °C (Beck *et al.*, 1992; de Villers *et al.*, 1994; Marshall y McCulloch, 2002).

Comparado con el Sr/Ca, el paleotermómetro basado en la razón Mg/Ca en el esqueleto de corales fue propuesto mucho más recientemente (Mitsuguchi *et al.*, 1996). Partiendo de mediciones simultáneas de Mg y Ca en un espectrómetro de emisión atómica con plasma de acoplamiento inducido (ICP-AES), estos autores calcularon una relación lineal positiva entre la razón molar de Mg/Ca y la temperatura en la aragonita coralina, que les permitía reconstruir la temperatura oceánica superficial con una precisión mejor que ± 0.5 °C. Aunque el paleotermómetro de Mg/Ca ha mostrado algunos resultados inconsistentes en algunas localidades (*e.g.* Schrag, 1999), varios estudios han demostrado la capacidad del Mg/Ca como un trazador muy robusto de la temperatura oceánica (Sinclair *et al.*, 1998; Fallon *et al.*, 1999; Wei *et al.*, 2000).

Se ha demostrado que la temperatura oceánica es el principal factor que controla la variabilidad de las razones molares de Sr/Ca y Mg/Ca medidas en las bandas de crecimiento del coral, por lo que el uso de estos trazadores geoquímicos coralinos ha tenido un crecimiento espectacular en los últimos años (Gagan *et al.*, 2000; Marshall y McCulloch, 2002; Mitsuguchi *et al.*, 2003). Sin embargo, el uso rutinario de la paleotermometría basada en el Sr/Ca y Mg/Ca ha sido también cuestionada debido al

desconocimiento de los factores que causan diferencias en las calibraciones calculadas entre localidades y entre distintas especies de coral (*e.g.* ver Capítulo III). Se ha propuesto que factores tales como los cambios en la actividad de la razón metal/Ca en el agua de mar (de Villiers *et al.*, 1994) y el efecto biológico que produce un desequilibrio en la calcificación (Cohen *et al.*, 2002; Meibom *et al.*, 2003), pueden ser parcialmente la causa de estas diferencias.

Por otro lado, se ha calculado que la sensibilidad térmica de la razón Sr/Ca en el coral es aproximadamente de 0.7 % / °C (ó ~0.06 mmol/mol/°C), mientras que la del Mg/Ca es de ~3.2 % / °C (ó ~ 0.12 mmol/mol/°C) (Beck *et al.*, 1992; Mitsuguchi *et al.*, 1996). Esto significa que la precisión analítica en la cuantificación de la razón Mg/Ca en el coral podría ser alcanzada de manera un poco más sencilla, comparada con la razón Sr/Ca, que requiere una precisión a largo plazo mejor que 0.35 %, necesaria para obtener una resolución en términos de temperatura $< \pm 0.5$ °C. Hasta muy recientemente, la precisión requerida para la medición de la razón Sr/Ca sólo era posible obtenerla con el método de dilución isotópica en un espectrómetro de ionización térmica (ID-TIMS) (precisión $\pm 0.03\%$ ó ± 0.05 °C, Beck *et al.*, 1992). Sin embargo, este procedimiento es considerablemente costoso y laborioso, por lo que en principio se convirtió en la principal limitante del uso generalizado del paleotermómetro de Sr/Ca. Intentos posteriores, empleando técnicas menos costosas como la espectrometría de plasma de acoplamiento inducido – espectrometría de masas (ICP-MS), ha permitido alcanzar precisiones en el intervalo de ± 0.3 al 1% (Lea y Martin, 1996; Le Cornec y Correge, 1997; Rosenthal *et al.*, 1999). Recientemente Schrag (1999), propuso un procedimiento

de bajo costo basado en ICP-AES con el que ha sido posible, de manera rutinaria, producir series largas con una precisión externa mejor que $\pm 0.2 \%$ ($\sim 0.3 \text{ }^{\circ}\text{C}$) en la medición de la razón Sr/Ca en corales. Aunque el ICP-AES fue el instrumento utilizado originalmente en la medición del paleotermómetro Mg/Ca por Mitsuguhi *et al.* (1996), en los últimos años se han propuesto una variedad de procedimientos prácticos para el análisis de la razón Sr/Ca en carbonatos biogénicos usando también este instrumento (ver Capítulo II).

I.3. Características climáticas y oceanográficas del Pacífico Tropical Mexicano

Los corales empleados en este estudio fueron colectados en El Cardonal B.C.S., situado en la Boca del Golfo de California y en las Islas de San Benedicto e Isla Clarión, ambas pertenecientes al Archipiélago de las Islas Revillagigedo (Fig. 1.1). Geográficamente, las tres localidades se encuentran situadas en el Pacífico Tropical Mexicano dentro de la región transicional del Pacífico Nororiental (Roden, 1971). Esta zona, también conocida como Pacífico Transicional Mexicano (PTM), separa la provincia subtropical de la ecuatorial y se caracteriza por ser la región donde converge la Corriente de California por el norte y la Corriente Costera de Costa Rica por el sur, para formar la Corriente Norecuatorial (Wyrtki, 1967; Badan-Dangón, 1998).

Estado medio

El estado medio del PTM es afectado por los patrones de circulación a gran escala del Pacífico Tropical Oriental. En la frontera norte de esta región se encuentra el

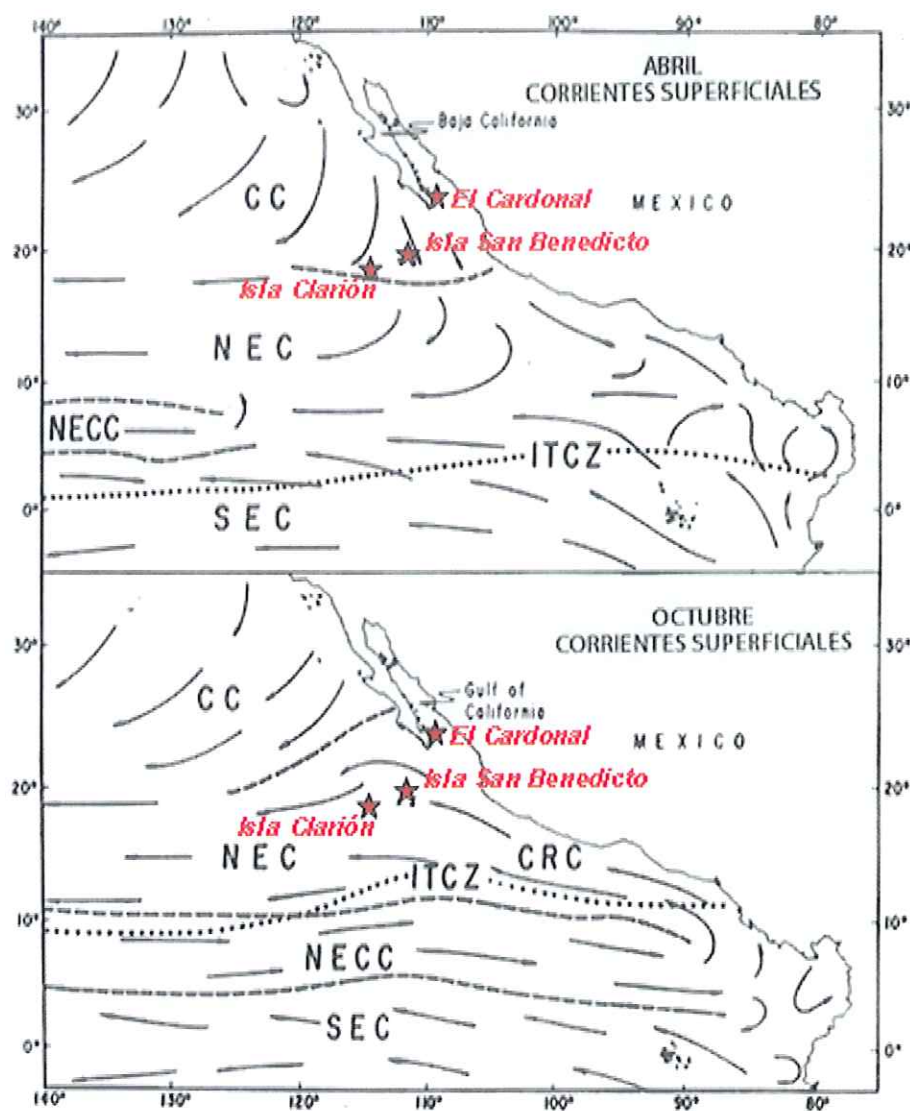


Figura 1.1. Patrón de circulación estacional del Pacífico Oriental Tropical y localidades de colecta de corales. El sistema de corrientes se indica como Corriente de California (CC), Corriente Norecuatorial (NEC), Corriente Costera de Costa Rica (CRC), Contracorriente Norecuatorial (NECC), Corriente Sud ecuatorial (SEC). La línea punteada indica la migración meridional extrema de la Zona de Convergencia Intertropical (ITCZ) y la línea discontinua señala el límite aproximado del sistema de corrientes (Modificado del original de Baumgartner y Christensen, 1985).

agua fría (18 - 20°C) y de baja salinidad (< 34.5) de la Corriente de California (CC), con el agua salina (>34.9) del Golfo de California (AGC) y la Corriente Norecuatorial (CNE), mientras que en la frontera sur de la CNE se encuentra la Contra Corriente Norecuatorial (CCNE), la cual fluye en dirección hacia el oriente donde se bifurca, formando el domo de Costa Rica y su ramal del norte forma la Corriente Costera de Costa Rica (CCCR). La CCCR fluye hacia el norte a lo largo de la costa de Centroamérica, el sur de México y ocasionalmente continúa a lo largo de la costa mexicana hasta la boca del Golfo de California (20°N), lo que constituye el límite oriental de la zona de transición del Pacífico Norte (Roden, 1971). Debido al efecto de la precipitación, la CCCR transporta agua superficial ecuatorial de baja salinidad (34 a 34.8) y se caracteriza por una temperatura siempre mayor a los 25°C (Wyrski, 1967). Este sistema de circulación es importante porque es el responsable del transporte meridional de las condiciones tropicales hacia los subtrópicos, además de ser considerada como una de las fuentes principales de humedad atmosférica hacia un área considerable de América del Norte (Badán-Dangón, 1998).

Variabilidad estacional

En la Fig. 1.2 se muestra la variación estacional de la TOS (Levitus y Boyer, 1994), la salinidad (Levitus *et al.*, 1994) y la precipitación pluvial promedio (Xie y Arkin, 1997) para las localidades de colecta de coral y que definen en gran parte la climatología del Pacífico Transicional Mexicano. En el Pacífico Tropical Oriental, el patrón de circulación se caracteriza por la alternancia estacional en la intensidad y

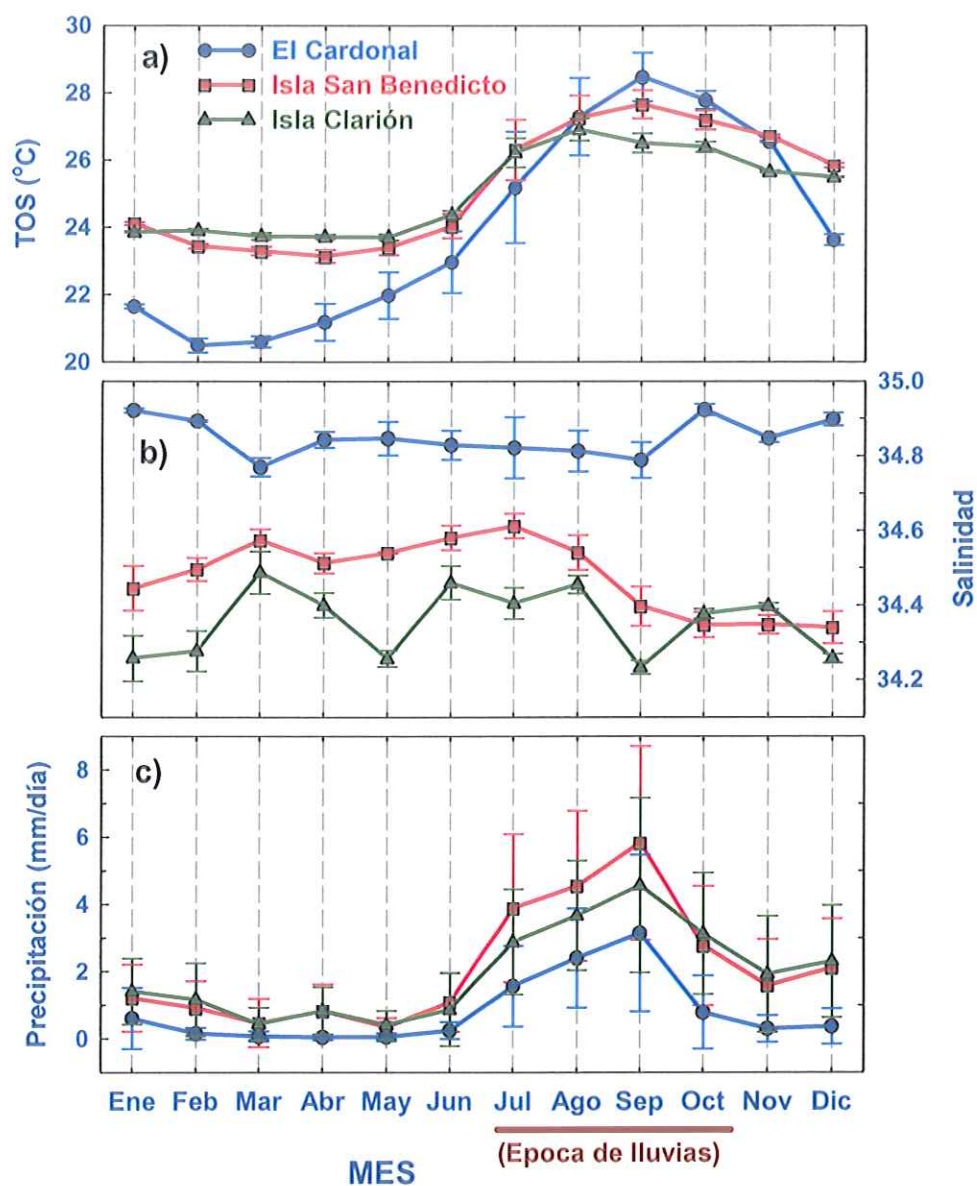


Figura 1.2. Ciclo estacional de los promedios ($\pm 1\sigma$) de (a) temperatura oceánica superficial (Levitus y Boyer, 1994), (b) salinidad superficial (Levitus *et al.*, 1994) y (c) precipitación (Xie y Arkin, 1997) en las localidades de muestreo de corales.

extensión geográfica de la CC, la CCNE y la CCCR. El patrón de circulación varía estacionalmente como respuesta a los principales sistemas de vientos (Wyrski, 1967), y éste se encuentra estrechamente relacionado con la circulación atmosférica a través de la Zona de Convergencia Intertropical (ZCIT). En la ZCIT, que define el ecuador meteorológico, convergen los vientos alisios del hemisferio Norte y del hemisferio Sur, que en el Pacífico Oriental Tropical se desplaza estacionalmente entre los 3° N y los 12° N. La ZCIT se caracteriza por ser una banda angosta de fuerte convergencia, por la alta precipitación y por ejercer una fuerte influencia en el patrón de lluvias de verano de la región sur – central de América del Norte a través del Sistema del Monsón de Norteamérica (SMNA) (Magaña, 2000; Yu y Wallace, 2000; Hu y Feng, 2002).

Durante el periodo de agosto a diciembre la ZCIT se ubica alrededor de los $10 - 12^{\circ}$ N. La CCNE está bien desarrollada fluyendo alrededor del Domo de Costa Rica e intensificando la CCCR. Esta corriente avanza por el Golfo de Tehuantepec hasta alcanzar la boca del Golfo de California en el norte. La CC se retira de la costa de Baja California cerca de los 25° N, alimentando la Corriente Norecuatorial (CNE) al norte de los 20° N. En enero, la ZCIT se traslada hacia el sur y la CCE se debilita, mientras que al mismo tiempo la CC se intensifica. De febrero hasta abril la ZCIT se encuentra en la posición más al sur (3° N) y la CCE está prácticamente ausente. La CCCR es muy débil y el flujo superficial al norte del Golfo de Tehuantepec es hacia afuera de la costa por efecto local de los vientos, como lo que ocurre en periodos de Nortes. En esta época, la CC se intensifica y penetra hacia el sur hasta los 20° N y es la principal fuente de agua que alimenta a CNE. De mayo a junio, la ZCIT regresa a su posición norte (12° N) y la

CCE se forma nuevamente. El flujo de la CCE pasa por el Domo de Costa Rica y conduce la CCCR hacia Cabo Corrientes. La CC permanece intensa y contribuye de manera considerable a la CNE, aunque el flujo hacia el sureste no penetra mucho al Pacífico Tropical Oriental. Finalmente, para completar el ciclo estacional, de julio a agosto la CC se debilita progresivamente (Wirtki, 1967, Badan-Dangón, 1998).

Variabilidad interanual a secular

La importancia oceanográfica del Pacífico Transicional Mexicano, además de ser el área donde ocurre la reconexión de la Contra Corriente Norecuatorial (CCNE) con la Corriente Norecuatorial (CNE) en el Pacífico oriental, es un área por donde se transportan meridionalmente las señales climáticas y oceanográficas de frecuencias menores a la anual (Badan-Dangón, 1998). Los eventos ENOS que se originan en el Pacífico ecuatorial, constituyen la principal fuente de variabilidad climática interanual y afectan de manera significativa los patrones de circulación regional en el Pacífico Tropical Nororiental (Baumgartner y Christensen, 1985; Transviña *et al.*, 1999). La señal de El Niño, generada en la región central y occidental del Pacífico, se propaga ecuatorialmente hacia el oriente a través de ondas Kelvin ecuatoriales, que al alcanzar la costa de Sudamérica se distribuye meridionalmente hacia los polos a través de ondas Kelvin costeras y una señal oceánica en forma de ondas de Rossby que se irradian lentamente hacia el oeste (Lee y Chelton, 1999). En el Pacífico Transicional Mexicano, la señal interanual de los eventos de El Niño se caracteriza por un incremento en la TOS, por la elevación en el nivel del mar y por un desplazamiento hacia el ecuador de la ZCIT, procesos que se invierten durante La Niña. Aunque el ciclo estacional de la TOS

en la Boca del Golfo de California muestra una variabilidad cercana a los 10 °C, en esta región se han registrado temperaturas de 3 a 4 °C por arriba del promedio durante los meses de invierno (Dic-Feb) de los años Niño (Transviña *et al.*, 1999; Castro *et al.*, 2000), que son anomalías similares (~ 3 °C) de la TOS a las observadas en la región costera de Jalisco – Colima durante El Niño de 1997-98 (Filonov y Tereshchenko, 2000).

El calentamiento anómalo de la capa superficial del Pacífico Tropical Mexicano, asociado con El Niño, produce un hundimiento de la termoclina (*e.g.*, Castro *et al.*, 2000) y el engrosamiento de la capa de mezcla limita de manera significativa los nutrientes disponibles para la productividad orgánica primaria. Estos cambios son concurrentes con un efecto adverso sobre las pesquerías que pueden variar a nivel regional, pero parecen ser más significativos en la región noroeste del país, donde se concentran las principales pesquerías del Pacífico Mexicano (Lluch-Cota *et al.*, 1999). Además, el incremento de la TOS en el Pacífico ecuatorial durante El Niño favorece el desplazamiento hacia el sur de la ZCIT, que en el Pacífico Mexicano se encuentra entre los 10° N a 12° N, lo que incrementa la subsidencia, y consecuentemente la sequía, en la región norte de México (Magaña, 2000). Este desplazamiento produce una anomalía negativa en la precipitación en la mayor parte de México y Centroamérica y un incremento en las lluvias de invierno en el noroeste del país y el suroeste de EUA (Yu y Wallace, 2000; Hu y Feng, 2002). La modificación durante El Niño en los patrones de precipitación en el dominio del SMNA tiene como secuela un profundo efecto negativo sobre la agricultura y ganadería de todo el país. Por ejemplo, las condiciones persistentes

de El Niño durante la primera mitad de la década de 1990 (*e.g.*, Trenberth y Hoar, 1996; Latiff *et al.*, 1997;) y el evento de El Niño de 1997-98, resultaron en una intensa sequía en casi todo el territorio mexicano que se reflejaron en pérdidas mayores al 40% en los cultivos de granos básicos, principalmente maíz (Conde *et al.*, 1999).

Además de la variabilidad interanual asociada a los eventos ENOS, se ha demostrado que las condiciones climáticas y oceanográficas del Océano Pacífico varían en escalas interdecadales a seculares. Varios estudios publicados a principio de la década de 1990 evidenciaron una modificación repentina en las condiciones climáticas en el Pacífico Norte en la segunda mitad de la década de 1970. Este cambio de régimen climático fue documentado tanto por las variaciones ocurridas en las condiciones climáticas (Trenberth, 1990; Miller *et al.*, 1994), así como por sus efectos en las pesquerías y en el ecosistema (Francis y Hare, 1994; Hare y Francis, 1995). Estudios posteriores mostraron evidencias que el cambio de régimen era parte de un modo de variabilidad climática en el Océano Pacífico en una escala interdecadal (Mantua *et al.*, 1997; Zhang *et al.*, 1997; Minobe, 1997, 1999). La información ^b generada sobre este patrón de variabilidad fue resumida por Mantua *et al.* (1997) quienes lo nombraron Oscilación (inter) Decadal del Pacífico (ODP).

El índice de la ODP fue definido por el primer componente principal de la TOS en el Pacífico Norte, de los 20° N hacia el polo, y fue descrito como un patrón de variabilidad climática tipo ENOS de alta persistencia (Zhang *et al.*, 1997). Al igual que los eventos ENOS, las fases extremas de la ODP han sido clasificadas como cálidas o frías pero existen dos características principales que distinguen la ODP de ENOS. En el

presente siglo, las fases de la ODP muestran una permanencia de 20 a 30 años (Mantua *et al.*, 1997; Minobe, 1997), comparado con la persistencia típica de 6 a 18 meses para los eventos ENOS (Philander, 1990). Por otro lado, la relación entre el índice de la ODP con la TOS del Pacífico muestra que la señal climática de la ODP es más intensa en la región del Pacífico del Norte y Norteamérica, con una señal secundaria en la región tropical, mientras que la señal climática de ENOS es exactamente inversa. La fase cálida de la ODP está correlacionada con anomalías de temperatura y precipitación en Norteamérica tipo El Niño, mientras que la fase fría está correlacionada con el patrón climático tipo La Niña (Cayan *et al.*, 1995, Mantua *et al.* 1997), aunque de menor intensidad (Latif y Barnett, 1994). De manera similar con los eventos ENOS, las oscilaciones decadales de la ODP han mostrado una variedad de efectos sobre el ecosistema de la región, particularmente con las pesquerías de salmón en el Pacífico Norte (Francis *et al.*, 1998; Miller y Schneider, 2000), sobre las poblaciones de plancton, así como de otros componentes del ecosistema (*e.g.* Venrick *et al.*, 1987; McGowan *et al.*, 1998; Chavez *et al.*, 2003).

De manera similar al ENSO, un mejor entendimiento del comportamiento a largo plazo de la ODP, así como su área de influencia, ha sido limitado por los cortos registros climáticos instrumentales e históricos existentes. Algunos estudios han mostrado la posibilidad de reconstruir y extender en el tiempo la señal de la ODP empleando variables paleoclimáticas. Por ejemplo, se ha obtenido una señal extendida de la ODP para los últimos tres a cuatro siglos empleado como trazadores climáticos el grosor y densidad de los anillos de árboles de varias localidades de la costa oeste de América

del Norte (Biondi *et al.*, 2001; Gedalof y Smith, 2001; D'Arrigo *et al.*, 2001) y de ambos extremos del continente Americano (Evans, 2001). Por otro lado, una señal oceánica de la ODP ha sido derivada de la medición de la razón molar de Sr/Ca en corales de las Islas Rarotonga y Fidji, en el Pacífico Tropical Occidental (Linsley *et al.*, 2000, 2004). Aunque las señales paleoclimáticas muestran una evidencia robusta de que la ODP no es característica del siglo veinte, la correlación entre los diferentes registros dendroclimáticos y coralinos tiende a disminuir durante el siglo diecinueve. Se ha sugerido que la reducción en la correlación entre registros, puede ser consecuencia de una señal menos intensa de la ODP durante este periodo (Gedalof *et al.*, 2002).

En lo que respecta al Pacífico Tropical Mexicano, las cortas series de tiempo instrumentales (de 1950 a 1999) con las que se cuenta para la zona costera sugieren que la señal de la ODP se debilita al sur de los 31° N; mientras que al sur de esta latitud la señal climática de El Niño parece ser dominante en esta área del Pacífico (Lluch-Cota *et al.*, 2001, 2003). No obstante, obtener un resultado más concluyente sobre el comportamiento de la ODP en esta región requiere de registros menos restringidos a la zona costera y mucho más extensos en tiempo, como los desarrollados en este estudio.

I.4. Materiales y Métodos

Extracción de los núcleos de coral y cronología

Durante el mes de julio de 1998 se colectaron dos núcleos de coral *Porites sp.* en Isla San Benedicto (núcleo SBII-10) e Isla Clarión (núcleo C9), mientras que el núcleo de coral *Pavona sp.* de la localidad de El Cardonal B.C.S., fue colectado durante el mes

de julio de 1997. Los núcleos se extrajeron de colonias vivas de coral mediante buceo SCUBA utilizando un taladro hidráulico submarino (Tech 2000®). Este procedimiento permitió obtener núcleos de 70 mm de diámetro y de una longitud variable entre 416 mm para el coral de El Cardonal, de 1274 mm para el coral de Isla San Benedicto y de 810 mm para el de Isla Clarión.

En el laboratorio, cada núcleo fue seccionado longitudinalmente empleando una cierra circular de doble hoja y filo de diamante. La separación entre ambas hojas fue de 7 mm lo que permitió obtener dos secciones longitudinales de 7 mm de espesor constante. Las secciones obtenidas fueron lavadas con agua corriente, agua destilada, secadas y sometidas a un análisis de rayos X. A partir de las placas radiográficas se imprimieron positivos en papel fotográfico con el fin de facilitar el conteo de bandas de densidad anuales y establecer su modelo de edad (Dodge y Vaisnys, 1980). De acuerdo con el análisis radiográfico, se calculó un crecimiento promedio de 7.8 mm/año (± 1.8 , 1σ) para el coral de El Cardonal, de 7.3 mm/año (± 1.6 , 1σ) para el de Isla San Benedicto, mientras que para el coral de Isla Clarión el crecimiento promedio fue de 4.8 mm/año (± 1.3 , 1σ). Con la cronología calculada de esta manera, se estableció una longitud temporal de los registros en 52 años para el coral de El Cardonal, de 174 años para el coral de Isla San Benedicto y de 153 años para el coral de Isla Clarión. Estas cronologías fueron posteriormente confirmadas mediante el conteo de ciclos anuales/estacionales resultado de los análisis geoquímicos en cada coral.

Una vez reveladas las bandas de crecimiento del coral, los transectos de muestreo de cada sección fueron seleccionados tratando en lo posible seguir una misma coralita en la línea de máximo crecimiento (Carriquiry *et al.*, 1994). El polvo aragonítico para el análisis geoquímico se obtuvo mediante una técnica de microbarrenado, empleando un taladro de baja velocidad (@ 640 r.p.m.) marca Delta Internacional y una fresa de punta de carburo de tungsteno de 1.5 mm de diámetro. Para el análisis de las razones elementales y de isótopos estables en todos los corales el muestreo se realizó con una resolución de una muestra cada 1 mm, excepto para el análisis de razones elementales en el coral de Isla San Benedicto, donde se obtuvo una muestra cada 2 mm. En este último caso, el cambio a un muestreo de menor resolución espacial fue realizado con la finalidad de obtener suficiente polvo aragonítico (~ 50 - 70 mg), necesario para el análisis de elementos traza. Debido a la tasa de crecimiento promedio de los corales estudiados, el muestreo generó aproximadamente una resolución bimensual para el coral de El Cardonal y estacional para los corales de Isla San Benedicto e Isla Clarión. Se ha demostrado que esta relativamente baja frecuencia de muestreo del coral captura correctamente la señal estacional y es suficiente para proporcionar un registro climático altamente confiable (Quinn *et al.*, 1996; Crowley *et al.*, 1999).

Tratamiento del coral para el análisis elemental

Para el análisis de Sr, Mg y Ca coralino se utilizaron dos procedimientos alternos de limpieza del polvo aragonítico, previo al análisis instrumental. Las muestras del coral *Porites* sp. de Isla San Benedicto fueron tratadas con la técnica descrita por Shen y Boyle (1988) y Linn *et al.* (1990), con modificaciones menores y adaptaciones

realizadas en el laboratorio Geoquímica Ambiental del IIO (*e.g.*, Arias-Esquivel, 2000). Este procedimiento consiste en una secuencia de pasos oxidativos y reductivos, diseñados específicamente para eliminar la mayor parte de los elementos no incluidos en la matriz aragonítica del coral, en el análisis de elementos traza. En resumen, las muestras se trataron con una solución de HNO_3 diluido y una mezcla oxidante de H_2O_2 + NaOH a 60 °C. Para eliminar los restos de óxihidróxidos de Fe-Mn, las muestras se trataron con una mezcla reductora de hidracina (H_2NNH_2), NH_4OH y ácido cítrico 0.3 M en NH_4OH 7 N. Previo al tratamiento de coprecipitación necesario para el análisis de elementos traza, el polvo aragonítico limpio fue disuelto en HNO_3 2.0 M; de esta solución se tomó una alícuota y se diluyó en HNO_3 2.0 M para el análisis de elementos menores.

Las muestras de coral de El Cardonal y de Isla Clarión fueron sometidas a una técnica de limpieza mucho más simple, diseñada específicamente para el análisis de elementos menores en el esqueleto del coral (Mitsuguchi *et al.*, 2001). Este procedimiento consiste en una secuencia de limpieza con H_2O DI, que extrae metales adsorbidos a la superficie de los cristales de aragonita; con una solución de H_2O_2 30% para eliminar los elementos asociados a la materia orgánica y finalmente con una solución de HNO_3 4 mM, que disuelve las partículas mas pequeñas de polvo de coral y mantiene en solución los elementos liberados por el paso previo. Las muestras tratadas fueron llevadas a sequedad a temperatura ambiente en el interior de una campana de flujo laminar y el polvo aragonítico tratado fue disuelto en HNO_3 2 M para su análisis.

Debido a que los elementos menores de interés en el esqueleto del coral se encuentran en concentraciones que varían de 500 $\mu\text{g/g}$ al 1 % y son menos susceptibles a la contaminación (Mitsuguchi *et al.*, 2001; Watanabe *et al.*, 2001), el procedimiento descrito ofrece importantes ventajas en el análisis de Sr, Mg y Ca, ya que resulta mucho más económico en el uso de reactivos y en inversión de tiempo. Además que, comparado con la técnica diseñada para metales traza previamente descrita, la pérdida por disolución de la muestra se reduce, lo que permite optimizar el poco material obtenido durante el muestreo.

Cuantificación de Sr, Mg y Ca

El análisis instrumental de Sr, Mg y Ca se realizó también siguiendo dos métodos alternos. La cuantificación de elementos menores en las muestras del coral de Isla San Benedicto se realizó de manera simultánea en un ICP-AES, marca Thermo Jarrell Ash, modelo Iris AP. Las soluciones de calibración fueron preparadas a partir de estándares sintéticos acuosos (SPEX[®]), con razones de concentración de Sr/Ca y Mg/Ca similares a las esperadas en las soluciones de coral. La calibración y medición de las muestras se realizó siguiendo el protocolo de corrección continua propuesta por Schrag (1999). Este procedimiento requiere el análisis de un estándar sintético alternado al análisis de cada muestra, lo que resulta en una eficiencia del 50 % en el análisis de muestras por cada grupo de muestras analizadas. Como control interno de laboratorio se preparó una cantidad de polvo de coral *Pavona* sp., tratada con el procesamiento de limpieza y analizada como muestra problema. La precisión del método estimada con el

estándar de laboratorio fue de $\pm 0.14 \%$ (1σ) para el Sr/Ca y de $\pm 0.18 \%$ (1σ) para el Mg/Ca. El análisis y cuantificación de Sr, Mg y Ca en las muestras de los corales de El Cardonal e Isla San Benedicto se realizó siguiendo un procedimiento de calibración y de optimización instrumental descritas en detalle en el capítulo II.

Análisis de isótopos estables

El polvo aragonítico colectado de los corales *Porites* sp. de Isla San Benedicto e Isla Clarión fue analizado en un espectrómetro de masas de razones isotópicas (EMRI) Micromass Optima de triple colector (laboratorio de isótopos del IIO-UABC). Para el análisis de carbonatos, este instrumento cuenta con un sistema automático para el análisis de carbonatos en baño ácido común (Isocarb). Durante una corrida típica se analizaron 39 muestras de coral y 8 estándares de laboratorio, en la cual de 1.6 a 1.8 mg de muestra se hicieron reaccionar con H_2PO_4 (100%) a 90 °C. El gas generado durante la reacción con el ácido es deshidratado en una trampa fría (-90 °C) y transferido a un sistema de entrada de puerto dual (dual inlet). Este sistema iguala la presión del CO_2 generado por la muestra y el gas de referencia, además que permite el ingreso alternado del gas de la muestra y de la referencia al EMRI. Las muestras del coral *Pavona* sp. de El Cardonal fueron analizadas en un EMRI Finnigan MAT 252, equipado con un sistema Fairbanks para el análisis de carbonatos (Instituto Oceanográfico Scripps, Universidad de California en San Diego). Los resultados de los análisis isotópicos se reportan en notación delta (δ) en partes por mil de desviación con respecto al estándar

universal PDB (calcita del molusco fósil *Belemitella americana*, proveniente de la formación Peedee en Carolina del Sur, E.U.A.), de acuerdo a la convención:

$$\delta\text{‰}_{\text{(PDB)}} = \left[\left(\frac{R_{\text{muestra}}}{R_{\text{estándar}}} \right) - 1 \right] \times 1000$$

Donde $R = {}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}$ y ${}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$, para el oxígeno y carbono respectivamente. La precisión obtenida, usando el estándar de laboratorio (mármol MPE-IIO para el laboratorio del IIO-UABC y coral Porites Desktop el laboratorio de Scripps), calibrado contra el estándar isotópico de referencia NBS-19 (NIST), fue de $\pm 0.03 \text{ ‰}$ para $\delta^{13}\text{C}$ y de $\pm 0.05 \text{ ‰}$ para $\delta^{18}\text{O}$ ($n \sim 250$).

Capítulo II

Determinación simultánea de las razones Mg/Ca y Sr/Ca en carbonatos biogénicos por espectrometría de emisión atómica con plasma de acoplamiento inducido (ICP-AES) axial y un dispositivo de inyección de carga (DIC) como detector

Resumen

Se desarrolló un método optimizado para la medición precisa de las razones Sr/Ca y Mg/Ca en carbonatos biogénicos empleando un espectrómetro de emisión atómica con plasma de acoplamiento inducido (ICP-AES) de plasma axial y un detector de inyección de carga (DIC). El procedimiento de optimización del ICP-AES incluye una modificación en el modo de integración del DIC, que reduce hasta en un 50% el efecto de la deriva sobre la precisión. Se utilizó un procedimiento de calibración basado en razones de intensidad, que a diferencia de los procedimientos propuestos previamente, las líneas empleadas en la calibración se eligen de acuerdo a la mejor precisión obtenida en las corridas analíticas individuales. La precisión global (corto y largo plazo) del procedimiento es mejor que $\pm 0.3 \%$ (1σ) para la razón molar Sr/Ca y de $\pm 0.4 \%$ (1σ) para el Mg/Ca, lo que se traduce en la posibilidad de hacer reconstrucciones de la TOS con precisiones de $\pm 0.4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ para el Sr/Ca y de $\pm 0.3 \text{ }^{\circ}\text{C}$ para el Mg/Ca. El método es ajustable a otros intervalos de razones elementales y es adecuado para la mayoría de los propósitos en paleoceanografía.

II.1 Introducción

La variabilidad de la temperatura oceánica superficial en las regiones tropicales es una parte clave en el entendimiento de los mecanismos que controlan el sistema climático global. En años recientes, los registros geoquímicos de Sr/Ca y Mg/Ca en esqueletos de coral se han propuesto como trazadores confiables de la temperatura para regiones donde la información instrumental es muy limitada. Esto

es posible, debido a que la incorporación de Sr y Mg en el coral se sabe que está controlada por la temperatura del medio en donde crecen (Smith *et al.*, 1979; Mitsuguchi *et al.*, 1996). Sin embargo, el potencial de reconstrucción climática de estos trazadores ha sido limitado por factores como la sensibilidad térmica que presentan. Particularmente, el uso de la razón elemental de Sr/Ca como paleotermómetro requiere del análisis de alta precisión ya que la dependencia de la razón Sr/Ca con la temperatura puede ser tan pequeña, o menor que ~ 0.06 mmol/mol/°C ($\sim \pm 0.7$ %) (Schrag, 1999), lo que demanda el uso de instrumentos extremadamente caros, sofisticados y poco accesibles para la mayoría de la comunidad científica internacional.

La primera técnica analítica que mostró resultados confiables en la medición de la razón Sr/Ca en el coral fue la dilución isotópica en un espectrómetro de masas de ionización térmica (ID-TIMS), con una precisión típica de ± 0.03 % (± 0.05 °C) (Beck *et al.*, 1992; de Villiers *et al.*, 1994; Alibert y McCulloch, 1997). El procedimiento, aunque preciso, es sumamente costoso y laborioso, lo que dificulta producir series de tiempo largas, además de estar restringido a unos pocos laboratorios en el mundo. Esta limitación ha motivado intentos con técnicas más accesibles como la espectrometría de plasma de acoplamiento inducido – espectrometría de masas cuadrupolar (ICP-MS), con precisiones de ± 0.3 % (Le Cornec y Corregé, 1997) a ± 1 -2% (Lea y Martin, 1996), y el ICP-MS de sector magnético (± 0.1 a 0.45%) (Kuhnert *et al.*, 1999; Rosenthal *et al.*, 1999). Otros métodos probados han sido sondas iónicas (ion microprobe) con precisiones típicas en la medición de Sr/Ca, entre ± 0.3 y 1% (Allison, 1996; Hart y Cohen, 1996) y

ablación láser acoplada a un ICP-MS con precisiones en el intervalo de ± 1 a 1.6% (Sinclair *et al.*, 1998; Fallon *et al.*, 1999).

Posteriormente, con los nuevos intentos por parte de la comunidad científica de encontrar una opción de bajo costo para obtener de manera práctica registros paleoclimáticos largos, se han desarrollado una gran variedad de métodos y enfoques distintos, dando lugar al uso del ICP-AES como una técnica analítica alternativa que permite la medición simultánea de los elementos Ca, Sr y Mg en carbonatos biogénicos. El ICP-AES ha sido utilizado con éxito desde el inicio del uso del paleotermómetro de Mg/Ca hasta la fecha (Mitsuguchi *et al.*, 1996; Watanabe *et al.*, 2001a; de Villiers *et al.*, 2002). Su aplicación práctica en la medición de la razón Sr/Ca fue propuesta primeramente por Schrag (1999), quien utilizando un procedimiento de corrección continua, similar a la empleada en el análisis de isótopos estables, obtuvo una precisión típicamente mejor que ± 0.2 % ($\sim \pm 0.3$ °C), a un costo muy bajo comparado con el TIMS y el ICP-MS. Desde entonces, se han propuesto una variedad de modificaciones a este procedimiento con el fin de obtener ventajas de la configuración individual de los instrumentos, incrementar la productividad y mantener una buena precisión (de Villiers *et al.*, 2002; Green *et al.*, 2003; Su y Sun, 2003; Wara *et al.*, 2003). Para este propósito, el tipo de detectores empleados en los ICP-AES ha variado entre fotomultiplicadores (Schrag, 1999) a detectores de estado sólido como dispositivos de carga acoplada (CCD) (de Villiers *et al.*, 2002; Green *et al.*, 2003; Wara *et al.*, 2003) y dispositivos de inyección de carga (DID) (Su y Sun, 2003).

El objetivo central de este estudio fue desarrollar un procedimiento optimizado para la medición simultánea de las razones Sr/Ca y Mg/Ca en carbonatos biogénicos mediante el uso de un ICP-AES, equipado con un plasma axial y un dispositivo de inyección de carga (DIC) como detector. Adicionalmente, se evaluó un procedimiento de calibración dinámico basado en la razón de intensidades, en el que las líneas de emisión seleccionadas se modificaron en función de la precisión obtenida en cada análisis, sin comprometer la exactitud.

II.2. Materiales y métodos

Instrumento

La parte experimental se realizó en un ICP-AES, marca Termo Jarrell Ash (TJA), modelo IRIS/AP, de configuración de plasma axial. El sistema óptico del instrumento fue termoregulado y purgado con un flujo de argón, lo que incrementó la estabilidad. El detector de estado sólido es un dispositivo de inyección de carga (DIC), termoregulado a $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ y purgado con un flujo de argón, que reduce significativamente la corriente de fondo y permite la detección simultánea de líneas de emisión en los intervalos de 165-265 y 265-800 nm. La característica inherente de antisaturación (antiblooming) y lectura destructiva (o no destructiva) por grupo de píxeles del DIC, lo convierte en un candidato ideal para el análisis que requiere la medición simultánea de elementos que se encuentran en concentraciones muy diferentes en una solución.

El sistema de introducción de muestra consistió en un automuestreador TJA 300 conectado, a través de una bomba peristáltica, a un nebulizador concéntrico Conikal[®] de 1 mL/min, acoplado a una cámara de nebulización ciclónica Tracey[®]

(ambos de Glass Expansión®), termoregulada a 12 °C. La presión de argón del nebulizador se fijó a 19 libras por pulgada cuadrada (psi), después de un experimento donde se consideró incrementar la razón señal/ruido y dar mayor estabilidad en la medición simultánea de Ca, Mg y Sr en la misma muestra (Fig. 2.1). El procedimiento de optimización del instrumento consistió en analizar una solución multiestándar y se cambió uno por uno los diferentes parámetros (*e.g.*, gas auxiliar, potencia de RF, etc.) hasta alcanzar la mejor precisión (desviación estándar relativa) en un análisis de 10 réplicas. Las condiciones óptimas de operación se enlistan en la Tabla 2.1.

Líneas de emisión

Debido a que el detector DIC permite la cuantificación simultánea de varias líneas de emisión, se probaron varias líneas por elemento durante el análisis (Tabla 2.2). Las líneas de emisión fueron elegidas considerando como criterios principales la mejor precisión durante el análisis y aquellas líneas de emisión sin interferencia espectral. Para propósitos de calibración se utilizó el procedimiento de razón de intensidades, donde se calibra la razón elemental (Sr/Ca mmol/mol) *versus* su respectiva razón de intensidades de las líneas de emisión seleccionadas (*e.g.*, Sr407/Ca317), de manera similar al método propuesto por de Villiers *et al.* (2002).

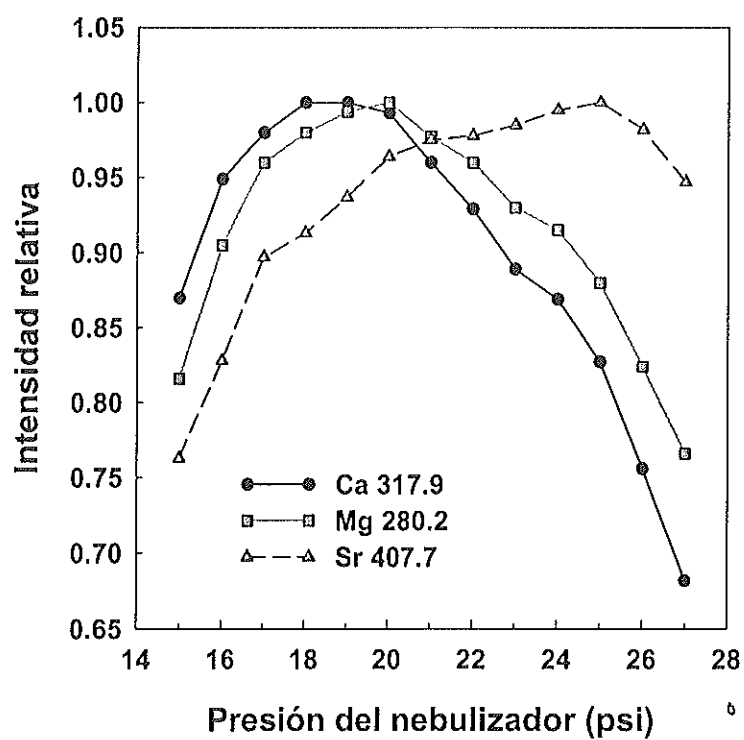


Figura 2.1. Intensidad de la respuesta del Ca, Mg y Sr (normalizados a su respectivo valor máximo) como función de la presión del nebulizador, bajo las condiciones del instrumento señaladas en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Condiciones de operación del ICP – AES, Termo Jarrell Ash, modelo IRIS/AP.

Parámetro	Condición
Flujo de introducción de muestra	1 mL/min
Velocidad de la bomba peristáltica	65 rpm
Temperatura de la cámara de nebulización	12.5 ± 0.25°C
Presión del Argón en el nebulizador ¹	19 psi
Flujo de gas auxiliar	0.5 L/min
Potencia de radiofrecuencia (RF)	1150 W
Lavado de la muestra	20 s
Lavado entre muestras	120 s (5% HNO ₃)
Tiempo de integración (longitudes de onda altas)	10 s
Tiempo de integración (longitudes de onda bajas)	0 s
Modo de lectura	Intensidad (conteos por segundo o cps)
Automuestreador	TJA 300 (195 muestras 5mL)
Temperatura del laboratorio	18-22°C (constante ± 1°C durante el análisis)

¹Solo la presión puede ser ajustada en el IRIS/AP

Tabla 2.2. Líneas de emisión probadas durante el curso del experimento. Se indica los parámetros del detector para cada línea, así como la intensidad relativa propuesta para el DIC por el fabricante.

Elemento/línea (nm)	Orden espectral	Posición en el DIC (Columna/renglón)	Intensidad relativa (cps)
Ca 315.887	82	306/150	180
Ca 317.933	81	492/42	300
Ca 317.933	82	131/147	300
Ca 373.690	69	440/107	100
Ca 373.690	70	49/104	100
Mg 279.553	93	194/196	50000
Mg 280.270	92	416/197	15000
Mg 280.270	93	124/194	15000
Mg 285.213	91	242/188	6000
Sr 407.771	64	119/86	30000
Sr 421.552	62	79/80	15000

Estándares de calibración

La calibración del ICP-OES se realizó con soluciones multiestándar, preparadas gravimétricamente, partiendo de un estándar primario de 10,000 $\mu\text{g/mL}$ de Ca preparado con CaCO_3 puro (99.9995 % Puratrem de Strem Chemical[®]) y de soluciones estándar de 1000 $\mu\text{g/mL}$ de Sr y Mg (Assurance Spex CertiPrep[®]). Los estándares de trabajo en la proporción requerida se diluyeron en HNO_3 2 %, preparado con agua deionizada (DI) (Barnstead NanoPure, $18 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$), pasada por resina Chelex 100 (Bio-Rad[®]) para asegurar su calidad. El HNO_3 (Fisher trace metal grade) empleado fue purificado con un destilador de teflón de baja temperatura (Berghoff America). El intervalo de concentraciones de la curva estándar se calculó de tal manera que las concentraciones de las muestras reales (1 mg de aragonita coralina diluida en 5 mL de HNO_3 2 %), se encontraran aproximadamente en el centro de la curva de calibración (Tabla 2.3). Debido a que el procedimiento de calibración está basado en razones elementales, los errores de dilución no afectan la precisión.

Tabla 2.3. Intervalo de concentración para las soluciones de calibración. La concentración de Ca fue seleccionada por la dilución de las muestras empleada durante el análisis. La concentración real fue calculada gravimétricamente y puede variar ± 0.5 % del valor indicado.

Estándar	Ca $\mu\text{g/mL}$	Sr $\mu\text{g/mL}$	Mg $\mu\text{g/mL}$	Sr/Ca (mmol/mol)	Mg/Ca (mmol/mol)
S1	76.0	1.33	0.14	8.0	3.0
S2	76.0	1.41	0.16	8.5	3.5
S3	76.0	1.50	0.18	9.0	4.0
S4	76.0	1.58	0.21	9.5	4.5

Estándar de coral

Un fragmento de coral *Pavona* sp. colectado en El Cardonal, B.C.S. fue molido en un mortero de ágata, tamizado con una malla de Nitex[®] y la fracción menor de 110 μm fue separada y homogeneizada. Un peso aproximado de 1 g de polvo de coral fue sometido a un proceso de limpieza en secuencia con agua DI, H_2O_2 30 % y HNO_3 4 mM (Mitsuguchi *et al.*, 2001; Watanabe *et al.*, 2001b). La solución de coral se preparó diluyendo 100 mg de polvo de coral en 500 mL de HNO_3 2 % (v/v), proporcional a la dilución usada típicamente en las muestras. Esta dilución equivale a una concentración de Ca aproximada de 76 $\mu\text{g/mL}$, considerando que el contenido de Ca en el coral es relativamente constante a 36 ± 0.2 % (Sun *et al.*, 1999). De esta manera, la concentración de Ca de los estándares de calibración y en la solución de coral (CHIO) fue similar para evitar efectos de matriz (Schrag, 1999; de Villiers *et al.*, 2002).

Cálculo de la precisión

Después de reducir el efecto del ruido de alta frecuencia (flicker noise), uno de los principales factores que afectan la precisión en las mediciones en un ICP-AES es la desviación de la señal en el eje del detector, lo que produce una deriva instrumental con el tiempo (Brenner y Zander, 2000). Uno de los factores que afecta la estabilidad óptica del sistema es la temperatura, por lo que en el curso del experimento se tuvo especial cuidado en mantener condiciones estables de temperatura en el laboratorio. Para determinar la precisión del método, se analizaron varias secuencias de la solución del coral estándar (CHIO). Cada secuencia inició con un blanco, cuatro estándares, seguido de un grupo de muestras de solución de coral

(CIIO), intercalando un estándar central cada 5 muestras. El diseño de la secuencia permite la corrección por deriva de las muestras, si es necesaria. Este método fue aplicado durante el análisis de muestras reales, intercalando 10 muestras de la solución de coral (CIIO) durante una corrida típica de aproximadamente 10 horas.

II.3. Resultados y Discusiones

Efecto de matriz

En la aragonita coralina la proporción de Ca:Sr:Mg es aproximadamente de 1000:20:3. Por lo tanto, el análisis simultáneo de estos elementos en una solución implica el reto de medir el magnesio a bajas concentraciones, minimizando el efecto del calcio. Debido a la elevada sensibilidad del Ca en el ICP-AES, este elemento tiende a mostrar un efecto de autoabsorción, observable como una flexión en las curvas de calibración, además que en altas concentraciones, el Ca produce interferencias espectrales en otras líneas elementales (*e.g.*, de Villiers *et al.*, 2002).

En las muestras reales de coral analizadas, la concentración de Ca varió entre ~ 65 a 85 $\mu\text{g/mL}$ debido a errores en el pesado. La respuesta no lineal del Ca es un factor que potencialmente puede afectar la precisión, lo que limita la medición precisa de la razón elemental metal/calcio a un intervalo de concentraciones de Ca muy estrecho (*e.g.* Schrag, 1999). No obstante, la capacidad del detector DIC de coleccionar la señal de varias líneas del mismo elemento reduce este problema de manera significativa. Por ejemplo, en este estudio empleamos líneas analíticas menos sensibles que mostraron una respuesta lineal mucho más allá del intervalo de concentraciones de Ca típicamente encontrado en nuestras muestras (Fig 2.2).

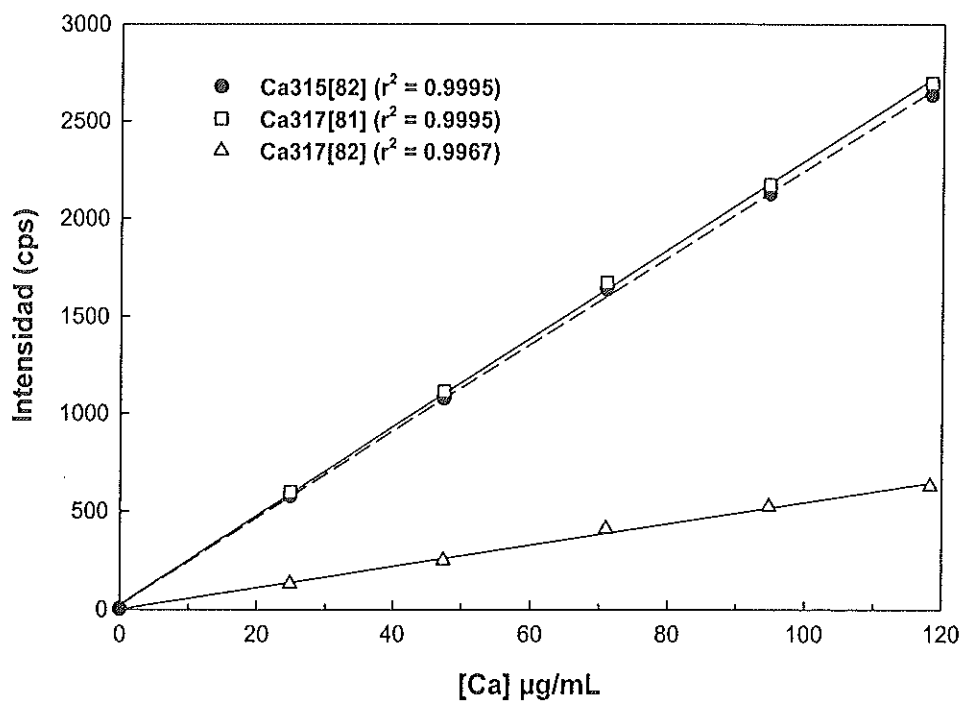


Figura 2.2. Intensidad (en conteos por segundo o cps) de las líneas de Ca utilizadas en el cálculo de las razones elementales (se muestra la longitud de onda y el orden espectral en cada caso) *versus* la concentración en el intervalo de 25 – 120 µg/mL. El ajuste de la regresión ilustra la respuesta lineal para este intervalo de concentración.

Sin embargo, como ha sido demostrado en otros estudios, esto no prueba que la razón de intensidades no cambie con la concentración de Ca, (de Villiers *et al.*, 2002; Green *et al.*, 2003). Con el fin de evitar este problema, se decidió ajustar a una concentración de Ca relativamente constante en el curso del experimento y así reducir el efecto de matriz.

Precisión a corto y largo plazo

Una condición para la aplicación de la calibración basada en el método de razón de intensidades es que las líneas de emisión utilizadas varíen con la misma tendencia durante el análisis. Esto significa que la razón de intensidades de un par de líneas elementales (*e.g.*, Sr407 y Ca317) permanezcan con una variación aproximadamente constante ($DER < 1\%$) para la misma muestra durante una corrida analítica. En la Tabla 2.4 se muestra la razón de intensidades para todos los pares de líneas elementales posibles de Mg/Ca y Sr/Ca obtenidas en 75 análisis individuales de la solución de coral estándar (CHIO). Como puede verse, la precisión bruta (no corregida por deriva) obtenida con el instrumento optimizado varió en el intervalo de ± 0.28 a 1.57% .

Considerando la precisión basada a la razón de intensidades, la selección del mejor par de líneas para calcular la razón Mg/Ca fue la Mg279[93]/Ca317[82] y el Mg280[92]/Ca315, ambas con una precisión de $\pm 0.40\%$ (1σ). Donde los valores entre corchetes indican el orden espectral. Para el Sr/Ca, la mejor precisión de $\pm 0.28\%$ (1σ) se obtuvo con el par Sr407/Ca317[81], aunque hay otro par de razones de intensidad donde la precisión es mejor que $\pm 0.5\%$, tales como la Sr407/Ca317[82], con precisión de $\pm 0.40\%$ (1σ) y la Sr407/Ca373[70] con $\pm 0.49\%$ (1σ) (Tabla 2.4).

Tabla 2.4. Precisión calculada sin corregir de las razones Mg/Ca y Sr/Ca en el estándar de coral preparado en nuestro laboratorio (CHIO). Los valores indican la desviación estándar relativa (DER en porcentaje) para cada par de líneas de emisión usadas para calcular las razones elementales en un análisis de 6 horas continuas.

Elemento(λ)[orden]	Desviación estandar relativa (%)					
	Mg279[93]	Mg280[92]	Mg280[93]	Mg285[91]	Sr407[64]	Sr421[62]
Ca315[82]	0.46	0.40	1.57	1.28	0.67	1.11
Ca317[81]	0.63	0.62	1.23	1.19	0.28	0.98
Ca317[82]	0.40	0.52	1.25	1.37	0.44	0.91
Ca373[69]	0.78	0.72	1.12	1.30	0.62	0.60
Ca373[70]	0.43	0.43	1.30	1.26	0.49	0.89

Posterior a la selección del par de líneas más estables, se calculó la calibración usando el método de razón de intensidades *versus* razón molar (de Villiers *et al.*, 2002). Estos autores sugieren que, al mantener la concentración de Ca constante y variar la razón elemental de Sr/Ca y Mg/Ca, se reduce el efecto de matriz y la calibración, empleando la razón elemental *versus* la razón de intensidades corregidas por el blanco, es más adecuada. Durante el trabajo experimental, la línea Sr407 sistemáticamente mostró la mejor precisión, mientras que para el magnesio las líneas Mg279 y Mg280 mostraron precisiones similares. Una situación análoga a la del Mg se observó con las líneas analíticas del Ca315, Ca317[82] y Ca 373[70]. Mientras que el ajustar la concentración de Ca de las muestras (~65 – 85 $\mu\text{g/mL}$) redujo el efecto de matriz, para la calibración basada a la razón de intensidades se seleccionó el par de líneas que ofrecieron mejor precisión en cada corrida analítica. Este procedimiento de calibración dinámico nos permitió seleccionar las líneas de emisión óptimas para cada corrida individual y en este sentido difiere del método propuesto por de Villiers *et al.* (2002).

En el experimento de estabilidad empleando la solución de coral estándar (CHIO), los pares de líneas más precisas para la cuantificación de las razón molares fueron $\text{Mg}280[92]/\text{Ca}315$ y $\text{Sr}407/\text{Ca}317[81]$. Las calibraciones calculadas fueron lineales y con altos coeficientes de determinación ($r^2 > 0.9999$), para estas razones (Fig. 2.3). El comportamiento de las razones Mg/Ca y Sr/Ca (mmol/mol) de la solución de coral replicada en una corrida de aproximadamente 6 horas sin corrección por deriva se muestra en la Figura 2.4. La precisión a largo plazo en las razones Sr/Ca y Mg/Ca de la solución de coral (CHIO), analizada en tres días consecutivos se muestra en la Tabla 2.5.

Mientras que la precisión no corregida en corridas analíticas a lo largo de un día y la obtenida entre días podría llegar a ser $> 1\%$, el diseño de análisis que incluye un estándar de calibración intermedio (S3) cada 5 muestras permite la corrección por deriva y exactitud, con lo que es posible obtener precisiones similares a las calculadas en corto plazo. Así, la precisión general del procedimiento en un corto y largo plazo es similar y aproximadamente de $<0.3\%$ y de $<0.4\%$ para las razones molares de Sr/Ca y Mg/Ca , respectivamente.

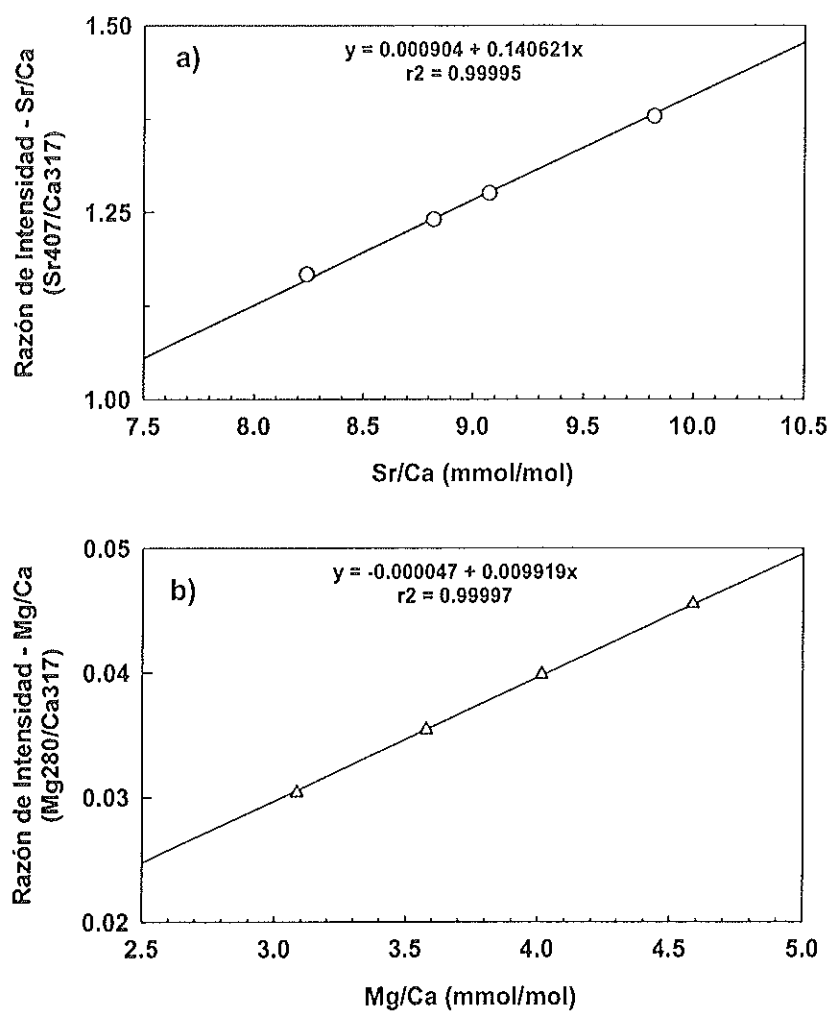


Figura 2.3. (a) Calibración de la razón de intensidades de Sr407.7/Ca 317.9, corregidas por la señal de fondo, en el intervalo de concentraciones esperadas en las muestras. (b) igual que (a) pero para la razón Mg 280.2/Ca 317.9.

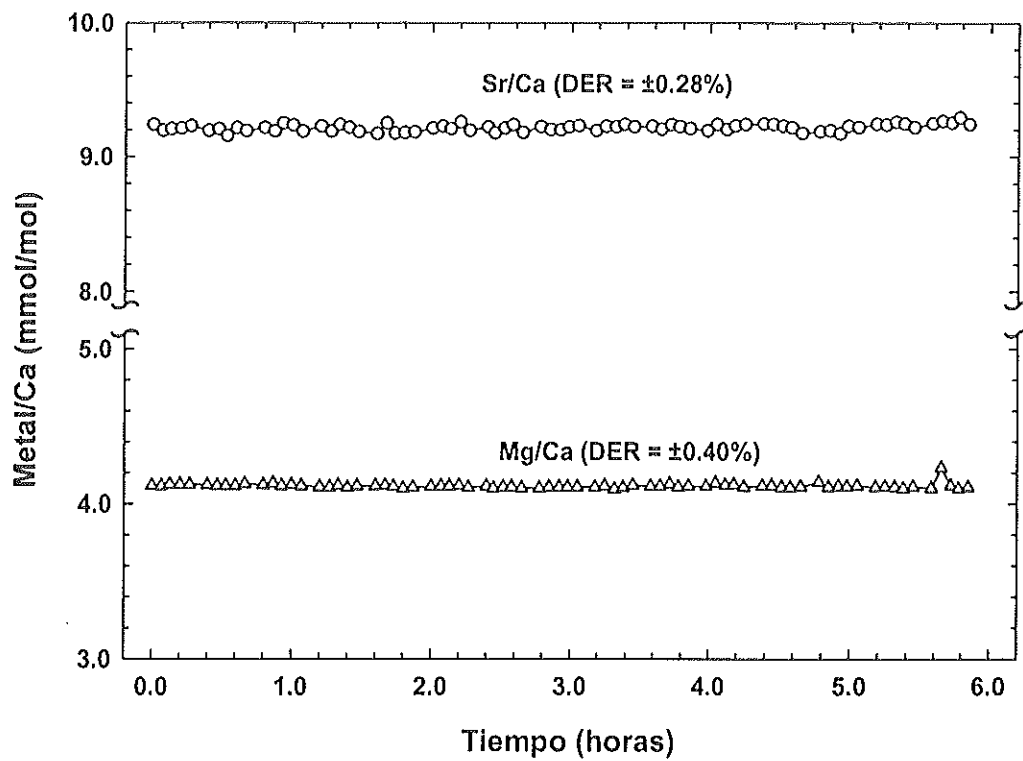


Figura 2.4. Estabilidad de la razón elemental de Sr/Ca y Mg/Ca contra tiempo. Se muestra la desviación estándar relativa (DER) en una corrida continua de 6 horas para datos sin corregir, obtenida con el estándar de coral (CIIO) preparado en el laboratorio.

Tabla. 2.5. Precisión de las razones molares de Sr/Ca y Mg/Ca, calculada del análisis durante tres días consecutivos. La precisión fue determinada con la solución de coral CHIO ($n = 10$ por día) intercalada en el automuestreador durante una corrida de muestras reales de aproximadamente 11 horas. Los valores promedio indican los resultados corregidos por deriva y exactitud.

Día	Sr/Ca promedio (mmol/mol)	DER % (1σ)	Mg/Ca promedio (mmol/mol)	DER % (1σ)
1	9.223	0.27	4.107	0.43
2	9.204	0.28	4.112	0.26
3	9.218	0.26	4.110	0.40
Promedio	9.215	0.27	4.110	0.36

II.4. Conclusiones

- Se obtuvieron las condiciones óptimas de operación para un ICP-AES, Termo Jarrell Ash IRIS/AP de configuración axial y un dispositivo de inyección de carga (DIC) como detector, para la medición con alta precisión de las razones elementales de Sr/Ca y Mg/Ca en carbonatos biogénicos.
- Se encontró que el ampliar el ancho de pico de integración de la señal de emisión, reduce significativamente (hasta en un 50%) el efecto de la deriva instrumental sobre la precisión.
- Independientemente de que el Ca mostró un comportamiento lineal en el intervalo de 20 a 120 $\mu\text{g/mL}$, se encontró que es necesario ajustar la concentración de Ca a un intervalo estrecho (65 a 85 $\mu\text{g/mL}$) con el fin de

que el efecto de matriz pueda ser minimizado, aún cuando esto requiera de una inversión extra de tiempo y costo.

- Se demostró que el procedimiento de calibración basado en la razón de intensidad es mas adecuado que los procedimientos de calibración propuestos previamente y se encontró que el par de líneas adecuadas para la cuantificación de las razones molares puede seleccionarse de acuerdo a la mejor precisión en cada corrida individual.
- La precisión de corto (corrida individual) y a largo plazo (entre días) con este método es mejor que $\pm 0.3 \%$ y $\pm 0.4 \%$ para la razón molar Sr/Ca y Mg/Ca, respectivamente; lo que equivale en términos de palotemperatura reconstruida a $\pm 0.4 ^\circ\text{C}$ y $\pm 0.3 ^\circ\text{C}$, para el Sr/Ca y Mg/Ca respectivamente.

Capítulo III

**Calibración de los paleotermómetros de Sr/Ca y Mg/Ca en corales
Pavona sp. de El Cardonal, B.C.S y *Porites* sp. de Isla San Benedicto e
Isla Clarión, Archipiélago de las Islas Revillagigedo, México**

Resumen

Un mejor entendimiento del sistema climático global depende de nuestra capacidad de extender los cortos registros instrumentales de la temperatura oceánica superficial disponibles para las regiones tropicales de todos los océanos. Las razones elementales de Sr/Ca y Mg/Ca en el esqueleto de coral han mostrado ser trazadores precisos de la temperatura oceánica superficial (TOS) en estas regiones. En este estudio se presentan las calibraciones obtenidas de las relaciones Sr/Ca – TOS y Mg/Ca – TOS, en el coral *Pavona* colectado en la localidad de El Cardonal, B.C.S. y corales del género *Porites* de Isla San Benedicto e Isla Clarión, Archipiélago de las Islas Revillagigedo. Las razones geoquímicas medidas con una precisión estimada menor que $\pm 0.2\%$ (2σ), muestran una alta covariación estacional estrechamente relacionada con la TOS de esta región. La respuesta térmica del coral *Pavona* sp es más baja que la mostrada por *Porites*, pero similar a las publicadas para el género. Las calibraciones obtenidas en este estudio y las publicadas para el género *Porites*, indican que la confiabilidad de los paleotermómetros de Sr/Ca y Mg/Ca, depende de su calibración con las temperaturas locales. La paleotemperatura reconstruida de los trazadores de Sr/Ca y Mg/Ca fue comparada con la TOS disponible en una base de datos independientes. Los resultados indican que en general los corales son capaces de reflejar fielmente la TOS a diferentes escalas espacio-temporales en esta región del Pacífico.

III.1. 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. Incrementar nuestro entendimiento del sistema climático depende en gran parte de los registros instrumentales de la TOS, cuya cobertura en regiones tropicales es extremadamente corta en espacio y tiempo, lo que dificulta concluir sobre tendencias climáticas a largo plazo (Mann *et al.*, 1995; Evans *et al.*, 2000). Como alternativa, las señales climáticas preservadas en las bandas de crecimiento del esqueleto de corales masivos ofrecen una perspectiva a largo plazo que permite entender los cambios de la TOS en diferentes escalas de tiempo (de interanuales a seculares) y los cambios en el ciclo hidrológico. Además, los corales ofrecen la capacidad de hacer reconstrucciones paleoclimáticas empleando variables múltiples (o trazadores) geoquímicas, de manera simultánea (Gagan *et al.*, 2000; Quinn y Sampson, 2002).

En años recientes se ha empleado una variedad de trazadores geoquímicos (*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; Minn *et al.*, 1995; Mitsuguchi *et al.*, 1996). De estos, las razones molares de Sr/Ca y Mg/Ca en la aragonita coralina, son dos de las variables más utilizadas actualmente en la reconstrucción de la TOS en estas regiones (Marshall y McCulloch, 2002; Mitsuguchi *et al.*, 2003).

Basados en los experimentos termodinámicos de Kinsman y Holland (1969), quienes demostraron que el coeficiente de partición del Sr/Ca en la precipitación inorgánica de aragonita decrecía linealmente con la temperatura, Smith *et al.* (1979) encontraron que la razón Sr/Ca en el esqueleto del coral variaba en función de la temperatura del agua de mar en la que los corales crecían. Este primer intento, aunque limitado por baja precisión metodológica (± 2 °C), fue confirmado en estudios metodológicos más sofisticados que se realizaron posteriormente, mostrando la posibilidad de reconstruir la temperatura oceánica con una precisión mejor que ± 0.5 °C a partir del Sr/Ca coralino (Beck *et al.*, 1992; deVilliers *et al.*, 1994; Shen *et al.*, 1996; Marshall y McCulloch, 2002).

En contraste con la razón Sr/Ca, el uso del paleotermómetro de Mg/Ca coralino es 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. Fundamentados en estos antecedentes, Mitsuguchi *et al.* (1996) establecieron las bases de la paleotermometría empleando la razón Mg/Ca en la aragonita coralina. A partir de mediciones de Mg y Ca en un ICP-AES, estos autores encontraron una relación lineal que permitía reconstruir la TOS con una precisión mejor que ± 0.5 °C (2σ). Posteriormente, otros estudios han demostrado que el paleotermómetro de Mg/Ca coralino es una herramienta confiable para la reconstrucción de la TOS (Sinclair *et al.*, 1998; Fallon *et al.*, 1999; Wei *et al.*, 2000).

A pesar de que en los últimos años 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 ecuaciones de calibración propuestas de las razones molares de Sr/Ca y Mg/Ca *versus* la TOS local muestran que no existe una calibración general aplicable a todas las localidades (Mitsuguchi *et al.*, 1997; Marshall y McCulloch, 2002; Fallon *et al.*, 2003). Se ha sugerido que las diferencias en las calibraciones obtenidas son consecuencia de factores que incluyen la variación de la razón metal/Ca en el agua de mar, el efecto biológico que involucra 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).

Los intentos por separar las causas que afectan la incorporación de Sr y Mg en el esqueleto de coral han resultado complicados, en parte por la variedad de factores involucrados en este proceso. Por ejemplo, estudios enfocados en entender el efecto de la tasa de calcificación en las calibraciones han mostrado resultados contrastantes. Por un lado, se han encontrado diferencias hasta de 2 °C en la temperatura reconstruida del 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). En contraste, estudios posteriores no han encontrado evidencias de que la tasa de crecimiento ni la tasa de calcificación afecte las razones Sr/Ca y Mg/Ca (Shen *et al.*, 1996; Alibert y McCulloch, 1997; Mitsuguchi *et al.*, 2003; Allison y Finch, 2004).

Independientemente de que los factores mencionados afectan el equilibrio en la incorporación de estos elementos en el esqueleto del coral, hasta ahora 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 (Marshall y McCulloch, 2002; Mitsuguchi *et al.*, 2003). Con esta base, el uso de los paleotermómetros de Sr/Ca y Mg/Ca se ha extendido, no solo en corales recientes, sino también en registro fósil (Gagan *et al.*, 1998; 2000; McCulloch *et al.*, 1999; Wei *et al.*, 2000; Schrag y Linsley, 2002).

Un factor adicional se ha considerado fundamental en el empleo confiable de los paleotermómetros coralinos en la reconstrucción climática. Recientemente se ha propuesto que para deducir el comportamiento climático a gran escala a partir de los corales, es necesario demostrar que la TOS derivada de los paleotermómetros se correlaciona bien con las temperaturas locales, además de que la TOS reconstruida debe ser comparable contra bases de datos independientes que incluyan una escala espacio-temporal mas amplia, particularmente con datos de la TOS de principios del siglo XX (Crowley *et al.*, 1999).

Objetivo general

El propósito de este estudio fue demostrar que los registros geoquímicos coralinos de Sr/Ca y Mg/Ca constituyen trazadores confiables de la TOS en la zona trancisional tropical - subtropical del Pacífico Nororiental, usando corales colectados en la Boca del Golfo de California (El Cardonal, B.C.S.), en la Isla San Benedicto y en la Isla Clarión; estas últimas pertenecientes al Archipiélago de las Islas Revillagigedo. Las localidades fueron seleccionadas debido a que se encuentran situadas en una región

donde se ha demostrado que las señales climáticas generadas en el Pacífico tropical (e.g. ENOA) o en el Pacífico Norte (ODP) se transportan meridionalmente, pero su comportamiento climático en el pasado es poco conocido.

Objetivos particulares

- Obtener las ecuaciones de calibración de las razones molares de Sr/Ca y Mg/Ca medida en los corales *versus* la TOS local.
- Comparar la TOS reconstruida de los trazadores Sr/Ca y Mg/Ca coralino contra la TOS promedio interpolada de una malla espacial de 2° x 2° (Lat x Long) obtenida de la base de datos de ERSST (Smith y Reynolds, 2004), que incluye las localidades de colecta.

Área de estudio

Los sitios de recolecta de corales de El Cardonal, Baja California Sur (23° 48'N y 109° 42'W), la Isla San Benedicto (19° 19'N y 110° 49'W) e Isla Clarión (18° 24'N y 114° 42'N) (Fig. 3.1), se localizan en la zona de transición que separa a la provincia oceanográfica subtropical de la ecuatorial, en el Pacífico norte (Roden, 1971). Esta región se caracteriza por cambios termohalinos marcados por la mezcla de varias masas de agua. Por el norte arriba agua tipo subártico, frías y de baja salinidad de la Corriente de California (CC) y el agua de alta salinidad del Golfo de California (AGC), mientras que por el sur, el flujo estacional de la Corriente Costera de Costa Rica (CCCR), que transporta aguas de baja salinidad a lo largo de la Costa de Centroamérica y el sur de

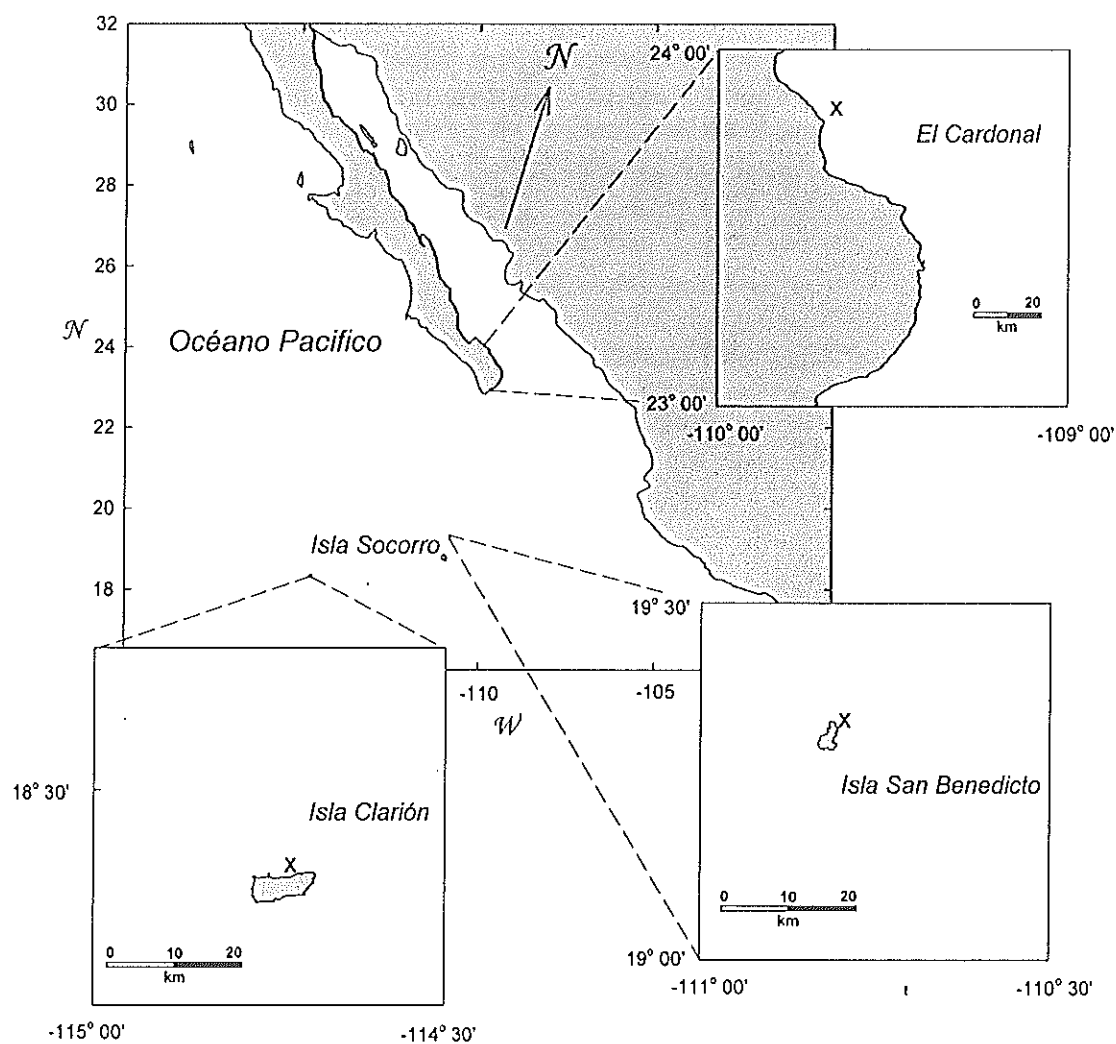


Figura 3.1. Área de estudio y localidades de colecta de corales de los géneros *Pavona* sp. en El Cardonal, B.C.S y *Porites* sp. en la Isla de San Benedicto e Isla Clarión, ambas pertenecientes al Archipiélago de las Isla Revillagigedo, Colima.

México, confluyen para finalmente formar la Corriente Norecuatorial (CNE) (Wyrski, 1967; Badán-Dangón, 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 esta zona transicional está expuesta a importantes variaciones estacionales.

Además de la variabilidad oceanográfica estacional antes descrita, las condiciones climáticas del Pacífico son moduladas a nivel interanual por los eventos de ENOA, y con una menor frecuencia por la ODP. Se ha documentado que los eventos ENOA constituyen la principal fuente de variabilidad interanual en la región del Pacífico oriental tropical (Badán-Dangón, 1998; Transviña *et al.*, 1999), incluyendo la Corriente de California (Parés-Sierra y O'Brien, 1989) y el Golfo de California (Baumgartner y Christensen, 1985). En contraste, el efecto de la ODP sobre la variabilidad climática en esta región del Pacífico mexicano es poco conocido. Los cortos registros instrumentales existentes, así como los pocos estudios realizados, no han permitido obtener una evidencia concluyente sobre el papel de la ODP sobre la región transicional del Pacífico nororiental (Lluch-Cota *et al.*, 2001).

III.2. Materiales y métodos

Colecta del coral y muestreo del polvo aragonítico.

Para este estudio se emplearon tres núcleos de coral: un núcleo de coral *Pavona* sp. colectado en la localidad de El Cardonal, B.C.S. durante junio de 1997, un núcleo de coral *Porites* sp. colectado en junio de 1998 en Isla San Benedicto y un núcleo de coral

Porites sp. colectado en junio de 1998 en la Isla Clarión. Los corales fueron colectados mediante un nucleador hidráulico submarino (Tech 2000®), con el que se obtuvieron núcleos continuos de 70 mm de diámetro y longitudes de 428 mm para el coral de El Cardonal, de 1280 mm para el coral de Isla San Benedicto y de 795 mm para el coral de Isla Clarión.

Los núcleos fueron sometidos a un proceso de lavado con agua dulce a presión, con el fin de retirar la mayor parte del tejido y material orgánico de la parte superior del núcleo. Posteriormente los núcleos de coral fueron seccionados longitudinalmente empleando una cierra circular doble, con una separación de 7 mm entre ellas, y entre el último disco y la guía de corte. Mediante este arreglo se obtuvieron dos secciones longitudinales de 7 mm de grosor, por cada paso de corte. Esto permite lograr secciones de grosor relativamente homogéneo que facilitan el análisis radiográfico. Las lajas obtenidas fueron lavadas repetidamente con H₂O deionizada (DI), en un baño ultrasónico y/o una sonda de ultrasonido, hasta quedaron libres del polvo generado durante el corte. Las secciones obtenidas de la secuencia anterior fueron sometidas a un análisis de rayos-X e impresas como positivos en papel fotográfico con el fin de revelar de manera mucho más clara las bandas de crecimiento esquelético (Buddemeier *et al.*, 1974; Dodge y Vaisnys, 1980).

De acuerdo al análisis radiográfico, el crecimiento promedio de los corales estudiados fue de 7.8 (± 1.7 , 1σ) mm/año para *Pavona* sp. de El Cardonal, de 7.3 (± 1.6 , 1σ) mm/año para *Porites* sp. de Isla San Benedicto y de 4.8 (± 1.3 , 1σ) para *Porites* sp. recolectado en Isla Clarión. La sección seleccionada de cada coral fue muestreada

siguiendo el eje de máximo crecimiento, mediante una técnica de microbarrenado, empleando un taladro de baja velocidad (Delta[®], a 620 rpm) y una fresa de 1.3 mm de diámetro. Para el coral de El Cardonal y el de Isla Clarión se obtuvo una muestra cada 1 mm, mientras que el coral de Isla San Benedicto se muestreó cada 2 mm; esto último con la intención adicional de obtener polvo suficiente para el análisis de metales traza. Este esquema de muestreo generó una resolución aproximadamente bimensual para el coral de El Cardonal y estacional para los corales de Isla San Benedicto e Isla Clarión. De acuerdo con estudios previos, esta frecuencia de muestreo del coral es suficiente para capturar la variabilidad estacional y proveer un registro climático confiable (Quinn *et al.*, 1996; Crowley *et al.*, 1999).

Análisis de Sr, Mg y Ca en el coral

Para el análisis de Sr, Mg y Ca en el polvo aragonítico se siguieron dos procedimientos diferentes. Por un lado, las muestras del coral de Isla San Benedicto fueron tratadas de acuerdo a la técnica de limpieza diseñada para el análisis de elementos traza (Shen y Boyle, 1988). Previo al paso de coprecipitación se tomó una sub-muestra de 100 μ L y se aforó a 3 mL con HNO₃ 2.0M. La cuantificación de Sr, Mg y Ca se realizó de manera simultánea en un ICP-AES, marca Thermo Jarrell Ash, modelo Iris AP. Las soluciones de calibración (SPEX[®]) se prepararon con razones de concentración de Sr, Mg y 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 ± 0.14 % (1σ) para el Sr/Ca y de ± 0.18 % (1σ) para el Mg/Ca.

Las muestras de los corales de El Cardonal y de Isla Clarión fueron tratadas con una serie de lavados en secuencia de agua DI a temperatura ambiente, 2 mL de H₂O₂ 30 % a 60 °C y 2 mL HNO₃ 4 mM a temperatura ambiente, usando un baño ultrasónico por 15 min. (Mitsuguchi *et al.*, 2001) y secadas a temperatura ambiente en una campana de flujo laminar (Clase 100). Para el análisis, 1 mg del polvo aragonítico limpio fue disuelto en 5 mL de HNO₃ 2M. La cuantificación de los elementos menores se realizó de manera simultánea en el mismo ICP-AES Termo Jarrell Ash, basado en una calibración externa de las razones de intensidad. El procedimiento de optimización, cuantificación y estabilidad de las mediciones fue desarrollado en nuestro laboratorio y se detallan en el Capítulo II. Este procedimiento nos permitió obtener una precisión de $\pm 0.28 \%$ (1σ) para el Sr/Ca y $\pm 0.4 \%$ (1σ) para el Mg/Ca, en corridas continuas mayores de 10 horas.

Datos de temperatura

Debido a la falta de datos instrumentales de TOS en cada una de las localidades estudiadas y con la finalidad de calibrar la respuesta de las razones Sr/Ca y Mg/Ca con los cambios en la temperatura, se emplearon datos de la TOS derivados del satélite A Very High Resolution Radiometer (AVHRR), disponibles desde 1985 a la fecha (Vázquez *et al.*, 1998). Los valores mensuales de TOS del AVHRR (resolución espacial de 9 km) fueron seleccionados debido a que posiblemente representan de manera más fidedigna las condiciones *in situ* donde los corales crecen. Los datos de la TOS empleados en la calibración fueron obtenidos de los valores mensuales promediando cuadrantes centrados alrededor de cada localidad. Para ajustar la cronología, los valores

máximos y mínimos de las razones Sr/Ca y Mg/Ca fueron alineados en fase con los valores máximos y mínimos de la climatología de la TOS, considerando una tasa de crecimiento anual constante. Los datos generados fueron posteriormente re-muestreados a una resolución bimensual (El Cardonal) o estacional (Isla San Benedicto e Isla Clarión), empleando el programa Analyseries (Paillard *et al.*, 1996).

Para validar las temperaturas de nuestros paleotermómetros (Crowley *et al.*, 1999), se calcularon los promedios anuales de las temperaturas reconstruidas de los paleotermómetros de Sr/Ca y Mg/Ca de nuestros corales y se compararon con la media anual de la TOS de la base de datos ERSSTv2 (Smith y Reynolds, 2004). La TOS de la base de datos de ERSSTv2 es considerada la más completa y teóricamente la más precisa con la que se cuenta actualmente, aunque la precisión se reduce de manera importante en el registro previo a 1950, debido a la notable falta de datos durante ese periodo. La TOS provista por ERSSTv2, y utilizada en nuestra comparación, contiene valores mensuales para un cuadrante de 2° x 2° (latitud x longitud), donde se encuentran las localidades de recolecta (Fig. 3.1).

III.3. Resultados y Discusiones

Calibraciones Sr/Ca y Mg/Ca versus la TOS

Las series de tiempo obtenidas a partir de las señales geoquímicas de Sr/Ca y Mg/Ca de los corales de las tres localidades estudiadas reproducen claramente los máximos y mínimos del ciclo estacional de la temperatura para el periodo de calibración (1985 – 1997) (Fig. 3.2). En el coral *Pavona* sp. recolectado en El Cardonal, la razón

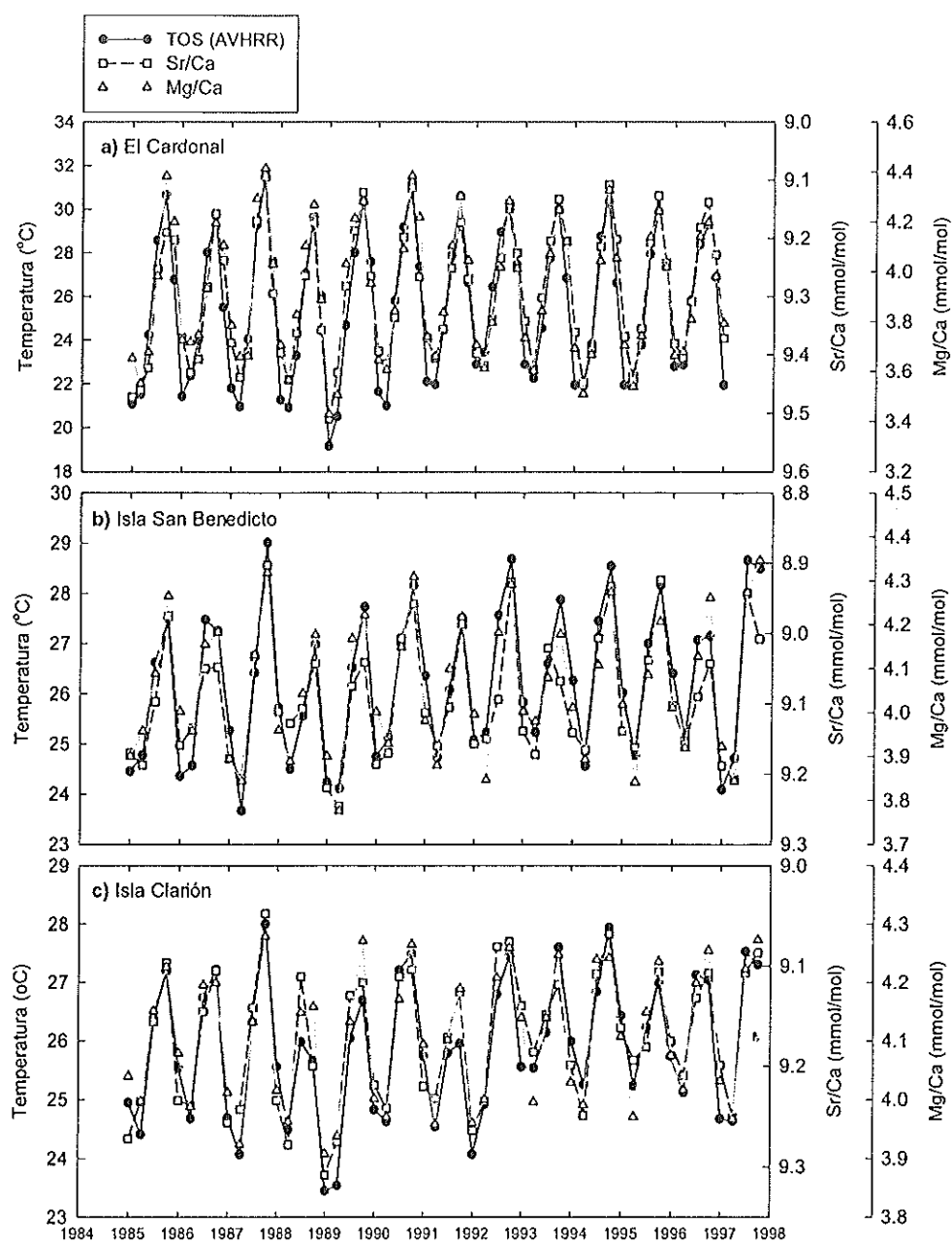


Figura 3.2. Comparación entre los registros de la temperatura calculada de los datos del satélite (AVHRR) y la variación de la razón Sr/Ca y Mg/Ca, durante el período de calibración. a) Datos bimensuales de El Cardonal, b) datos estacionales de Isla San Benedicto y c) datos estacionales de Isla Clarión.

molar Sr/Ca varió alrededor de un valor promedio de 9.3 mmol/mol, con un intervalo de 9.10 a 9.51 mmol/mol, que equivale a un 4.4% de variación entre valores mínimos y máximos, mientras que la razón molar Mg/Ca mostró una mayor amplitud de 3.43 a 4.41 mmol/mol (~29% de variación), con un promedio de 3.92 mmol/mol. La TOS bimensual local (AVHRR) en esta localidad presentó valores extremos de 19.0 a 31.5°C (Fig. 3.2a). La ecuación de calibración Sr/Ca – TOS (n = 52), calculada para el coral de El Cardonal mediante una regresión lineal, muestra una relación negativa (Fig 3.3a), de la forma:

$$\text{Sr/Ca (mmol/mol)} = 10.097(\pm 0.035) - 0.0312(\pm 0.001) \times \text{TOS} \quad (r^2 = 0.882) \quad [1]$$

La relación Mg/Ca – TOS, la calibración calculada (Fig. 3.3b) es igual a:

$$\text{Mg/Ca (mmol/mol)} = 2.032(\pm 0.086) - 0.0737(\pm 0.003) \times \text{TOS} \quad (r^2 = 0.874) \quad [2]$$

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

Comparado con coral de El Cardonal, en el coral *Porites* sp. de Isla San Benedicto el promedio de la razón molar de Sr/Ca (9.09 mmol/mol), así como el intervalo de variación de 8.90 a 9.25 mmol/mol (3.85%), fue menor. En contraste con el Sr/Ca, el promedio de la razón molar de Mg/Ca de 4.06 mmol/mol fue mas alto que el calculado para el coral de El Cardonal, aunque por efecto de un menor intervalo de la

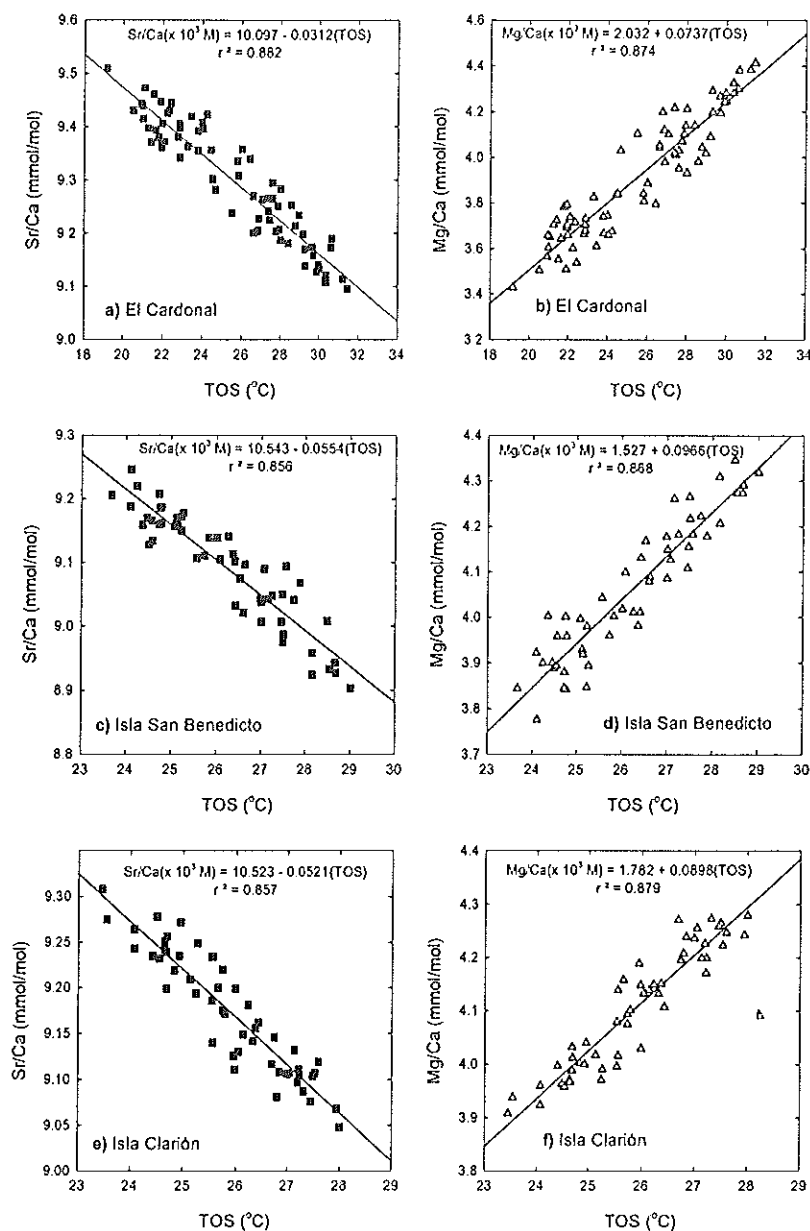


Figura 3.3. Regresión lineal (mínimos cuadrados) de las razón elemental de Sr/Ca y Mg/Ca coralino *versus* la temperatura oceánica superficial derivada del satélite (AVHRR). (a) Sr/Ca de El Cardonal, (b) Mg/Ca de El Cardonal, (c) Sr/Ca de Isla San Benedicto (d) Mg/Ca de Isla San Benedicto, (e) Sr/Ca de Isla Clarión y (f) Mg/Ca de Isla Clarión. Se indica la ecuación de calibración ($\times 10^3$ Molar) y el coeficiente de determinación obtenido en cada caso.

TOS estacional (23.7 a 29.0 °C) en Isla San Benedicto, la variación de 3.78 a 4.35 mmol/mol (15 %) en esta razón, fue consecuentemente menor que en El Cardonal (Fig. 3.2b). La calibración Sr/Ca – TOS (n = 52) obtenida para el coral de Isla San Benedicto (Fig. 3.3c) fue:

$$\text{Sr/Ca (mmol/mol)} = 10.543(\pm 0.084) - 0.0554(\pm 0.003) \times \text{TOS} \quad (r^2 = 0.856) \quad [3]$$

Y para la relación Mg/Ca – TOS (Fig. 3.3d) se obtuvo una ecuación:

$$\text{Mg/Ca (mmol/mol)} = 1.527(\pm 0.014) - 0.0966(\pm 0.005) \times \text{TOS} \quad (r^2 = 0.868) \quad [4]$$

El coral *Porites* sp. colectado en la Isla Clarión mostró una variación de la razón molar Sr/Ca de 9.06 a 9.32 (mmol/mol) con una media de 9.19 (mmol/mol) (2.76 %); mientras que el Mg/Ca varió entre 3.79 a 4.32 (mmol/mol) con una media de 4.07 (mmol/mol) (12.2 %). La temperatura derivada del satélite (AVHRR) varió entre 23.0 a 28.0 °C y su promedio fue de 25.9 °C (Fig. 3.2c). La calibración Sr/Ca y Mg/Ca – TOS (n = 52) del coral *Porites* sp. de Isla Clarión (Fig. 3.3e) fue igual a:

$$\text{Sr/Ca (mmol/mol)} = 10.523(\pm 0.078) - 0.0521(\pm 0.003) \times \text{TOS} \quad (r^2 = 0.857) \quad [5]$$

La ecuación de calibración obtenida para Mg/Ca – TOS (Fig. 3.3f) fue:

$$\text{Mg/Ca (mmol/mol)} = 1.782(\pm 0.012) - 0.0898(\pm 0.005) \times \text{TOS} \quad (r^2 = 0.879) \quad [6]$$

Relación Sr/Ca y Mg/Ca – Temperatura en los corales

Razón molar Sr/Ca – TOS

Al comparar las calibraciones Sr/Ca – TOS obtenidas para los corales del género *Porites* de Isla San Benedicto e Isla Clarión con las publicadas para *Porites* de otras regiones, se encontró que la sensibilidad térmica (dada por la pendiente de la calibración) fue muy similar a las calculadas para *Porites lutea* de Islas Galápagos (Schrug, 1999), para corales del género *Porites* de Taiwan (Shen *et al.*, 1996) y del sur de China (Wei *et al.*, 2000), para *Porites* de la Gran Barrera Arrecifal en Australia (Alibert y McCulloch, 1997; Gagan *et al.*, 1998; Fallon *et al.*, 1999; Marshall y McCulloch, 2002) y de Nueva Caledonia (Quinn y Sampson, 2002). En contraste, las pendientes de la relación Sr/Ca – TOS obtenidas para *P. lobata* de Hawai (deVilliers *et al.*, 1994) y *Porites lutea* de Rarotonga (Linsley *et al.*, 2000), son hasta en un 30 % mayores al promedio (Tabla 3.1). La media de todas las pendientes incluidas en la comparación es de $-0.0614 (\pm 0.0087; 1\sigma)$ (Tabla 3.1). No obstante la similitud en las pendientes de las ecuaciones de calibración (Tabla 3.1 y Fig. 3.4), al considerar una misma razón Sr/Ca, la temperatura predicha por estas ecuaciones difiere significativamente y esta diferencias puede ser hasta de $\sim 6^\circ\text{C}$.

A diferencia con el género *Porites*, las calibraciones Sr/Ca – TOS publicadas para el género *Pavona* son muy escasas y los resultados contrastantes (Tabla 3.1).

Tabla 3.1. Resumen de las calibraciones de la razón molar Sr/Ca y Mg/Ca contra la temperatura oceánica superficial (TOS) para diferentes especies de coral de los géneros *Porites* y *Pavona*. Se muestran los parámetros de la ecuación $[M/Ca \text{ (mmol/mol)}] = a + b \cdot (TOS)$, el número de datos empleados en la calibración (n), el coeficiente de determinación (r^2), el intervalo de la TOS ($^{\circ}C$) y el origen de la TOS empleada en la calibración.

Sr/Ca (<i>Porites</i>)						
Especie	a	b	n	r ²	TOS (°C)	TOS empleada
<i>Porites</i> sp.	10.94	-0.070	22	0.71	20-30	Local
<i>Porites lobata</i>	10.479	-0.06245	52	0.95	20-27	$\delta^{18}O$
<i>Porites lobata</i>	10.956	-0.07952	26	0.95	23-27	Local
<i>P. lobata y lutea</i>	10.286	-0.0514		>0.9	22-28	Local
<i>Porites lutea</i>	10.5	-0.0608	~112	0.73	20-30	A 30 km
<i>P. lobata, lutea y mayeri</i>	10.480	-0.0615	157	0.96	23-29	Local
<i>Porites lutea</i>	10.577	-0.061	73	0.84	23-29	COADS ^[2]
<i>Porites lutea</i>	10.73	-0.0638			20-30	IGOSS ^[3]
<i>Porites mayeri</i>	10.8	-0.07		0.68	23-29	Local
<i>Porites</i> sp.	0.01 ^[1]	-0.0614		0.59		Anomalia (IGOSS)
<i>Porites lobata</i>	10.76	-0.063		0.59	18-28	Local
<i>Porites</i> sp.	10.7	-0.062			28-30	Local
<i>Porites lutea</i>	10.55	-0.0514		0.5	17-28	COADS
<i>Porites lutea</i>	10.73	-0.0657	85	0.64	20-26	Local
<i>Porites lutea</i>	11.57	-0.0823		0.75	22-28	IGOSS
<i>Porites lutea</i>	10.6	-0.0504	147	0.56	20-30	A 90 km
<i>Porites</i> sp.	10.375	-0.0593	350	0.69	24-30	IGOSS
<i>Porites</i> sp.	10.4	-0.0581	178		23-30	Local
<i>Porites lutea</i>	10.073	-0.052	212	0.84	~18-29	Local
<i>Porites</i> sp.	10.543	-0.0554	52	0.86	23-29	AVHRR ^[4]
<i>Porites</i> sp.	10.523	-0.0521	52	0.86	23.5-28	AVHRR
Promedio	10.623	-0.0614		0.75		
Sr/Ca (<i>Pavona</i>)						
<i>Pavona clavus</i>	10.646	-0.0675	29	0.68	~20-25	Local
<i>Pavona clavus</i> (6 mm/año)	10.25	-0.0417	19	0.79	~19-25	Local
<i>Pavona clavus</i> (12 mm/año)	10.11	-0.0388	35	0.77	"	Local
<i>Pavona clavus</i> (14 mm/año)	9.92	-0.0331	19	0.53	"	Local
<i>Pavona</i> sp.	10.097	-0.0312	52	0.88	19-31	AVHRR
Promedio	10.205	-0.0425		0.73		
Referencia						
						Smith <i>et al.</i> (1979)
						Beck <i>et al.</i> (1992)
						de Villiers <i>et al.</i> (1994)
						Shen <i>et al.</i> (1996)
						Mitsuguchi <i>et al.</i> (1996)
						Alibert y McCulloch (1997)
						Heiss <i>et al.</i> (1997)
						Gagan <i>et al.</i> (1998)
						Sinclair <i>et al.</i> (1998)
						Evans <i>et al.</i> (1999)
						Fallon <i>et al.</i> (1999)
						McCulloch <i>et al.</i> (1999)
						Schrag (1999)
						Corrège <i>et al.</i> (2000)
						Linsley <i>et al.</i> (2000)
						Wei <i>et al.</i> (2001)
						Marshall y McCulloch (2001)
						Marshall y McCulloch (2002)
						Quinn y Sampson (2002)
						Isla San Benedicto (este estudio)
						Isla Clarión (este estudio)

Continúa..

Tabla 1. Continúa..

Mg/Ca (<i>Porites</i>)	a	b	n	r ²	TOS (°C)	TOS empleada	Referencia
<i>Porites lutea</i>	1.15	0.129	~112	0.85	20-30	A 30 km	Mitsuguchi <i>et al.</i> (1996)
<i>Porites lutea</i>	1.47	0.118	203	0.83	20-30	A 30 km	Mitsuguchi <i>et al.</i> (1997)
<i>Porites mayeri</i>	0.0	0.16		0.63	23-29	Local	Sinclair <i>et al.</i> (1998)
<i>Porites lobata</i>	1.38	0.088		0.44	18-28	Local	Fallon <i>et al.</i> (1999)
<i>Porites lutea</i>	2.001	0.103	26		~21-31	A 50 km	Wei <i>et al.</i> (1999)
<i>Porites lutea</i>	1.60	0.113	147	0.94	20-30	A 90 km	Wei <i>et al.</i> (2000)
<i>Porites lutea</i>	2.638	0.105	182	0.61	~18-29	Local	Quinn y Sampson (2002)
<i>Porites</i> sp.	1.527	0.097	52	0.87	23-29	AVHRR	Isla San Benedicto (este estudio)
<i>Porites</i> sp.	1.832	0.088	52	0.88	23.5-28	AVHRR	Isla Clarión (este estudio)
Promedio	1.513	0.111		0.76			
Mg/Ca (<i>Pavona</i>)							
<i>Pavona</i> sp.	2.032	0.074	52	0.87	19-31	AVHRR	El Cardonal (este estudio)

[1] El valor de la ordenada esta basado en la anomalía de la temperatura y no es considerado en el promedio.

[2] COADS = Comprehensive Ocean-Atmosphere Data Set (resolución especial 2° x 2°; Slutz *et al.*, 1985)

[3] IGOS = Integrated Global Ocean Services System (resolución especial 1° x 1°; Reynolds y Smith, 1994).

[4] AVHRR = A Very High Resolution Radiometer (resolución especial 9 km; Vazquez *et al.*, 1998).

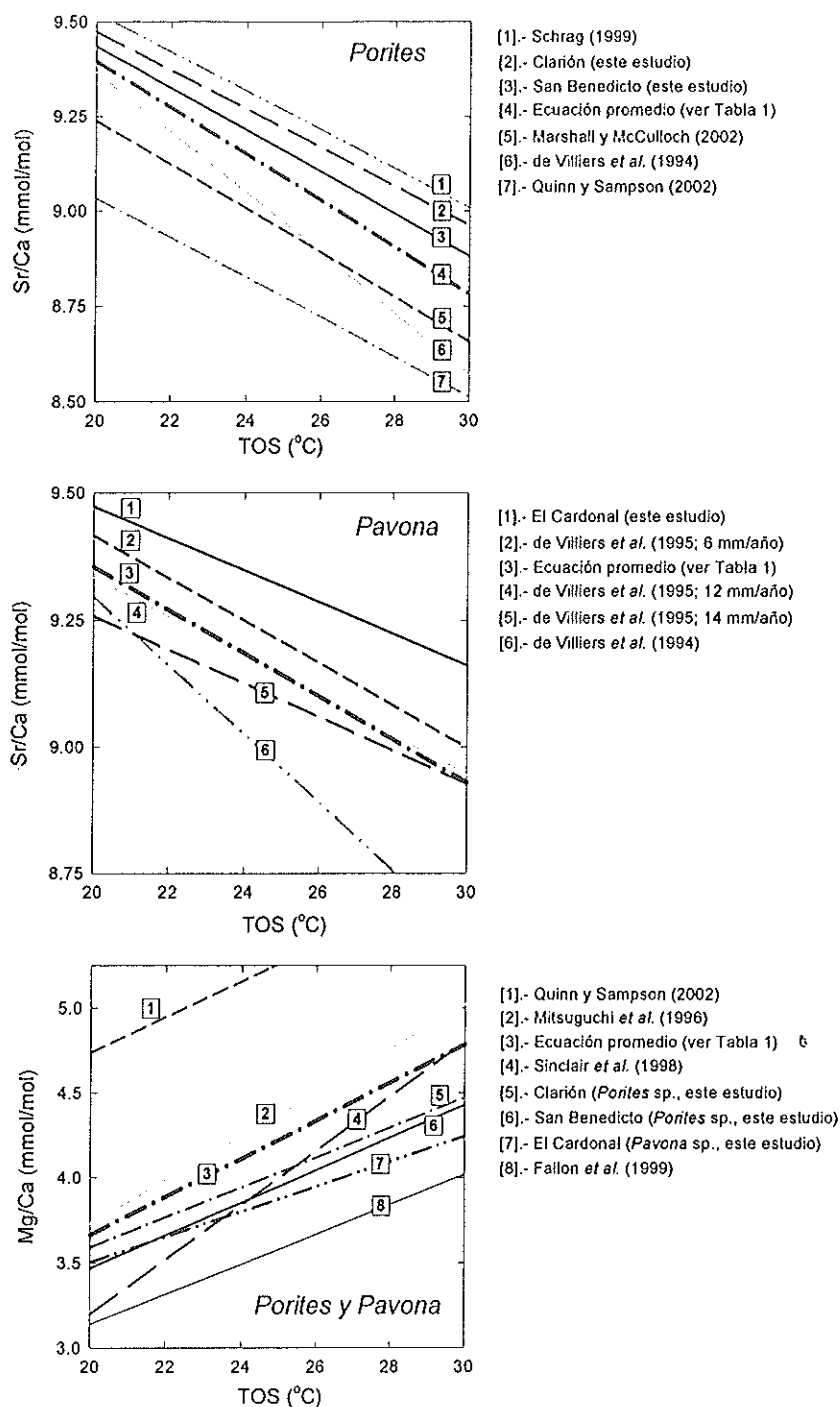


Figura 3.4. Comparación gráfica de algunas ecuaciones de calibración publicadas de la relación Sr/Ca y Mg/Ca *versus* la TOS. Se incluyen como ejemplo la calibración promedio y las calibraciones extremas (ver Tabla 3.1), calculadas para los géneros *Porites* y *Pavona*.

Por un lado, de Villiers *et al.* (1994) encontraron que la sensibilidad térmica en *Pavona clavus* de Islas Galápagos es muy similar a las publicadas para el género *Porites*. Sin embargo, un estudio posterior, diseñado para determinar el efecto de la tasa de crecimiento sobre la razón Sr/Ca, con la misma especie y localidad, se encontró que las pendientes varían entre -0.0417 a -0.0331 mmol/mol/°C, para crecimientos entre 14 y 6 mm/año, respectivamente (de Villiers *et al.*, 1995), que son pendientes similares a la calculada en este estudio (Fig. 3.4). Los resultados obtenidos en este estudio y por de Villiers *et al.* (1995) sugieren que la sensibilidad térmica del Sr/Ca es mayor para el género *Pavona* que para *Porites*; sin embargo, la pendiente calculada por de Villiers *et al.* (1994) indica la evidente necesidad de contar con un mayor número de réplicas para obtener una conclusión.

Razón Mg/Ca – TOS

Con excepción de la relación Mg/Ca – TOS propuesta por Quinn y Sampson (2002), la cual es significativamente distinta (Fig 3.4), las calibraciones calculadas para los corales del Pacífico Transicional Mexicano, incluida la del coral *Pavona* de El Cardonal, son muy similares a las obtenidas para *Porites lutea* de Japón, las del mar de China y la GBA de Australia (Mitsuguschi *et al.*, 1996; 1997; Sinclair *et al.*, 1998; Fallon *et al.*, 1999; Wei *et al.*, 2000) (Fig. 3.4; Tabla 3.1). Similarmente al caso del Sr/Ca – TOS, las pendientes varían poco alrededor de una media de 0.111 (± 0.024 ; 1 σ) mmol/mol/°C, con la notable excepción de la propuesta por Sinclair *et al.* (1998), la cual es hasta 2 veces mayor a la calculada para los corales en este trabajo (Tabla 3.1).

La calibración calculada en este estudio se encuentra en medio de las propuestas por Mitsuguchi *et al.* (1996) y Fallon *et al.* (1999) y, debido a la semejanza en las pendientes, las líneas son prácticamente paralelas (Fig. 3.4). Sin embargo, una inspección más detallada muestra que la temperatura calculada por las diferentes calibraciones resulta en una discrepancia mayor a 10 °C. Por ejemplo, sin considerar la calibración de Quinn y Sampson (2002) (Fig. 3.4; Tabla 3.1), a un mismo valor de la razón Mg/Ca (*e.g.*, 4.00 mmol/mol), la temperatura calculada con la ecuaciones de Fallon *et al.* (1999) y Wei *et al.* (1999) (Tabla 3.1) difieren en 10.4°C.

Variabilidad en las calibraciones.

Los resultados de las calibraciones obtenidas de nuestros corales, así como las calibraciones publicadas para corales de los géneros *Porites* y *Pavona* del Pacífico, muestran que la temperatura oceánica es el factor principal que controla las razones Sr/Ca y Mg/Ca en el esqueleto coralino (Tabla 3.1). Sin embargo, existen otros factores distintos a la temperatura que pudieran ejercer una influencia en la tasa de incorporación de Sr y Mg en el coral. Estos factores, que si bien probablemente no comprometen la confiabilidad de estos trazadores como paleotermómetros (*e.g.* Schrag y Linsley, 2002), pudieran ayudar a explicar las diferencias observadas en las calibraciones de Sr/Ca y Mg/Ca *versus* la TOS.

Por ejemplo, la variabilidad en la incorporación de Sr entre las diferentes especies y géneros de coral, aún en aquellos corales que crecen expuestos a las mismas condiciones ambientales, es bien conocida desde hace más de tres décadas (Weber, 1973). Este factor biológico, que no ha sido completamente entendido, sugiere que 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 es la heterogeneidad a microescala observada en la distribución del Sr y Mg en el esqueleto de coral (Hart y Cohen, 1996; Allison *et al.*, 2001). Análisis con microsonda iónica de alta resolución espacial ($\sim 20 \mu\text{m}$), han mostrado que la microvariabilidad del Sr en el esqueleto coralino es demasiado elevada para ser explicada por la TOS y se ha sugerido que la tasa de incorporación de Sr pudiera responder a 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 proponen que en la variabilidad asimbiótica, la razón Sr/Ca en el coral está controlada principalmente por la TOS, 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 este estudio fue cuestionado por la dificultad de extrapolar la respuesta de un coral extratropical a los corales tropicales usados en la reconstrucción climática (Schrag y Linsley, 2002), posteriormente se demostró que la variabilidad a microescala del Sr/Ca también ocurre en el coral tropical *Porites lutea*, sugiriendo que el efecto metabólico es la causa principal de esta heterogeneidad (Meibom *et al.*, 2003).

Una explicación alterna para la microheterogeneidad del Sr en el esqueleto de coral ha sido ofrecida por Gregor *et al.* (1997). Estos autores emplearon una

combinación de técnicas de alta resolución basadas en espectroscopia de rayos X (XANES y EXAFS) y encontraron que el Sr en el coral se encuentra asociado a dos fases. En una fase el Sr sustituye directamente al Ca en la estructura cristalina de la aragonita y en la otra fase el Sr forma el mineral estroncianita (SrCO_3), que puede acumular hasta el 40% del Sr total en el coral. Estos resultados sugieren que los cambios en la abundancia relativa de ambas fases controlan parcialmente la microheterogeneidad del Sr y ésta posiblemente sea un factor que contribuya a la variabilidad observada en las calibraciones. Sin embargo, un estudio posterior usando la técnica de EXAFS, mostró que la abundancia de estroncianita no es la responsable de la variabilidad observada 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 temperatura (Allison *et al.*, 2001).

Debido a que la heterogeneidad en la distribución del Sr en el coral ha sido observada también en el Mg (Allison, 1996; Hart y Cohen, 1996), es probable que la variabilidad en el Mg sea consecuencia de factores similares a los que afectan al Sr. Sin embargo, en contraste con el Sr^{+2} el radio iónico del Mg^{+2} no favorece una cristalización iso-estructural con la aragonita, mineral exclusivo del que se compone el esqueleto del coral, sino con la calcita (Amiel *et al.*, 1973), lo que limita la inclusión del Mg a la estructura cristalina del coral. Se ha observado que la actividad del ión 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 coralino dependen de una unión débil con la red cristalina de la aragonita, probablemente

enlazado con material orgánico heterogéneo o adsorbido a la superficie del cristal (Amiel *et al.*, 1973; Allison *et al.*, 1996; Mitsuguchi *et al.*, 1997). Sin embargo, aunque la forma de incorporación del Mg a la estructura esquelética no haya sido totalmente elucidada, las calibraciones obtenidas (Tabla 3.1) demuestran claramente que la razón Mg/Ca en el esqueleto del coral depende principalmente de la temperatura, o de otro factor ligado a 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 que los isótopos estables presentan una alta variabilidad a microescala en el esqueleto de coral (Rollion-Bard *et al.*, 2003). Sin embargo, estos autores muestran evidencias de que el efecto de la microvariabilidad puede ser reducido con el cambio en la resolución de muestreo. Al contrastar los resultados del muestreo de alta resolución espacial (50 μm /muestra) con el tradicional de baja resolución (~ 1 mm/muestra), 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 cercanamente el ciclo estacional de la temperatura (Rollion-Bard *et al.*, 2003). Estos resultados sugieren que el muestreo de baja resolución incluye la composición geoquímica promedio de varias microestructuras esqueléticas y que esta composición promedio responde principalmente a la temperatura (Meibom *et al.*, 2003; Allison y Finch, 2004). Un argumento a favor de esta hipótesis es que en general las calibraciones realizadas con una resolución mayor a la mensual muestran coeficientes de determinación más bajos (*e.g.*, Sinclair *et al.*, 1998; Fallon *et al.*, 1999; Marshall y

McCulloch, 2002) comparadas con el muestreo de baja resolución (mensual o estacional), como el realizado en este estudio (ver Tabla 3.1).

Además del factor biológico, las razones Sr/Ca y Mg/Ca en el coral son afectadas por la razón de actividades metal/Ca en el agua de mar y por el coeficiente de distribución $(\text{Metal/Ca})_{\text{aragonita}}/(\text{Metal/Ca})_{\text{agua de mar}} (D^M)$, que finalmente son una función de la temperatura (Smith *et al.*, 1979; Beck *et al.*, 1992; Mitsuguchi *et al.*, 1997). Sin embargo, el tiempo de residencia del Sr, Mg y Ca en el océano es lo suficientemente largo [5.1×10^6 , 13×10^6 y 1.1×10^6 años, respectivamente (Brocker y Peng, 1982)] para suponer de manera razonable que las actividades de las razones Sr/Ca y Mg/Ca en el agua de mar han permanecido relativamente constantes en los últimos miles de años. Se ha documentado que la actividad del Mg/Ca en el océano varía aproximadamente 1 % en un intervalo de 33 a 37 de salinidad a 25 °C y menos del 0.1 % entre 20 y 30 °C a salinidad de 35, lo que produciría una incertidumbre máxima de ca. ± 0.5 °C en el paleotermómetro (Mitsuguchi *et al.*, 1997). También, el análisis de la razón Sr/Ca en el agua de mar ha mostrado que la variación del Sr/Ca en el agua de varias localidades del Pacífico tropical es aproximadamente del 0.18 %, lo cual se traduce en una modificación a la temperatura máxima posible de ± 0.2 °C (Alibert y McCulloch, 1997).

Por otro lado, se ha estimado 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). Esta diferencia, aunque pequeña, sugiere que la biomineralización pudiera no estar en completo equilibrio con el agua de mar y el factor biológico puede también jugar un papel en la incorporación de este elemento en el

esqueleto del coral. El desequilibrio con el medio y la demostrada microheterogeneidad en el coral, sugiere que la incorporación de Sr y Mg en el esqueleto de coral no es consecuencia de un simple proceso predecible. No obstante, la mayoría de los estudios coinciden en que el comportamiento de las razones Sr/Ca y Mg/Ca en el esqueleto del coral es claramente dependiente de la temperatura y éstas son capaces de reproducir los registros instrumentales de la TOS a diferentes escalas de tiempo (Gagan *et al.*, 2000; Schrag y Lisley, 2002).

Resulta evidente que el uso generalizado de los paleotermómetros coralinos de Sr/Ca y Mg/Ca requiere de un mejor entendimiento de factores tales como la magnitud del efecto biológico sobre la incorporación de Sr y Mg, del efecto de la microheterogeneidad en las calibraciones y la forma de cómo el Mg se liga a la estructura cristalina de la aragonita coralina. La diferencia en la temperatura reconstruida con las ecuaciones publicadas para el género *Porites* en distintas regiones tropicales (Tabla 3.1), indica que no existe una ecuación de calibración universalmente aplicable y sugiere que la robustez en la calibración obtenida no sólo depende del género, sino de la respuesta del coral al medio ambiente particular en donde crece. Por lo tanto, mientras que los detalles de la biomineralización permanezcan desconocidos, consideramos que los paleotermómetros coralinos de Sr/Ca y Mg/Ca son altamente confiables siempre que sean calibrados contra los registros locales de temperatura.

Comparación de la temperatura reconstruida con la temperatura instrumental

Para reconstruir la TOS a partir de los paleotermómetros coralinos de Sr/Ca y Mg/Ca, generalmente las señales geoquímicas se calibran con series cortas de

temperatura instrumental *in situ* (Alibert y McCulloch, 1997; Correge *et al.*, 2000; Marshall y McCulloch, 2002), con registros instrumentales de sitios cercanos al sitio de recolecta (de Villiers *et al.*, 1994; Mitsuguchi *et al.*, 1996), con trazadores independientes de la temperatura (e.g. $\delta^{18}\text{O}$) (Beck *et al.*, 1992), o a partir de bases de datos disponibles de temperatura oceánica superficial (Gagan *et al.*, 1998; Crowley *et al.*, 1999) (Tabla 3.1). Sin embargo, se ha propuesto que para deducir el comportamiento de la temperatura a gran escala espacio-temporal, es necesario demostrar que la TOS reconstruida de los paleotermómetros se correlaciona con la TOS derivada de bases de datos independientes (Crowley *et al.*, 1999).

La Fig. 3.5 muestra la comparación entre el comportamiento a largo plazo de la temperatura media anual reconstruida de las razones Sr/Ca y Mg/Ca y la TOS promedio anual publicada en la base de datos ERSSTv2 (resolución espacial de $2^\circ \times 2^\circ$) (Smith y Reynolds, 2004), así como la diferencia [$\Delta\text{TOS}_{(\text{pred} - \text{obs})}$] entre la temperatura predicha por los trazadores de Sr/Ca y Mg/Ca y la temperatura observada por ERSSTv2.

En general, el resultado de esta comparación muestra que los ⁶promedios anuales de la TOS derivada de los paleotermómetros de Sr/Ca y Mg/Ca se correlacionan significativamente ($\alpha = 0.05$) con la media anual de la TOS reportada de ERSSTv2. Para el coral de El Cardonal, la correlación de la TOS de ERSSTv2, en el intervalo de comparación (1944 – 1996), con la TOS derivada del Sr/Ca y Mg/Ca, fue de $r = 0.721$ y $r = 0.724$, respectivamente. En contraste con el registro de El Cardonal, el coral de Isla San Benedicto para el intervalo de 1900 a 1997 mostró correlaciones ligeramente más bajas de los promedios anuales de la TOS (ERSSTv2) y la TOS-Sr/Ca ($r = 0.619$) y con

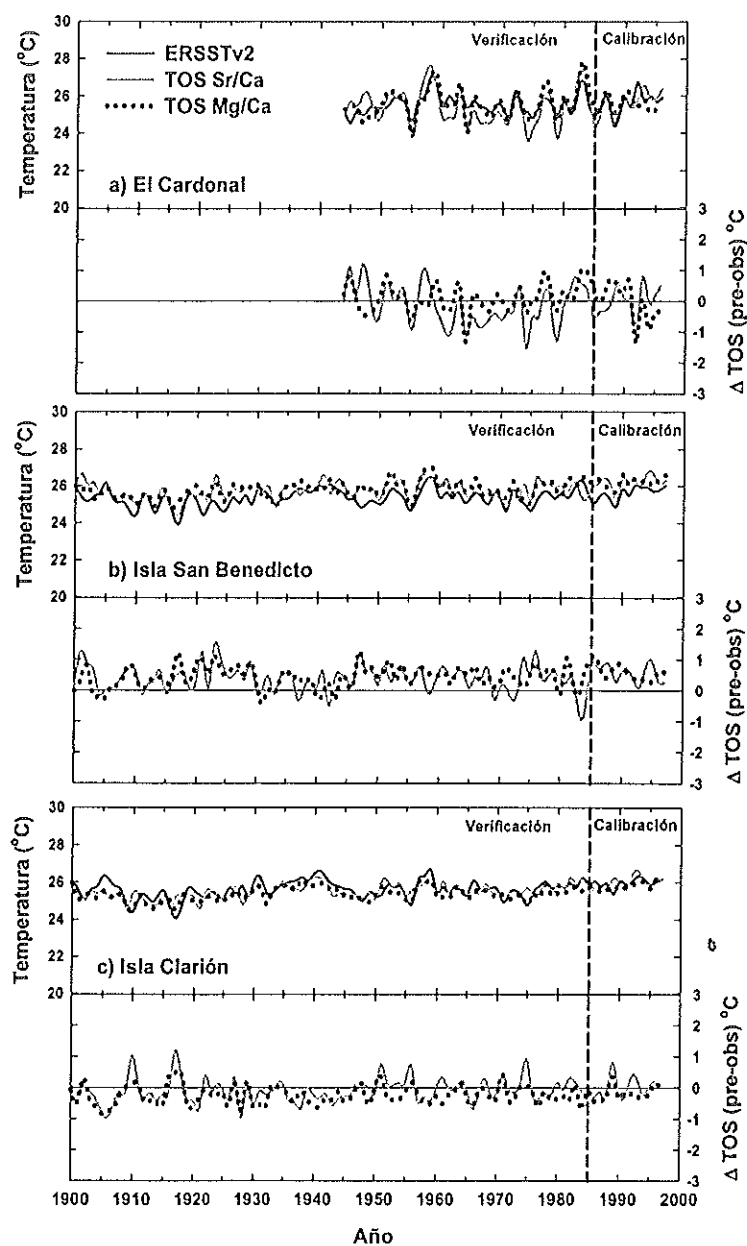


Figura 3.5. Comparación para el siglo XX entre la TOS observada (obtenida de la base de datos ERSSTv2; Smith y Reynolds, 1994) y la TOS predicha por la razón Sr/Ca y Mg/Ca, para: (a) El Cardonal, (b) Isla San Benedicto y (c) Isla Clarión. En el panel inferior de cada localidad se muestra la diferencia (ΔTOS) entre los promedios anuales de la temperatura predicha (Sr/Ca y Mg/Ca) y la observada por ERSSTv2.

la TOS-Mg/Ca ($r = 0.711$). Finalmente, para el coral de Isla Clarión (1900 – 1997) las correlaciones calculadas entre ambos registros fueron un poco mayores a las obtenidas con los corales de El Cardonal y San Benedicto, los coeficientes de correlación obtenidos fueron de 0.638 y de 0.751, entre la TOS de ERSSTv2 con la TOS-Sr/Ca y Mg/Ca, respectivamente.

Los resultados de la comparación a largo plazo de la TOS reconstruida de los paleotermómetros con la temperatura instrumental nos indica que las razones Sr/Ca y Mg/Ca en los corales reflejan cercanamente la variabilidad de la TOS en una escala espacio-temporal mucho más amplia. En general, la magnitud de las diferencias $[\Delta TOS_{(pred - obs)}]$ entre la TOS anual promedio predicha por los paleotermómetros (Sr/Ca y Mg/Ca) y la observada (ERSSTv2) fue menor a 1 °C, con excepción del coral de El Cardonal, que en algunos años en particular la $\Delta TOS_{(pred - obs)}$ llegó a ser de 1.5 °C (Fig.3.5). Estas diferencias pueden considerarse pequeñas, tomando en cuenta que resultada de comparar la temperatura local derivada de corales con la temperatura promedio interpolada de un área tan grande de 2° x 2° (Lat x Long) de la base de datos de ERSSTv2 (Smith y Reynolds, 2004).

Para ayudar a explicar estas diferencias, se comparó la TOS mensual del satélite (AVHRR), que representa las condiciones locales y que fue usada para calibrar los paleotermómetros de Sr/Ca y Mg/Ca coralinos, con la temperatura mensual de mayor cobertura espacial de la base de ERSSTv2 (Fig. 3.6). El resultado de esta comparación muestra que para la región de El Cardonal la diferencia de temperatura mensual promedio para todo el intervalo de comparación entre ambos registros (ΔTOS) es menor

de 0.1 °C, pero la ΔTOS en algunos meses puede llegar a cerca de 3 °C (Fig. 3.6a). Por otro lado, en Isla San Benedicto la diferencia es en promedio 0.6 °C mayor en la temperatura del satélite comparado con la de ERSSTv2, con máximos cercanos también a los 3 °C (Fig. 3.6b); mientras que en la región de Isla Clarión la ΔTOS indica que la TOS del satélite (AVHRR) es ligeramente menor a ERSSTv2 (en 0.13 °C), pero en algunos meses la ΔTOS puede variar hasta en ± 2 °C (Fig. 3.6c). El resultado de esta comparación sugiere que la tendencia en la ΔTOS entre ambas bases de datos es claramente dependiente de la posición y cobertura geográfica; además presentan esencialmente la misma tendencia mostrada por los registros de los paleotermómetros en los corales (Fig. 3.5). Estos resultados implican también que las pequeñas diferencias en temperatura observadas en la $\Delta TOS_{(pred - obs)}$ no dependen únicamente de los trazadores geoquímicos coralinos sino de la variabilidad en la TOS del área usada en la comparación.

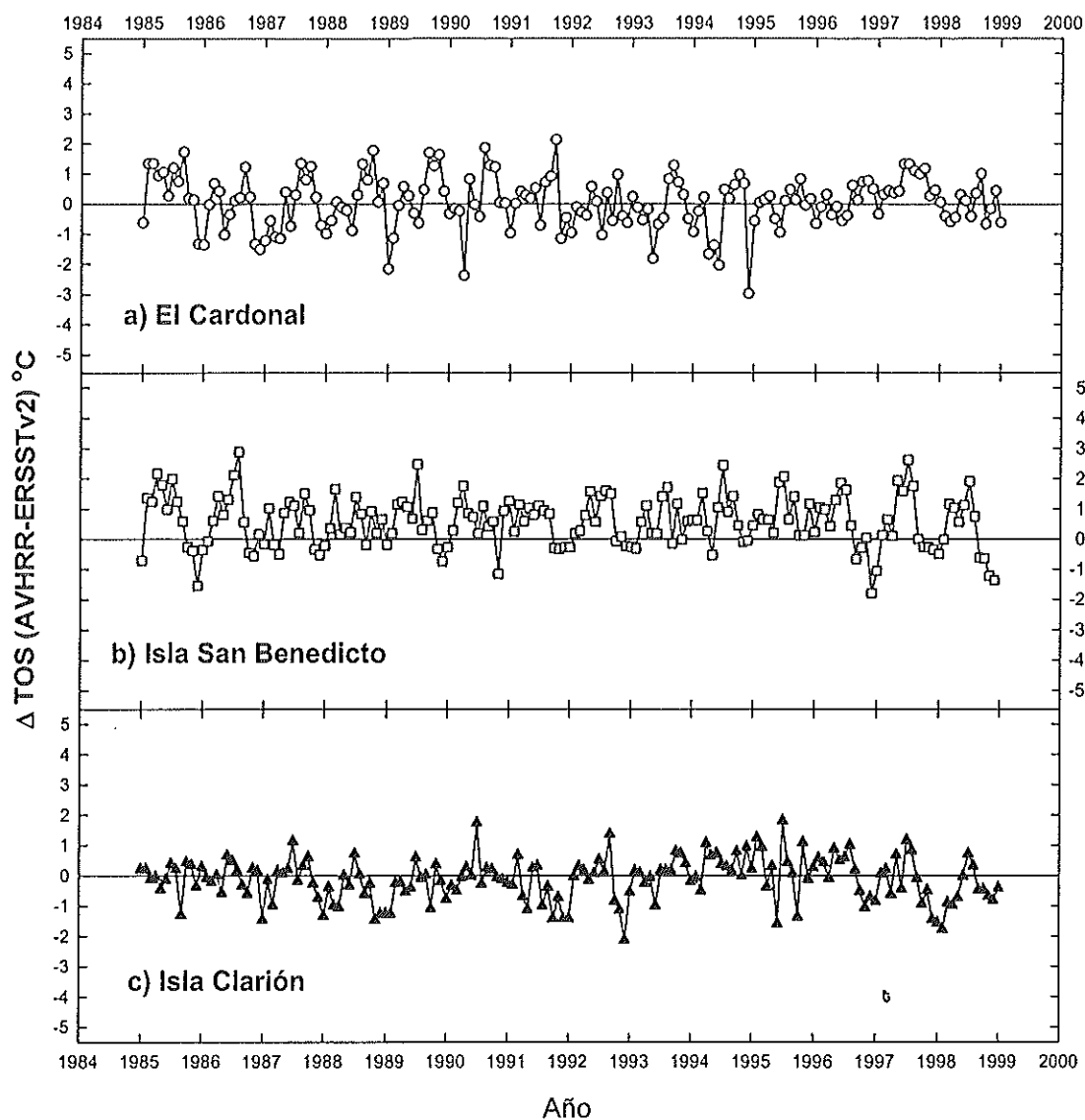


Figura 3.6. Diferencia de la TOS mensual derivada del satélite (AVHRR), empleada para la calibración de la razón Sr/Ca y Mg/Ca en los corales estudiados y la TOS obtenida de la base de datos ERRSTv2, empleada en la verificación. Las diferencias se muestran en la misma escala para: (a) El Cardonal, (b) Isla San Benedicto y (c) Isla Clarión.

III.4. Conclusiones

- Se obtuvieron las calibraciones de las relaciones Sr/Ca – TOS y Mg/Ca – TOS para los corales *Porites* sp. de Isla San Benedicto e Isla Clarión y *Pavona* sp. de El Cardonal B.C.S. y se encontró que las calibraciones para *Porites* son muy similares a las publicadas para el género *Porites* del Pacífico tropical.
- Las calibraciones de las relaciones Sr/Ca – TOS y Mg/Ca – TOS para el coral *Pavona* sp. de El Cardonal muestran que la sensibilidad térmica es menor que la mostrada por el género *Porites*, pero similar a los pocos registros publicados para el género.
- Los coeficientes de determinación calculados de las calibraciones de Sr/Ca – TOS y Mg/Ca – TOS, indican que ambos trazadores geoquímicos reflejan de manera similar la temperatura regional.
- La discrepancia en la TOS calculada usando las diferentes calibraciones publicadas para *Porites*, incluyendo las obtenidas en este estudio, muestran claramente que el desequilibrio en la incorporación de Sr y Mg en el coral no depende del género, sino de la respuesta de los corales a las condiciones locales.
- Se demostró que los paleotermómetros de Sr/Ca y Mg/Ca son altamente confiables en esta región del Pacífico, cuando los registros geoquímicos son calibrados con la TOS local.
- Se comparó la temperatura promedio anual local reconstruida de los paleotermómetros con la TOS obtenida de una base de datos independientes de

una resolución espacial de $2 \times 2^\circ$ (latitud x longitud). Los resultados muestran que los registros geoquímicos de Sr/Ca y Mg/Ca en los corales de la región son trazadores confiables de la temperatura en una amplia escala espacio - temporal.

Capítulo IV

Reconstrucción de la Variabilidad Climática Reciente del Pacífico Transicional Mexicano Mediante Trazadores Geoquímicos en Corales

Resumen

El Pacífico Transicional Mexicano (PTM) se encuentra localizado en el borde norte de la poza de agua cálida del Pacífico tropical oriental; es responsable en gran parte de modular el clima regional, no obstante su comportamiento climático a largo plazo es prácticamente desconocido. Con la finalidad de reconstruir la variabilidad climática reciente en la región del PTM, se obtuvieron registros geoquímicos de Sr/Ca, Mg/Ca, $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ en corales de El Cardonal, B.C.S., Isla San Benedicto e Isla Clarión, que comprenden un periodo de entre 52 a 174 años con una resolución temporal que va de bimensual a estacional. En este estudio se muestra que el registro térmico derivado del Sr/Ca de los corales indica que el clima de la región del PTM varía a escala interanual, coherente con los forzamientos de El Niño – Oscilación de Sur (ENOS), pero con una mayor intensidad en la Boca del Golfo de California, comparado con Isla San Benedicto e Isla Clarión. Una intensa señal interdecadal del Sr/Ca en Isla de San Benedicto y Clarión se correlaciona significativamente con la Oscilación Decadal del Pacífico (ODP), excepto durante los cambios de polaridad (cálido a frío o viceversa) de la ODP. Esto sugiere que la región del PTM no responde de manera inmediata a este forzamiento climático durante los cambios de fase de la ODP. La temperatura reconstruida del Sr/Ca en San Benedicto se correlaciona positivamente con la anomalía de temperatura ecuatorial de la región de El Niño 3.4 (120° - 170° W, 5° S – 5° N) y con el registro de temperatura del aire del Hemisferio Norte. La conexión dinámica entre estas señales implica que la región responde a los cambios interanuales de gran escala espacial en la circulación de Walker y, a largo plazo, con la variación de la temperatura

en la atmósfera baja del Hemisferio Norte. La composición isotópica del agua ($\delta^{18}\text{O}_w$), reconstruida del $\delta^{18}\text{O}$ y del Sr/Ca coralinos, responde directamente a los cambios en la salinidad y con el balance hidrológico regional a largo plazo. La señal reconstruida de la $\delta^{18}\text{O}_w$ de San Benedicto varía con la posición de la Zona de Convergencia Intertropical (ZCIT). La correlación entre ambas señales, así como los cambios en la precipitación derivada del registro de la $\delta^{18}\text{O}_w$, muestran un patrón de variabilidad de baja frecuencia, en fase con los cambios interdecadales en la intensidad de los eventos ENOS.

IV.1. Introducción

El océano Pacífico presenta una significativa variabilidad del sistema océano atmósfera en escalas de tiempo que van de la interanual (ENOS) a la interdecadal (ODP o tipo ENOS). Los eventos de El Niño – Oscilación Austral (Philander, 1990), involucran un inestabilidad en el sistema acoplado océano – atmósfera en la región ecuatorial del Océano Pacífico que produce un calentamiento anómalo del Pacífico oriental tropical, conocido como El Niño y un cambio en las condiciones atmosféricas, definido por la diferencia de presión entre el Pacífico central y el Pacífico occidental; condiciones que son monitoreadas por el Índice de Oscilación Austral (SOI por sus siglas en inglés). Aparte del ciclo estacional, los eventos ENOS constituyen la principal fuente de variabilidad climática del Pacífico tropical que tiene consecuencia en el clima a nivel global. A la fecha no existe una teoría general que pueda explicar todos los aspectos del fenómeno ENOS, pero investigaciones recientes han resuelto algunas de sus características físicas y dinámicas más importantes (Rassmuson y Wallace, 1983;

Cane, 1983; Philander, 1990; Neeling *et al.*, 1998). El Niño ha sido considerado como un evento cuasiperiódico (Philander y Fedorov, 2003), que ocurre irregularmente en un intervalo de 2 a 7 años (Allan, 2000) y es conocido por ser una de las fuentes más importantes de variabilidad natural en el sistema climático que involucra dos fases opuestas fuertemente relacionadas (llamadas eventos “cálidos” o El Niño, y “fríos” o La Niña; respectivamente). Incluso ambas fases han sido consideradas como parte de una misma oscilación continua, donde El Niño y La Niña representan la tendencia del sistema océano-atmósfera dirigirse de un extremo a otro del estado medio del clima (*e.g.* Fedorov y Philander, 2000; Goddard y Philander, 2000), aunque se ha demostrado que esto no siempre ocurre (*e.g.*, Trenberth, 2001).

Los eventos de El Niño, popularmente han sido más reconocidos por sus efectos adversos, en parte por los cambios en los patrones espaciales de lluvias y sequías a escala global (Glantz, 2001), así como también por los cambios en la temperatura oceánica superficial (TOS), que afecta significativamente la productividad biológica en el océano (Barber y Chavez, 1983). Mientras que El Niño se caracteriza por producir intensas sequías en regiones como en el sur de África, el Pacífico occidental, el norte de México y gran parte de Norteamérica, otras regiones son azotadas por ciclones, lluvias intensas e inundaciones, como es el caso del Pacífico central, el norte de Sudamérica, así como gran parte del sur de México (Rasmusson y Carpenter, 1982; Philander, 1990; Magaña *et al.*, 1999).

Además de la variabilidad interanual causada por los eventos ENOS, en la última década se ha hecho evidente que a nivel de la cuenca del Pacífico, los registros

paleoclimáticos e instrumentales revelan una importante variabilidad interdecadal con una alta coherencia espacial (Mantua *et al.*, 1997; Zhang *et al.*, 1997; Gedalof *et al.*, 2002). Esta variabilidad climática de baja frecuencia, llamada también Oscilación Decadal del Pacífico (ODP), presenta una estructura espacial muy similar a la de ENOS, aunque el patrón de anomalías térmicas es de mayor intensidad en latitudes medias con una manifestación secundaria en los trópicos (Zhang *et al.*, 1997; Mantua *et al.*, 1997; Miller y Schneider, 2000).

La intensidad de los eventos de El Niño ocurridos en las últimas dos décadas del siglo veinte ha generado un gran interés en la comunidad científica debido al desconocimiento sobre si estos eventos se encuentran ligados de alguna manera al calentamiento global o son una consecuencia de la interacción dinámica de la variabilidad climática en escalas interanual e interdecadal (Trenberth y Hoar, 1997; Latif *et al.*, 1997; Fedorov y Philander, 2000; Timmermann, 2001). Contestar este tipo de preguntas requiere de registros confiables de las variables climáticas a largo plazo, que en regiones tropicales son extremadamente cortos. En particular, la zona de transición tropical – subtropical del Pacífico mexicano es una de las regiones menos conocidas del océano costero (*e.g.* Badán-Dangón, 1998), no obstante que el Pacífico transicional mexicano es reconocido como una región clave que modula el clima de una parte importante de México y de Norteamérica (Magaña, 2000; Hu y Feng, 2002).

A falta de datos instrumentales temporalmente prolongados, los registros geoquímicos en corales han demostrado ser una herramienta poderosa para reconstruir algunas de las características de los sistemas acoplados océano – atmósfera, incluyendo

la temperatura oceánica superficial, la salinidad y el balance hidrológico, en escalas de tiempo en el rango interanual a multidecadal (Gagan *et al.*, 2000; Cole, 2003). La mayor parte de estos estudios climáticos usando corales se han enfocado a examinar la variabilidad temporal de la TOS, mediante el empleo de trazadores geoquímicos como el Sr/Ca, Mg/Ca, que dependen de la temperatura, y el $\delta^{18}\text{O}$ del coral que varía en función de la temperatura y de la composición isotópica del agua de mar ($\delta^{18}\text{O}_w$). A pesar de algunas inconsistencias en las calibraciones, la dependencia de las razones elementales de Sr/Ca y Mg/Ca con la temperatura oceánica superficial ha sido bien demostrada (ver Capítulo III). Del mismo modo, el estudio del trazador isotópico coralino de $\delta^{18}\text{O}$ ha sido por décadas la base de la reconstrucción climática en las regiones tropicales – subtropicales (Carriquiry *et al.*, 1988; Wellington *et al.*, 1996; Cole *et al.*, 1993; Carriquiry *et al.*, 1994; Carriquiry *et al.*, 1999). La interdependencia del $\delta^{18}\text{O}$ coralino con la temperatura y con la $\delta^{18}\text{O}_w$, presenta el reto de separar ambos efectos usando sólo la información del $\delta^{18}\text{O}$ medido en el coral. No obstante, el uso de una perspectiva de trazadores múltiples nos ofrece la oportunidad única de reconstruir variables climáticas clave. Particularmente, en años recientes el empleo del análisis pareado de Sr/Ca y del $\delta^{18}\text{O}$ en el coral ha hecho posible reconstruir la composición isotópica del agua de mar (McCulloch *et al.*, 1994; Gagan *et al.*, 2000; Ren *et al.*, 2002). El $\delta^{18}\text{O}_w$ es un parámetro de gran importancia climática debido a que se encuentra cercanamente relacionado con el balance entre la evaporación y la precipitación pluvial, escurrimientos y advección de masas de agua con diferentes características de salinidad (Rholing y Bigg, 1998; Cole *et al.*, 1999). Por lo tanto, su reconstrucción nos ofrece

información muy valiosa sobre la variabilidad en el balance hidrológico y los cambios en la circulación oceánica en una región determinada.

Mientras que el $\delta^{18}\text{O}$ coralino ha probado ser un trazador confiable de la temperatura y de la salinidad en aguas arrecifales, las causas de la variabilidad del $\delta^{13}\text{C}$ en el esqueleto del coral son menos claras. El $\delta^{13}\text{C}$ en carbonatos biogénicos es dependiente de la composición isotópica del carbono inorgánico disuelto (DIC) usado en la construcción del esqueleto que, en corales puede ser influenciado por procesos metabólicos como la fotosíntesis de las zooxantelas y la respiración de los pólipos del coral (Swart, 1983; Carriquiry, 1994; Grottoli, 2000; McConnaughey, 1997, 2003). Se ha considerado que la contribución del CO_2 respirado tiene una contribución limitada en la calcificación, por lo que su efecto isotópico es pequeño (Adkins *et al.*, 2003; McConnaughey, 2003). En consecuencia, el $\delta^{13}\text{C}$ se ha relacionado principalmente con factores que controlan la fotosíntesis, entre ellos la nubosidad (radiación solar), profundidad y transparencia del agua. No obstante, se ha demostrado que otros factores que incluyen el ciclo reproductivo (Gagan *et al.*, 1994, 1998), el estrés térmico (Susuki *et al.*, 2003) y el pH (Spero *et al.*, 1997) pueden potencialmente modificar la composición isotópica del carbono, lo que complica la interpretación del $\delta^{13}\text{C}$ en términos climáticos.

Objetivo general

Mediante análisis geoquímicos de alta resolución obtenidos de núcleos de coral colectados en El Cardonal B.C.S. y en las Islas San Benedicto y Clarión, el presente trabajo está enfocado en estudiar la variabilidad climática y oceanográfica,

particularmente la respuesta a los eventos interanuales de ENOS, así como los de periodos decadales -interdecadales, en el Pacífico Transicional Mexicano durante los últimos 180 años.

Objetivos particulares

- Medir las razones elementales de Sr/Ca y Mg/Ca en las bandas anuales de crecimiento esquelético en corales recolectados en el Pacífico transicional mexicano para estudiar la variabilidad de la palotemperatura oceánica superficial de esta región.
- Utilizar el registro del $\delta^{18}\text{O}$ y de la razón Sr/Ca en los corales para extraer la señal de la composición isotópica del agua ($\delta^{18}\text{O}_w$) y con ésta reconstruir el balance hidrológico de la región.
- Comparar la información generada en este estudio con la obtenida de registros globales de la anomalía térmica de los eventos ENOS para conocer el efecto de este fenómeno en el Pacífico Tropical Mexicano durante los últimos dos siglos, así como a los forzamientos climáticos decadales - seculares que han sido detectados en la cuenca del Pacífico.
- Determinar los modos dominantes de variabilidad climática en el Pacífico Tropical Nororiental de corto y largo período, aplicando análisis espectrales a las series de tiempo obtenidas de los trazadores medidos en los esqueletos coralinos.
- Entender cuales son los patrones de variabilidad temporal y espacial de estos eventos climáticos en la región. Lo anterior nos permitirá detectar alguna

tendencia indicativa de que los eventos ENOS y la ODP han cambiado en frecuencia e intensidad en esta región, como se ha sugerido recientemente.

IV.2. Materiales y métodos

Características oceanográficas

Los corales fueron recolectados en El Cardonal, B.C.S. (23° 48'N y 109° 42'W), en Isla San Benedicto (19° 19'N y 110° 49'N) e Isla Clarión (18° 24'N y 114° 42'N), estas últimas pertenecientes al Archipiélago de las Islas Revillagigedo (Fig. 4.1). Estas localidades se encuentran situadas en la región oceanográfica conocida como el Pacífico Transicional Mexicano (Roden, 1971). La zona transicional del Pacífico ha sido definida como la región donde ocurre un fuerte gradiente termohalino en una pequeña escala horizontal, debido al encuentro de masas de agua tipo subártica de la Corriente de California por el norte y aguas tipo subtropical de la Corriente Costera de Costa Rica (CCCR) por el sur; ambas con características termohalinas muy distintas. La frontera de confluencia de estas masas de agua no es geográficamente fija durante el año y el límite de la región transicional ha sido definido por el movimiento estacional de la isoterma de los 25 °C (Roden, 1971).

De acuerdo a la climatología regional, la temperatura regional promedio varía de un extremo de 21.0 a 28.5 °C (intervalo anual promedio de 8 °C) para la región de El Cardonal, mientras que este intervalo se reduce a 5 °C (23 a 28 °C) en Isla San Benedicto y a 4 °C (23 a 27 °C) en Isla Clarión. En promedio, la TOS mínima ocurre en marzo y la más elevada durante septiembre (da Silva *et al.*, 1994). Pese a que los intervalos de TOS estacional pueden ser modificados, tanto en magnitud como

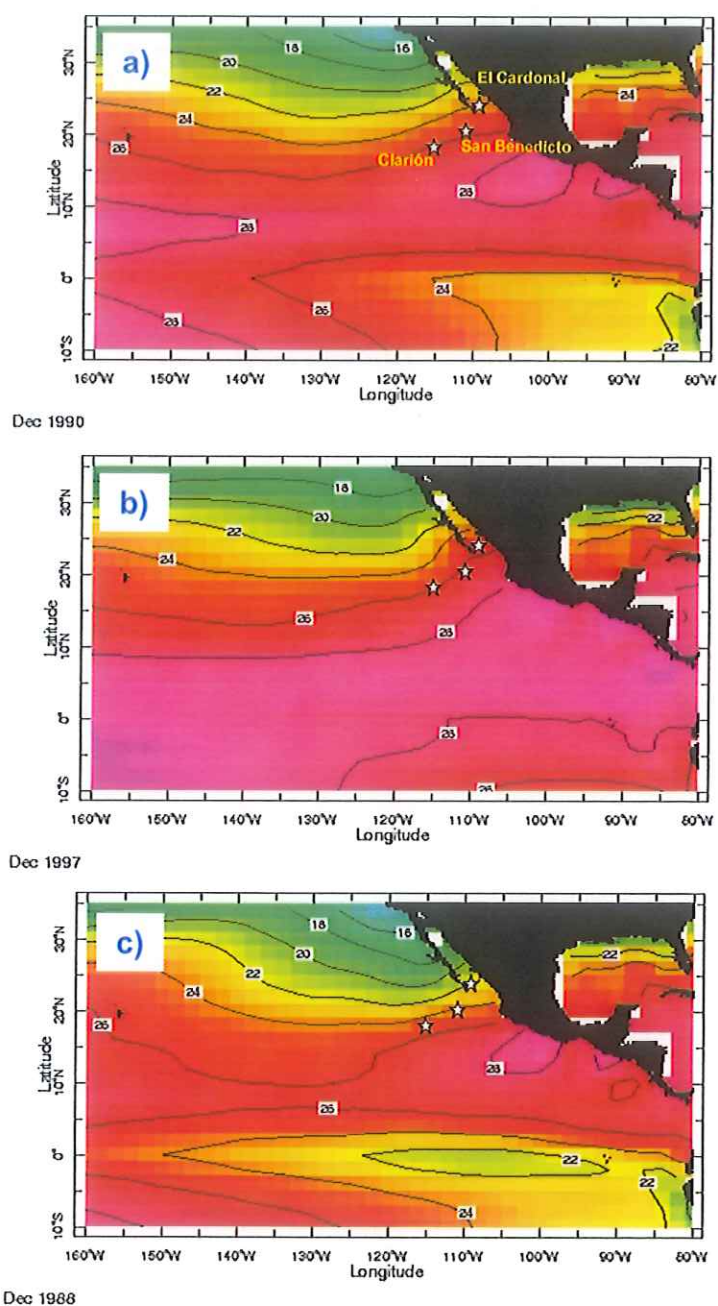


Figura 4.1. Comparación esquemática de la temperatura del Pacífico tropical oriental derivada de ERSSTv2 (Smith y Reynolds, 2004): (a) Diciembre de 1999, condición normal o neutra de El Niño; (b) Diciembre de 1997, condición de El Niño y (c) Diciembre de 1988, condición de La Niña. Se indica la posición donde se localizan los corales usados en este estudio.

espacialmente, por los eventos ENOS (Fig. 4.1) (Baumgartner y Christensen, 1985; Trasviña *et al.*, 2000), el comportamiento a largo plazo de la variabilidad de baja frecuencia (en periodos decadales o mayores) en las características oceanográficas y climáticas de la región es prácticamente desconocido.

En esta región, la precipitación máxima promedio ocurre en el periodo de julio a septiembre, coincidente con los meses más calidos y la mínima durante los meses de invierno (Xie y Arkins, 1996). La variabilidad estacional en la precipitación es controlada por el desplazamiento meridional de la zona de convergencia intertropical (ZCIT), que determina las características de la interacción océano - atmósfera y atmósfera – tierra a nivel regional (Waliser, 2002). Durante los meses de julio a septiembre, la ZCIT se localiza en la posición más al norte y crea las condiciones de precipitación de verano conocidas como el Sistema del Monsón de Norteamérica (SMNA) (*e.g.* Magaña *et al.*, 1999; Yu y Wallace, 2000; Hu y Feng, 2002). Durante el ciclo estacional, la posición de la ZCIT varía meridionalmente en aproximadamente $\pm 3^\circ$ alrededor de la posición promedio de 12° N en la región comprendida entre los 82° y 122° W en el Pacífico tropical oriental (Hu y Feng, 2002). Sin embargo, durante los eventos ENSO la ZCIT se desplaza hacia el sur ($2^\circ - 3^\circ$), consecuente con el incremento de la TOS en el Pacífico ecuatorial, lo que produce un cambio significativo en el patrón de lluvias en la región de influencia del SMNA (Higgins *et al.*, 1998; Magaña *et al.*, 1999).

Recolecta y procesamiento de las muestras

Durante julio de 1997 se colectó un núcleo de 430 mm de longitud de una colonia de coral *Pavona sp.* en la localidad de El Cardonal, B.C.S. situado en la costa oeste de la Boca del Golfo de California. En las Islas Revillagigedo, la recolecta de corales se realizó durante el mes de julio de 1998. En Isla San Benedicto se extrajo un núcleo de 1280 mm de longitud, mientras que en Isla Clarión se obtuvo un registro continuo de 800 mm de longitud, ambos de colonias vivas de corales *Porites sp.* Los núcleos fueron cortados en secciones longitudinales de 7 mm de espesor y posteriormente lavados con agua DI en baño ultrasónico. Las secciones fueron radiografiadas y los positivos fueron empleados para revelar las bandas de densidad anual y para trazar la línea de muestreo. Las muestras para el análisis isotópico y de las razones elementales fueron obtenidas cada 1 mm para el registro de El Cardonal, Isla Clarión e Isla San Benedicto. Para el análisis de Sr/Ca y Mg/Ca en el coral de Isla San Benedicto, se obtuvo una muestra cada 2 mm. El análisis de las razones elementales de Sr/Ca y Mg/Ca se realizó usando dos métodos alternos. Las muestras del coral de Isla San Benedicto fueron tratadas de acuerdo al método propuesto por Shen y Boyle (1988), considerando las modificaciones de Linn *et al.* (1990). Previo al paso de coprecipitación, se tomaron 100 μ L del extracto y se diluyeron en 5 mL de HNO₃ (2 %, v/v). La cuantificación de Sr, Mg y Ca se realizó en ICP-AES Termo Jarrell Ash IrisAP, siguiendo el procedimiento de corrección continua propuesto (Schrag, 1999). La precisión externa, obtenida de un estándar de coral preparado en el laboratorio, fue de ± 0.1 % (1 σ) para Sr/Ca y Mg/Ca. El tratamiento de las muestras para el análisis de las

razones elementales de los corales de El Cardonal e Isla Clarión se realizó mediante una secuencia de limpieza con H_2O (DI) – H_2O_2 (30%) – HNO_3 4 mM (Mitsuguchi *et al.*, 2001). El análisis de Sr/Ca y Mg/Ca por ICP-OES se hizo mediante el procedimiento de calibración de razón de intensidades delineado en el Capítulo II. La precisión externa, de corto y largo plazo, fue menor que $\pm 0.3 \%$ (1σ) para el Sr/Ca y de $\pm 0.4 \%$ (1σ) para el Mg/Ca.

El análisis isotópico del coral de El Cardonal se realizó en un espectrómetro de masas de razones isotópicas (EMRI) Finnigan MAT 252, acoplado a un sistema Fairbanks para el análisis de carbonatos (Instituto Scripps de Oceanografía - UCSD). Las muestras de Isla San Benedicto e Isla Clarión fueron analizadas en un EMRI de triple colector Micromass Optima, acoplado a un sistema para carbonatos Isocarb de baño ácido común (Instituto de Investigaciones Oceanológicas – UABC). La precisión externa de fue de $\pm 0.05 \text{‰}$ para el $\delta^{18}\text{O}$ y $\pm 0.03 \text{‰}$ para el $\delta^{13}\text{C}$, para ambos sistemas.

La cronología de los trazadores se realizó ajustando los mínimos y máximos a febrero y a septiembre, considerando que son el mes más frío y cálido, respectivamente. Después de ajustar la cronología de los núcleos, los datos fueron re-muestreados a una resolución bimensual para el registro de El Cardonal y los resultados isotópicos del coral de Isla San Benedicto y a una resolución estacional para el coral de Isla Clarión y las razones elementales de Isla San Benedicto, usando el programa Analyseries (Paillard *et al.*, 1996).

IV.3. Resultados

Razones molares de Sr/Ca y Mg/Ca.

El coral *Pavona* sp. de El Cardonal, B.C.S. cubre un registro de 52 años (1944 – 1996), con una resolución bimestral. La razón Sr/Ca en este coral varió entre 9.05 y 9.55 mmol/mol, mientras que la razón Mg/Ca lo hizo entre 3.38 y 4.44 mmol/mol (Fig. 4.2a). Esto es igual a un cambio de 0.5 mmol/mol (5.2 %) en el Sr/Ca y de 1.06 mmol/mol (23.8 %) para el Mg/Ca. Para el periodo de calibración (1985-1997), en el registro de El Cardonal ambas razones mostraron una variación estacional en fase con la temperatura local derivada del satélite (AVHRR), como lo indican los coeficientes de determinación (r^2) de 0.88 y 0.87 para la calibración Sr/Ca – TOS y Mg/Ca, respectivamente (Capítulo III).

La razones elementales de Sr/Ca y Mg/Ca del coral *Porites* sp. de Isla San Benedicto cubren un periodo de 173 años (1824 a 1997), analizado con una resolución estacional. Considerando todo el periodo, la razón Sr/Ca varió de 8.90 a 9.37 mmol/mol, mientras que la razón Mg/Ca osciló entre 3.62 y 4.43 mmol/mol (Fig 4.2b). Los intervalos de las razones molares en este coral representan un cambio de 0.46 mmol/mol (4.9 %) en el Sr/Ca y de 0.82 mmol/mol (18.4 %) para el Mg/Ca para todo el registro de 173 años.

De manera similar a los registros del coral de El Cardonal, durante el periodo de calibración con la temperatura del satélite, ambas señales mostraron una alta correlación; los coeficientes de determinación (r^2) calculados fueron de 0.86 y 0.91 para Sr/Ca y Mg/Ca, respectivamente (Capítulo III). Considerando la sensibilidad térmica calculada de las calibraciones de Sr/Ca – TOS y Mg/Ca – TOS (Capítulo III), la

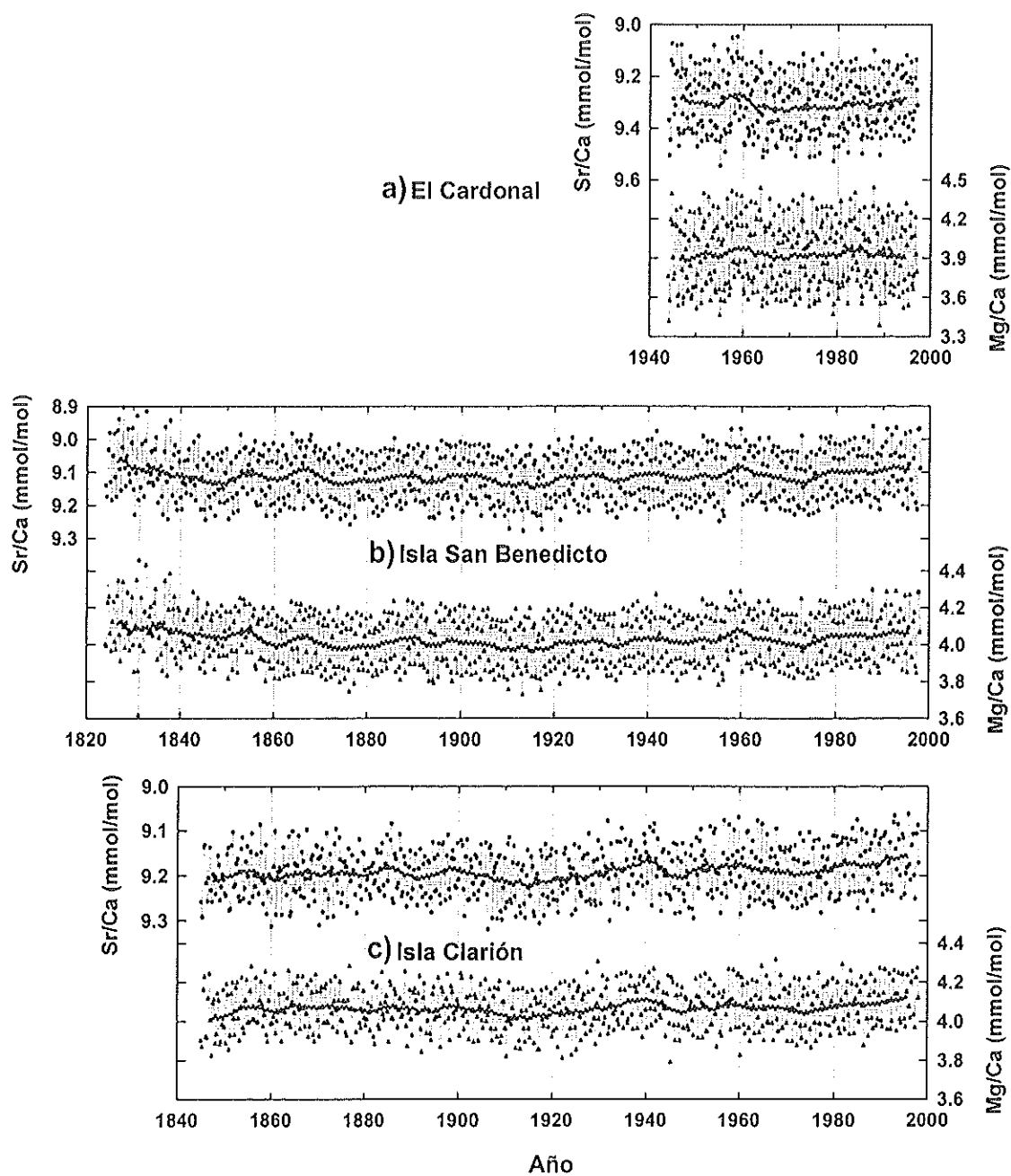


Figura 4.2. Razones elementales de Sr/Ca y Mg/Ca para (a) el coral *Pavona* sp. de El Cardonal; (b) *Porites* sp. de Isla San Benedicto; y (c) *Porites* sp. de Isla Clarión. La tendencia general se muestra con la media móvil de 5 años.

variación máxima de temperatura reconstruida por ambos paleotermómetros es de $\sim 7^\circ\text{C}$, que es consistente con el cambio de 7°C publicado de los datos estacionales de temperatura de la base ERSSTv2 (Smith y Reynolds, 2004).

Para el coral *Porites* sp. recolectado en Isla Clarión, las razones geoquímicas de Sr/Ca y Mg/Ca, cubren un periodo de 152 años (1845 a 1997) (Fig 4.2c). Comparado con los registros obtenidos de El Cardonal e Isla San Benedicto, las razones elementales en el coral de Isla Clarión variaron en un intervalo más estrecho, consecuente con el menor intervalo de temperatura estacional registrado de esta localidad. Las razones Sr/Ca y Mg/Ca se encontraron entre 9.06 y 9.32 mmol/mol y de 3.79 a 4.32 mmol/mol, respectivamente (Fig. 4.2c). La calibración de ambos paleotermómetros *versus* la temperatura del satélite (AVHRR), durante el periodo de 1985 a 1998, mostró una correlación lineal significativa (r^2) de 0.85 para la relación empírica de Sr/Ca – TOS y de 0.87 para el Mg/Ca – TOS, en un intervalo de temperaturas de 23 a 28 $^\circ\text{C}$. Empleando la sensibilidad térmica de ambos trazadores de este coral (Capítulo III), el intervalo de variación del Sr/Ca de 0.26 mmol/mol (2.8 %) y de 0.53 mmol/mol (12.2 %) para el Mg/Ca, es equivalente a una temperatura promedio de 5.5 $^\circ\text{C}$ que es igual al intervalo de 5.5 $^\circ\text{C}$ obtenido de la base de datos de ERSSTv2 (Smith y Reynolds, 2004).

Isótopos estables ($\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$)

El comportamiento de los isótopos estables de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ medidos en los corales de las tres localidades estudiadas se muestra en la Fig. 4.3. En el coral *Pavona* sp. de El Cardonal (Fig. 4.3a), el rango para el $\delta^{18}\text{O}$ de 2.45 ‰, considerando una

sensitividad térmica de $0.23 \text{ ‰/}^{\circ}\text{C}$ (Carriquiry, 1994) y suponiendo que la variación del $\delta^{18}\text{O}$ fuera controlada totalmente por la temperatura (sin considerar el efecto de la composición isotópica del agua de mar o $\delta^{18}\text{O}_w$), es equivalente a un cambio de $10.6 \text{ }^{\circ}\text{C}$ en términos de la TOS para todo el periodo. El coeficiente de determinación de la relación $\delta^{18}\text{O} - \text{TOS}$ indica que aproximadamente el 55 % de la variabilidad del $\delta^{18}\text{O}$ es controlada por las variaciones de temperatura y este valor es menor al $\sim 68 \text{ ‰}$ calculado previamente para el coral *Pavona gigantea* de la localidad de Cabo Pulmo, B.C.S. (Bernal y Carriquiry, 2001), aproximadamente 100 km al sur de nuestra área de estudio. Por otro lado, el rango del $\delta^{13}\text{C}$ para todo el registro fue de 0.35 ‰ y aunque mostró cierta estacionalidad (Fig. 4.3a), esta no se ajusta la marcada estacionalidad del $\delta^{18}\text{O}$, por lo que el coeficiente de correlación entre ambas series fue de solo -0.25.

El registro isotópico bimestral del coral *Porites* sp. de Isla San Benedicto, fue el más extenso obtenido en este estudio y comprende entre 1878 y 1998 (Fig. 4.3b). El $\delta^{18}\text{O}$ en este coral varió entre -3.59 y -4.79 ‰ durante todo el periodo (rango de 1.20 ‰). Usando la misma sensitividad térmica del caso anterior ($-0.23 \text{ ‰/}^{\circ}\text{C}$), el rango estimado equivale a un cambio de temperatura de $5.3 \text{ }^{\circ}\text{C}$, que es menor a los $7.4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ calculados por ERSSTv2 ($2^{\circ} \times 2^{\circ}$) para el periodo de 1854 a 1998 (Smith y Reynolds, 2004). El coeficiente de determinación (r^2) calculado de la relación $\delta^{18}\text{O} - \text{TOS}$ (AVHRR) para el periodo de 1985 a 1998 fue de 0.63, que es ligeramente mayor al calculado de 0.53 para *Pavona* sp de El Cardonal. Sin embargo, la correlación de la señal del $\delta^{18}\text{O}$ con la

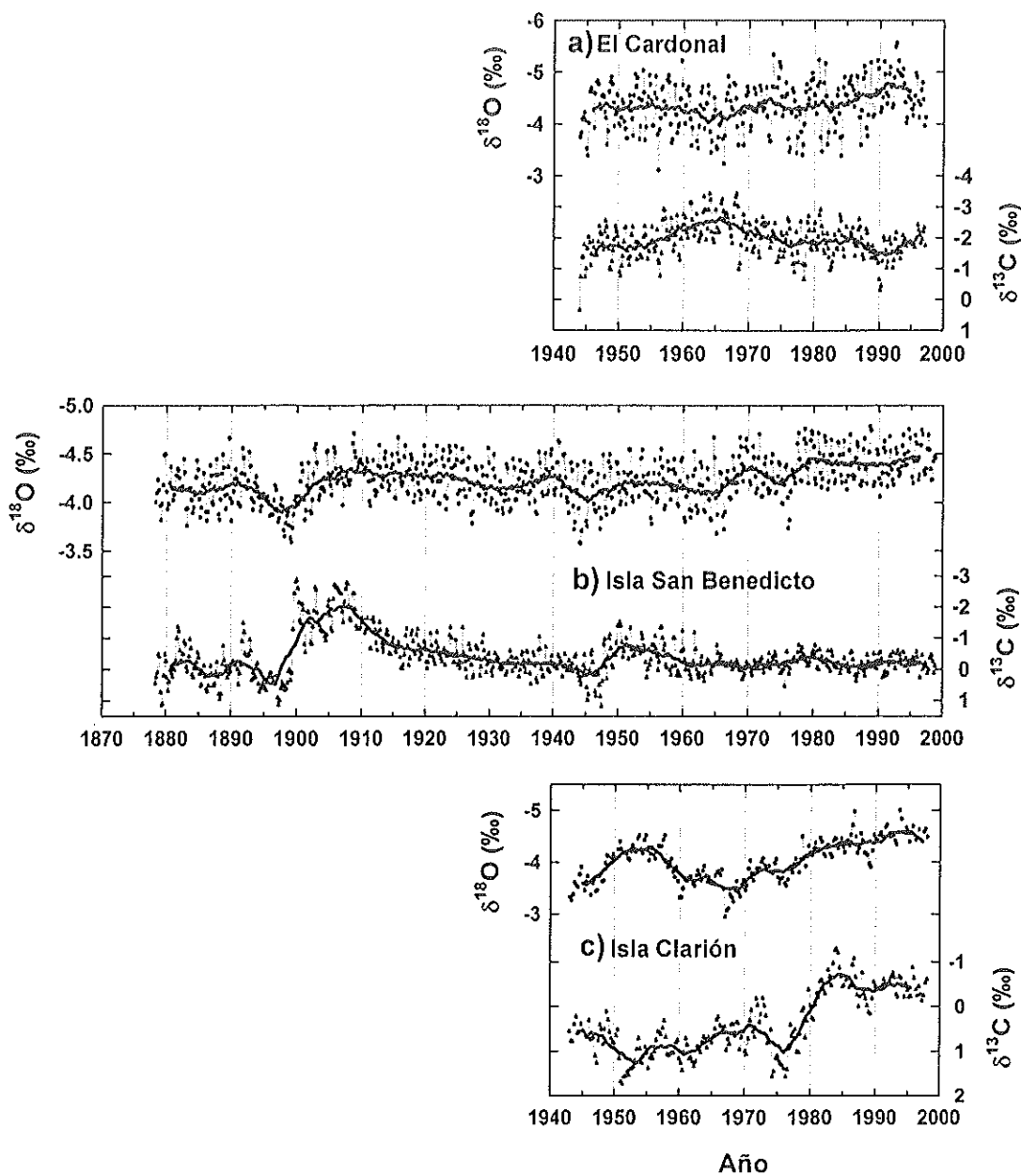


Figura 4.3. Isótopos estables de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ en corales del Pacífico transicional en: (a) *Pavona* sp. de El Cardonal; (b) *Porites* sp. de Isla San Benedicto y (c) *Porites* sp. de Isla Clarión. La tendencia general se indica con la media móvil de 5 años.

temperatura de la base ERSSTv2, para el periodo de 1878 a 1998, es de sólo 0.41. Este resultado es esperado y demuestra que la señal del $\delta^{18}\text{O}$ en el coral no sólo está siendo afectada por la temperatura, sino también muestra la magnitud del efecto de la $\delta^{18}\text{O}_{\text{agua de mar}}$ ($\delta^{18}\text{O}_w$). Por ejemplo, la variación hacia valores más positivos del $\delta^{18}\text{O}$ durante el periodo de 1895 a 1905 y los cambios abruptos que se observan entre 1965 y 1980 (Fig. 4.3b), son características que no comparte con los paleotermómetro de Sr/Ca y Mg/Ca para el mismo registro (Fig. 4.2b), lo que indica el efecto por la $\delta^{18}\text{O}_w$, a medida que los cambios de circulación a gran escala acarrear masas de agua con diferente composición isotópica.

La señal del $\delta^{13}\text{C}$ en el coral de Isla San Benedicto se caracterizó por cambios muy marcados a lo largo del registro (Fig. 4.3b). El $\delta^{13}\text{C}$ varió en un rango de 4.07 ‰ entre 1.19 y -2.87 ‰ y contrasta significativamente con el rango de 0.35 ‰ que mostró el $\delta^{13}\text{C}$ en el coral de El Cardonal (Fig. 4.3a). El registro del $\delta^{13}\text{C}$ muestra una señal atenuada entre 1997 y 1965, ciclos estacionales más definidos de 1965 hasta 1915, una tendencia sobresaliente hacia valores significativamente más negativos entre 1915 y 1900 y un cambio abrupto hacia valores positivos entre 1900 y la base del registro (Fig. 4.3b). Aunque existe una cierta similitud en las tendencias del $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ para ciertos periodos, particularmente en el intervalo de 1920 a 1960, parece evidente que el comportamiento del $\delta^{13}\text{C}$ en este coral está controlado por factores distintos a los que afectan la marcada estacionalidad del $\delta^{18}\text{O}$, ya que el coeficiente de correlación entre ambas señales es de sólo 0.18.

El registro isotópico estacional del $\delta^{18}\text{O}$ en el coral *Porites* sp. de Isla Clarión varió en un intervalo de -2.91 a -5.01 ‰ (rango de 2.06 ‰) (Fig. 4.3c). Este rango de variabilidad es similar al mostrado por el coral de El Cardonal (de 2.45 ‰), pero es cercano al doble del coral de Isla San Benedicto (de 1.20‰). Considerando nuevamente la sensibilidad térmica de $-23\text{‰}/^{\circ}\text{C}$, el rango de 2.06 ‰ en la variación del $\delta^{18}\text{O}$, es equivalente a un intervalo de temperatura de 9 °C y este valor de temperatura es aproximadamente el doble del rango de temperatura de 5.5 °C (22.5 – 28.0 °C) de la base de datos ERSSTv2, calculado para el mismo intervalo de tiempo. Por otro lado, la tendencia mostrada por la media móvil de 5 años en la señal del $\delta^{18}\text{O}$ en el coral de Isla Clarión, indica un incremento hacia condiciones más cálidas y húmedas ($\delta^{18}\text{O}$ más negativo), particularmente desde 1970 hasta el final del registro (Fig. 4.3c). Esta tendencia es una característica común que comparte con el registro de $\delta^{18}\text{O}$ de San Benedicto (4.3b) y con los registros de los paleotermómetros de Sr /Ca y Mg/Ca en los corales de Isla San Benedicto (Fig.4.2b) e Isla Clarión (Fig. 4.2c). La similitud entre registros para el periodo de comparación (1945 – 1998), parece indicar un control de la temperatura a largo plazo en la señal del $\delta^{18}\text{O}$, independientemente de la discrepancia en los rangos de temperatura calculados por el $\delta^{18}\text{O}$ y las bases de datos climáticas.

El registro isotópico del $\delta^{13}\text{C}$ en el coral *Porites* sp. de Isla Clarión muestra ciclos estacionales mejor definidos que el $\delta^{18}\text{O}$ (Fig. 4.3c), aunque se encontró una buena correlación entre ambos trazadores ($r = 0.61$) y la similitud entre ambos parece ser mucho más clara en el periodo posterior a 1970 hasta el final del registro. De hecho, una

característica que distingue la señal del $\delta^{13}\text{C}$ en este coral, es la tendencia marcada hacia valores más negativos posterior a 1977, que es un rasgo que no comparte con las series de $\delta^{13}\text{C}$ de los corales de El Cardonal, así como tampoco con el coral de Isla San Benedicto. El $\delta^{13}\text{C}$ en el coral de Isla Clarión varió en un rango de 3.03‰ entre 1.73 a -1.29‰, que es cerca de 10 veces mayor al rango calculado de 0.35‰ del coral de El Cardonal, pero ligeramente menor al rango de 4.07‰ mostrado por el coral de Isla San Benedicto. Sin embargo, a diferencia de *Porites* de San Benedicto en el que gran parte de la variabilidad está dominada por el cambio abrupto centrado en 1905 (Fig. 4.3b), el $\delta^{13}\text{C}$ en Isla Clarión está claramente definido por un cambio en la condición promedio de valores positivos previo a 1975 y negativos posterior a 1985 (Fig.4.3c).

IV.4. Discusiones

Con los resultados obtenidos de los trazadores geoquímicos en los corales estudiados es posible delinear algunas características comunes que permiten simplificar el análisis de las series en un contexto climático. Las calibraciones calculadas de las razones molares de Sr/Ca y Mg/Ca *versus* la temperatura, así como el ejercicio de verificación de la temperatura reconstruida a partir de estas razones, indican que en esta región ambos trazadores responden de manera similar a la temperatura (Capítulo III). Por lo tanto, el comportamiento climático de baja frecuencia (interanual a decadal) es investigada considerando únicamente la señal de la razón molar Sr/Ca en estos corales.

Variabilidad interanual del Sr/Ca.

Aunque la frecuencia de ocurrencia de los eventos de El Niño ha mostrado ser altamente irregular (Neelin *et al.*, 1998; Fedorov y Philander, 2000), el análisis espectral de la TOS en el Pacífico ecuatorial revela que a nivel interanual las frecuencias significativas ocurren en el intervalo de 2 a 7 años (Allan, 2000). Por lo tanto, para analizar la señal interanual registrada por los corales del Pacífico transicional mexicano se aislaron las frecuencias que corresponden a los periodos de 2 a 7 años de la señal normalizada del Sr/Ca con un filtro pasa banda y se compararon con la variabilidad de la anomalía de temperatura filtrada de la región Niño 3.4 (Fig. 4.4). En esta figura se puede notar que la sincronización y la amplitud relativa entre los registros concuerdan, de manera general, con la señal instrumental de El Niño (Trenberth, 1997), incluyendo los registros históricos previos a 1854 (Ortlieb, 2000). No obstante la similitud, ocurren algunas notables excepciones en los corales de las Isla Revillagigedo, que incluye los eventos ENOS de 904-1905, 1940 (en el coral de Isla San Benedicto), 1965-1966 (en el coral de Isla Clarión) y los eventos de 1982-83 en los corales de Clarión y San Benedicto, donde la respuesta de los corales es baja o está ausente (Fig. 4.4). Durante el periodo de registro de 1944 a 1977 el coral *Pavona* sp. de El Cardonal muestra que la variabilidad térmica interanual en la región de la Boca del Golfo de California es marcadamente controlada por los eventos ENOS como lo indica la sincronización de las anomalías centradas en 1958, 1964, 1966, 1973, 1977, 1983, 1987, aunque el evento de 1992 no es registrado en este coral (Fig. 4.4a). No obstante, la magnitud de las anomalías no es necesariamente consistente con la intensidad de los eventos ENOS como son registrados

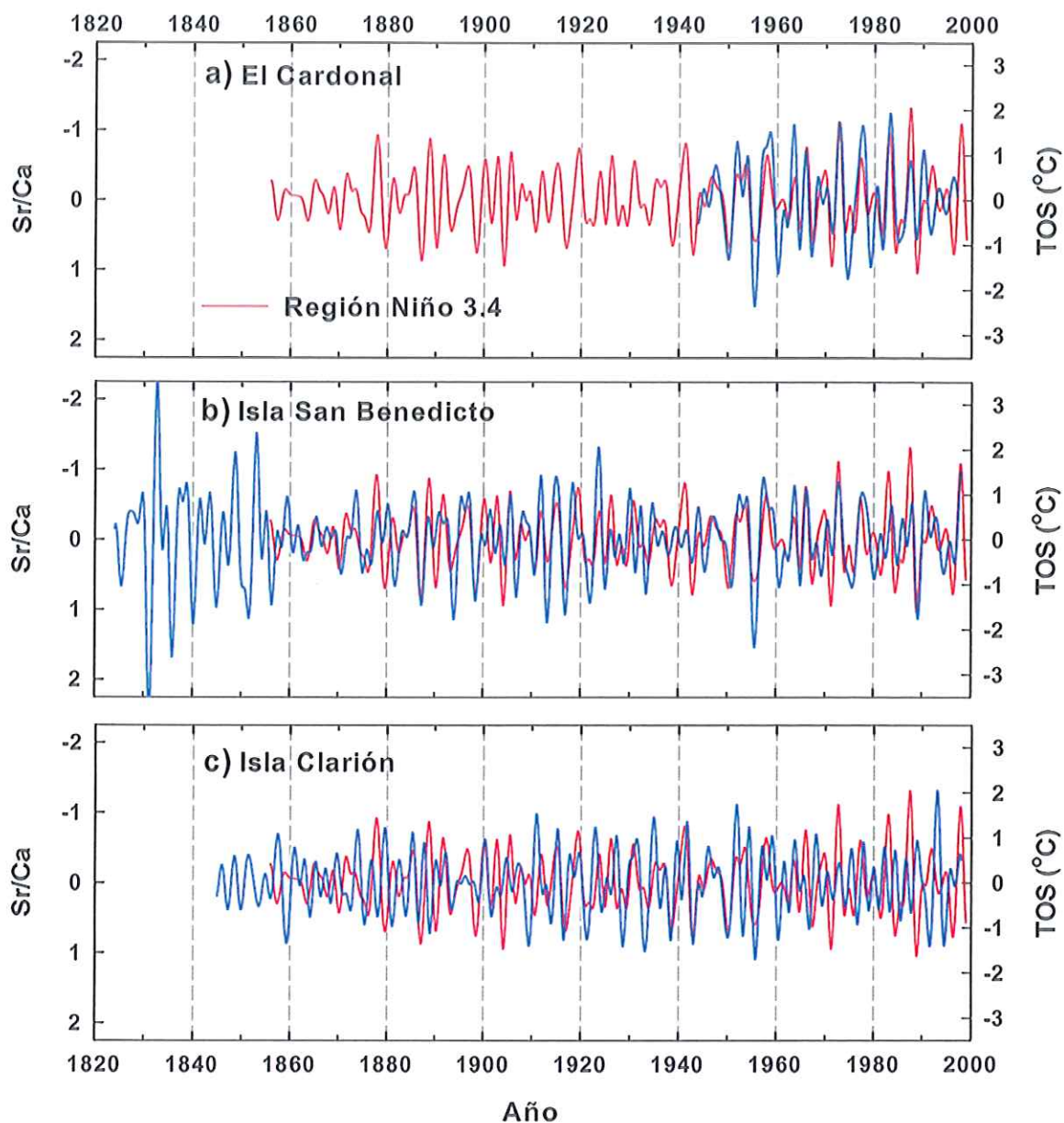


Figura 4.4. Comparación entre las frecuencias interanuales (filtro pasa banda, ventana de 2-7 años) de las anomalías normalizadas (desviación estándar) de las razones Sr/Ca (azul) y la temperatura de la región Niño 3.4 (rojo). El registro de temperatura del Niño3.4 fue calculado de los datos de Kaplan *et al.* (1998), de acuerdo a Trenberth (1997).

en el Pacífico ecuatorial. Esto es más evidente por la mayor amplitud de las anomalías mostradas por el Sr/Ca de El Cardonal durante el episodio de El Niño de 1958, así como en el débil evento del El Niño ocurrido en 1964. En conjunto los resultados muestran que, con excepción de El Niño de 1992, el coral de El Cardonal registra todos los eventos de El Niño ocurridos durante el periodo de estudio, mientras que en el intervalo analizado, los corales de Isla San Benedicto e Isla Clarión registraron el 86 y el 75% de los eventos de El Niño, respectivamente. Estos resultados sugieren que además de los eventos ENOS, que se consideran como la fuente principal de variabilidad oceanográfica interanual para el Pacífico tropical mexicano (e.g. Baumgartner y Christensen, 1985; Transviña *et al.*, 1999), el forzamiento extratropical es altamente factible.

Estos resultados muestran también que el patrón de anomalías revelado por los corales estudiados es coherente con el modelo dinámico de circulación propuesto por Lee y Chelton (1999). De acuerdo a este modelo, la señal de El Niño desplazada por ondas ecuatoriales de Kelvin, alcanza el Pacífico tropical mexicano a través de ondas costeras de Kelvin (Enfield y Allen, 1980; Baumgartner y Christensen, 1985) y durante su curso hacia el norte genera ondas de Rossby que se propagan lentamente hacia el oeste produciendo anomalías de temperatura y nivel del mar en el interior del Pacífico (Cane, 1983; Kessler, 1990; Chelton *et al.*, 2003). Por otro lado, estos resultados confirman las evidencias de este comportamiento obtenidas en estudios previos (Carriquiry *et al.*, 1999; 2001).

Además de la confiabilidad demostrada de TOS reconstruida en nuestros registros (Capítulo III; Villacusa y Carriquiry, 2004), en un intento de establecer si la variabilidad temporal de la señal interanual esta relacionada con otros registros del Pacífico oriental de áreas sensibles a los eventos ENOS, contrastamos la señal interanual del Sr/Ca obtenida en este estudio con el registro isotópico del $\delta^{18}\text{O}$ coralino del Atolón de Clipperton (Linsley *et al.*, 2000). Aunque el Atolón de Clipperton ($109^{\circ} 13' \text{W}$ y $10^{\circ} 18' \text{N}$) se localiza aproximadamente a 9° latitud al sur de Isla San Benedicto y en un área mucho más cercana a la zona de influencia de El Niño, el patrón de anomalías térmicas producidas por ENOS, e inferidas del $\delta^{18}\text{O}$, coinciden muy cercanamente con nuestros resultados. Por ejemplo, al igual que los registros de Sr/Ca coralinos de Isla San Benedicto e Isla Clarión, los eventos de El Niño de 1904-1905, 1940 y uno de los más intensos del siglo veinte de 1982-1983, no son registrados en el coral de Clipperton. Debido a que la señal del $\delta^{18}\text{O}$ en el coral es afectada por la temperatura y la composición isotópica del agua ($\delta^{18}\text{O}_w$), existe la posibilidad en estos años en particular, la frecuencia de El Niño en el registro del $\delta^{18}\text{O}$ en el coral de Clipperton, además de la temperatura fuera influenciada por la salinidad (Linsley *et al.*, 2000). No obstante, las coincidencias observadas entre el coral de Clipperton y los corales de las Isla Revillagigedo sugieren que esto puede ser una consecuencia de los distintos modos de expresión del patrón espacial de las anomalías de temperatura asociadas con los eventos ENOS en el Pacífico oriental.

Variabilidad interdecadal del Sr/Ca.

La señal interdecadal en el registro geoquímico de los corales del Pacífico transicional fue investigada, comparando nuestra serie de tiempo del Sr/Ca con la señal de la Oscilación Decadal del Pacífico (ODP) (Mantua *et al.*, 1997). La frecuencia interdecadal de los registros geoquímicos de Sr/Ca coralinos fue aislada usando un filtro de paso bajo con una periodo mayor a 10 años ($f < 0.1$ ciclos/año), comparada con las señales filtradas de invierno (octubre a marzo) de la ODP instrumental (Mantua *et al.*, 1997) y con la señal de la ODP reconstruida a partir de los anillos de árboles (D'Arrigo *et al.*, 2001) (Fig. 4.5). Para esta comparación seleccionamos la reconstrucción de la ODP propuesta por D'Arrigo *et al.* (2001), que si bien no es la única (*e.g.* Biondi *et al.*, 2001; Gedalof y Smith, 2001), a diferencia de las otras no sólo se sustenta en el grosor de los anillos sino también en su densidad; además de ser probada en ejercicios de calibración – verificación contra la temperatura y precipitación (D'Arrigo *et al.*, 2001).

Una inspección de la figura 4.5 muestra que la variabilidad de baja frecuencia de la señal térmica obtenida del Sr/Ca coralino de esta región es muy similar a la mostrada por la ODP. La sincronización es más evidente durante los cambios de régimen de 1924 en el coral de San Benedicto, en 1940 para los registros de San Benedicto y Clarión y de manera clara durante 1977 en los tres corales analizados (Fig. 4.5). Considerando como referencia el índice instrumental de la ODP, los cambios de modo negativo (positivo) a positivo (negativo) corresponden a un cambio de régimen climático de tipo La Niña (El Niño) a tipo El Niño (La Niña) en el Pacífico norte (Mantua *et al.*, 1997).

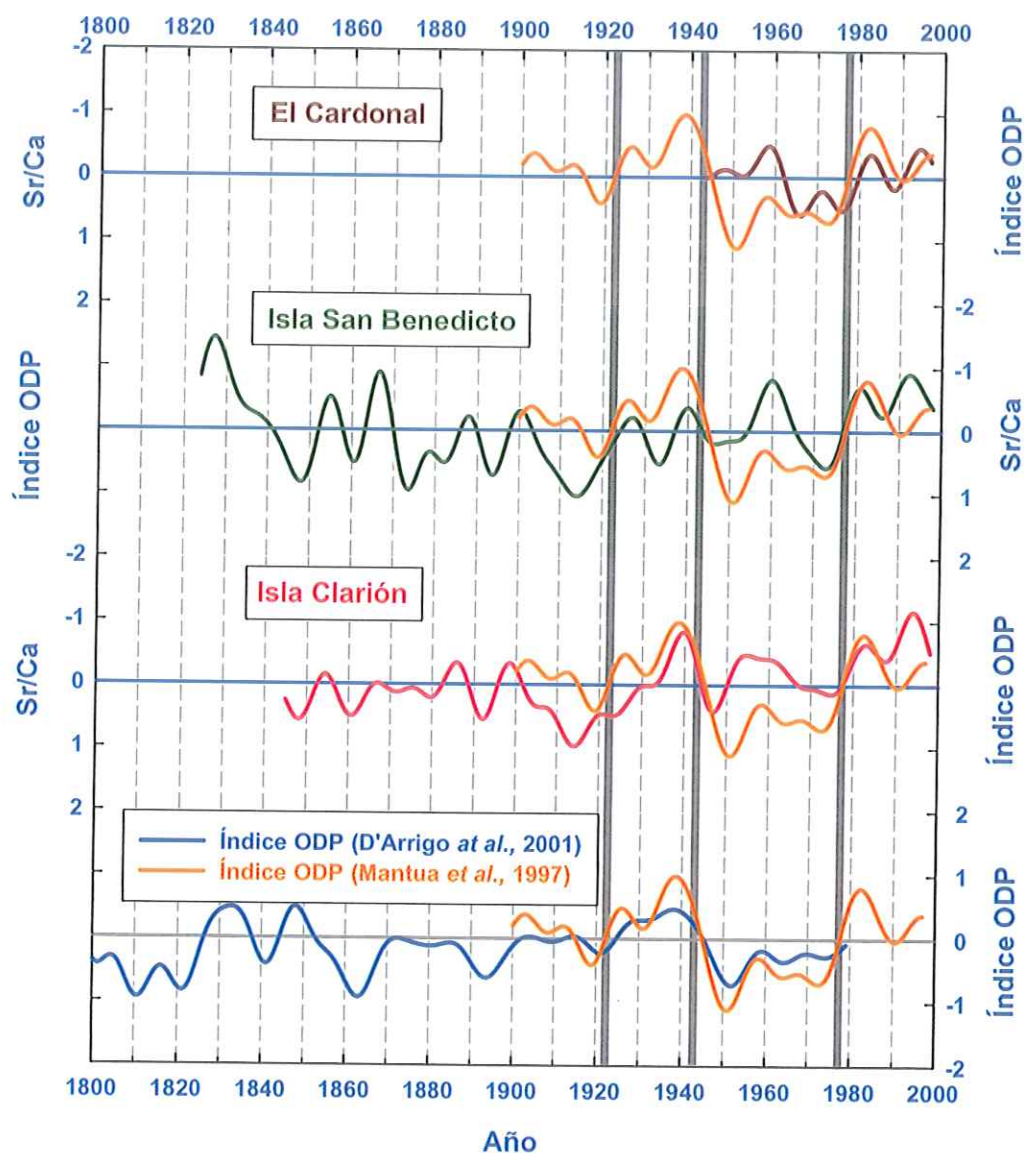


Figura 4.5. Comparación de la variabilidad interdecadal de los registros normalizados del Sr/Ca de invierno en los corales estudiados con los índices de la Oscilación Decadal de Pacífico (Índice ODP), basado en datos instrumentales (Mantua *et al.*, 1997) y la reconstrucción a partir de anillos de árboles (D'Arrigo *et al.*, 2001). La señal interdecadal fue aislada usando un filtro de paso bajo con una frecuencia de corte de 10 años. Los valores positivos del ODP corresponden a condiciones tipo El Niño y los negativos tipo La Niña. Note la escala invertida para el registro geoquímico. Las bandas verticales grises indican el cambio de polaridad de la ODP instrumental.

Una perspectiva más detallada de la variabilidad interdecadal del Pacífico transicional se manifiesta al comparar la señal del Sr/Ca en los tres registros de manera directa. La variabilidad de baja frecuencia del Sr/Ca en el coral de El Cardonal muestra una relativa sincronización en determinados intervalos con San Benedicto y Clarión, particularmente en 1960 y de 1990 hasta finales del registro, pero también muestra otros intervalos donde las señales se invierten (Fig. 4.6a). El origen de estas diferencias puede ser explicada, al menos parcialmente, por las evidencias instrumentales que demuestran una fuerte influencia de la señal de ENOS y una señal debilitada de la ODP en la región costera del Pacífico mexicano, particularmente al sur de de los 25° latitud norte (Lluch-Cota *et al.*, 2001). Por otro lado, la correlación móvil (ventana de 21 años) que destaca segmentos de las señales cuando se alinean temporalmente y cuando no, muestra que la variabilidad interdecadal del Sr/Ca de San Benedicto y Clarión es sincrónica desde ~1890 hasta 1930, de ~1938 a 1945 y de 1965 hasta ~1990 (Fig. 4.6b). Esto indica que la variabilidad interdecadal de ambos registros es coherente excepto en intervalos cortos centrados en 1930 y 1960, donde la correlación pierde significancia y entre 1850 a 1890, donde la correlación es baja e intermitente (Fig. 4.6b).

Para una comparación directa entre el Sr/Ca de San Benedicto y Clarión con la ODP, se calculó un índice compuesto [Índice ODP_(c)] a partir de los datos de invierno de la versión instrumental de la ODP (Mantua *et al.*, 1997) de 1900 a 1998 y con los datos anuales de la ODP reconstruida de anillos de árboles (D'Arrigo *et al.*, 2001) de 1800 a 1900 (Fig. 4.6c). Al igual que los datos del Sr/Ca de los corales, la variabilidad interdecadal de la PDO compuesta fue aislada con un filtro de paso bajo con un periodo

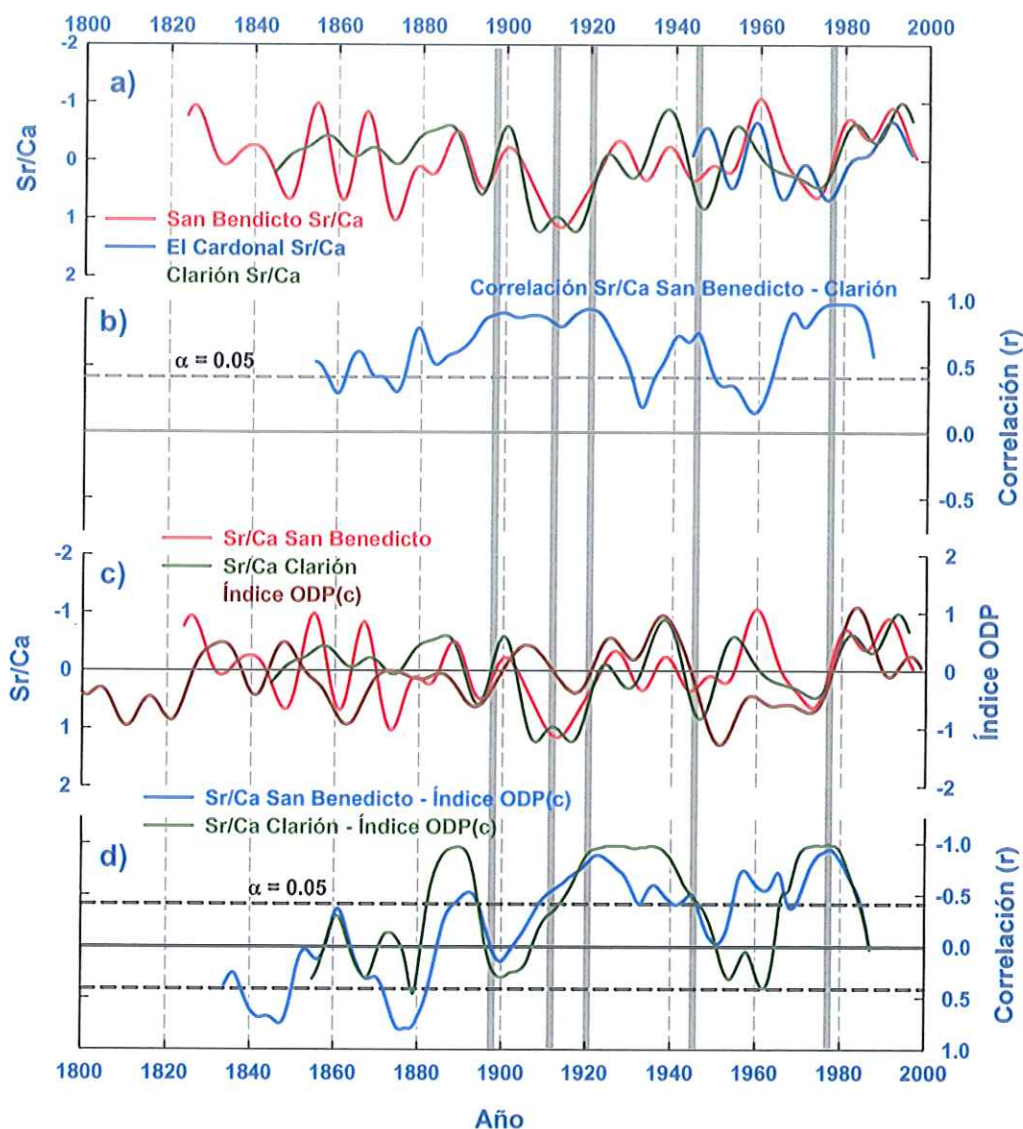


Figura 4.6. (a) Comparación de la señal interdecadal (filtro de paso bajo, ventana de 10 años) del Sr/Ca de invierno normalizado de El Cardonal, Isla San Benedicto e Isla Clarión; (b) correlación móvil (ventana de 21 años) entre los registros de Sr/Ca de San Benedicto y Clarión (c) Sr/Ca de San Benedicto, Clarión y un Índice de la ODP compuesto [ODP_(c)] de anillos de árboles (D'Arrigo *et al.*, 2001) e instrumental (Mantua *et al.*, 1997); (d) correlación entre la ODP_(c) y el Sr/Ca de San Benedicto y Clarión. Las bandas verticales grises indican los cambios de polaridad de la ODP instrumental y las líneas discontinuas horizontales muestran el nivel de confianza (95%) de la correlación.

de corte de 10 años ($f < 0.1$ ciclos/año) y correlacionada con la variabilidad interdecadal del Sr/Ca de San Benedicto y Clarión (Fig. 4.6d). La correlación entre el Sr/Ca coralino de ambas localidades con la ODP compuesta muestra un comportamiento marcadamente similar en todo el intervalo de comparación, lo que revela la respuesta regional del PTM al forzamiento interdecadal del Pacífico norte.

Uno de los aspectos más sobresalientes de esta comparación es que ambos registros coralinos se desalinean temporalmente con la ODP durante los periodos de transición interdecadal (Fig. 4.6d). Aunque se han propuesto varias teorías para explicar el origen de la oscilación interdecadal del Pacífico (Latif y Barnett, 1994, Gu y Philander, 1997; Jin, 1997), éstas no siempre coinciden con las observaciones (Miller y Schneider, 2000). Lo que es evidente es que los cambios de fase de la ODP involucran una reorganización del sistema océano atmósfera en el Pacífico Norte que afecta toda la cuenca del Pacífico (Trenberth y Hurrell, 1994; Zhang *et al.*, 1997; Salinger *et al.*, 2001; Tourre *et al.*, 2001). Los resultados de las correlaciones del Sr/Ca en San Benedicto y Clarión *versus* la ODP compuesta sugieren que durante la reorganización del sistema climático en el paso de una fase relativamente estable a otra de la ODP (*e.g.* de una ODP positiva a negativa o a la inversa), la temperatura en el Pacífico transicional mexicano no responde de manera inmediata a los cambios abruptos que muestra el forzamiento interdecadal de la ODP.

Por otro lado, la respuesta de los corales al forzamiento de la ODP muestra un patrón coherente con algunas regiones del Pacífico tropical. Un estudio realizado recientemente en el que se analiza la relación entre la señal interdecadal del Sr/Ca en

corales de Fiji y Rarotonga en el Pacífico sur, muestra que el coral de Fiji se correlaciona con la ODP de una manera muy similar al resultado obtenido en nuestros corales; sin embargo, este comportamiento es diferente al encontrado en el registro coralino de Rarotonga (Linsley *et al.*, 2004). Los autores no profundizan en las diferencias entre Fiji y Rarotonga con la ODP, sólo sugieren que el comportamiento a largo plazo en las correlaciones se debe simplemente a los cambios interdecadales en las condiciones oceanográficas. No obstante, es interesante notar que tanto Fiji como San Benedicto y Clarión se localizan en los bordes de las albercas de agua cálida del Pacífico occidental y oriental, respectivamente. Establecer la importancia de este factor en la similitud encontrada entre los registros es algo que requiere mayor replicabilidad; sin embargo, la polaridad invertida de los registros obtenidos del coral de Fiji y los corales de San Benedicto y Clarión es consistente con el patrón espacial asimétrico de las anomalías de temperatura oceánica superficial de la cuenca del Pacífico producidas por la ODP (Deser y Blackmon 1995; White y Cayan, 1998). Por otro lado, la similitud en la respuesta de los corales en los márgenes de las albercas de agua cálida de ambos extremos del Pacífico tropical, incluido el desacople de las señales con los cambios de fase de la ODP, sugiere que este es parte de un patrón coherente que imprime la ODP en la señal térmica a nivel de toda la cuenca del Pacífico.

Tendencia (secular) a largo plazo en la señal del Sr/Ca.

Los resultados mostrados indican que, con algunas diferencias en amplitud, los registros de Sr/Ca de Isla San Benedicto e Isla Clarión responden de manera similar a la variabilidad interanual e interdecadal. No obstante, la similitud en la respuesta de ambos

registros coralineros de la región oceánica del Pacífico mexicano es demostrada por el espectro cruzado y la coherencia calculada entre ambos espectros (Fig. 4.7). Este análisis muestra claramente que el espectro de San Benedicto y Clarión es esencialmente idéntico y las frecuencias que muestran mayor energía son aquellas asociadas a la banda ENSO de ~3, 5 y 6 años; la relacionada con la variabilidad interdecadal de la ODP de 11 y de 15 a 50 años, y la asociada con la secular o tendencia con periodos mayores a 66 años ($f < 0.015$ ciclos/año) (Fig. 4.7).

Con el propósito de visualizar más fácilmente la tendencia a largo plazo de la señal térmica del PTM se analizó el promedio anual de la anomalía de temperatura reconstruida del Sr/Ca del coral de Isla San Benedicto (referida posteriormente como SB-TOS_{Sr/Ca}), contrastada con el forzamiento de El Niño, usando la anomalía térmica de la región de El Niño 3.4 (N3.4) y con el forzamiento atmosférico, empleando la anomalía de la temperatura del aire del hemisferio norte (HN) (Jones *et al.*, 1999), durante los últimos 150 años (Fig. 4.8a). Es importante enfatizar que el procedimiento para analizar la tendencia secular de la temperatura basada en las anomalías, es fuertemente dependiente de la climatología disponible para calcularlas, como ha sido demostrado en la construcción de los índices de El Niño (Trenberth, 1997). En este estudio se seleccionó el intervalo de 1950 a 1979 como referencia para calcular la anomalía de SB-TOS_{Sr/Ca}, que es la misma climatología base de la anomalía térmica de la región de El Niño 3.4 (Trenberth, 1997; Trenberth y Stepaniak, 2001), mientras que la anomalía atmosférica de temperatura considera el intervalo de 1961 a 1990 (Jones *et al.*, 1999; Mann y Jones, 2004).

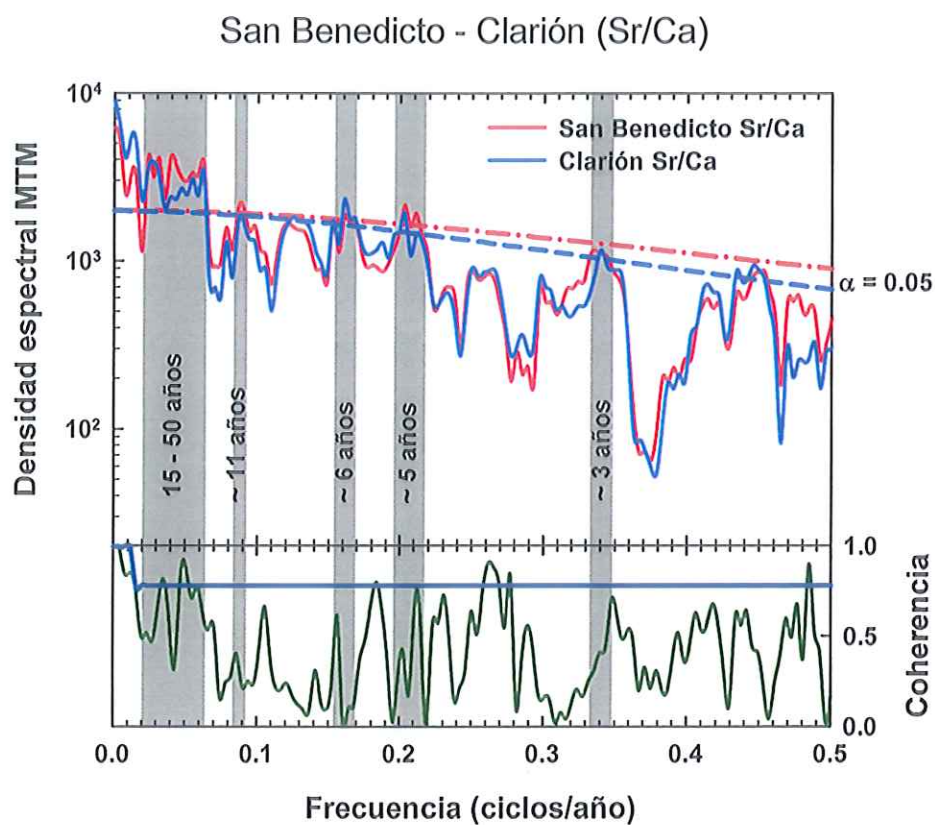


Figura 4.7. Análisis espectral Multi Taper (MTM) cruzado de las anomalías desestacionalizadas de la razón molar de Sr/Ca en los corales de Isla San Benedicto e Isla Clarión, para el periodo común de 1845-1997. Se muestra el nivel de confianza al 95% contra un fondo de ruido rojo (Mann y Lees, 1996). El panel inferior muestra la coherencia entre ambos espectros y su nivel de significancia al 95% (Mann y Park, 1993).

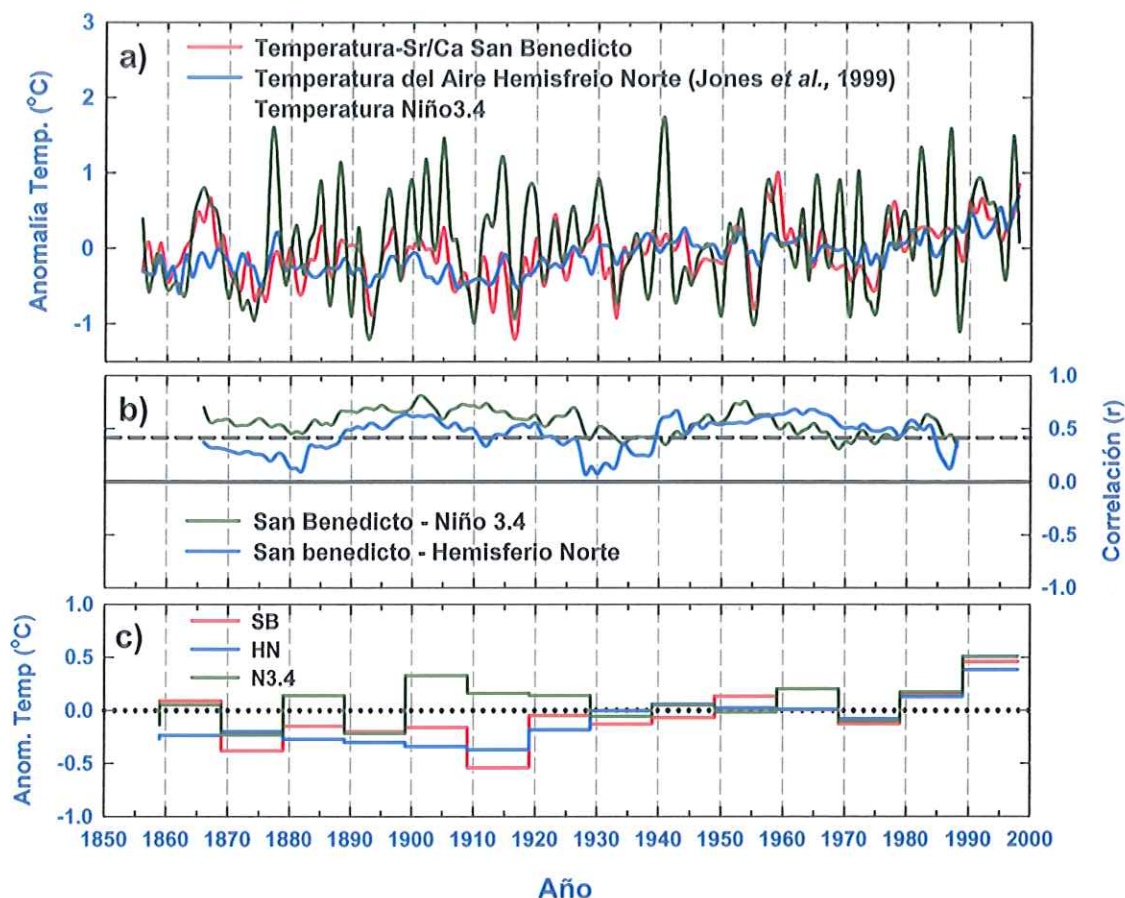


Figura 4.8. (a) Comparación entre las anomalías anuales de la temperatura reconstruida del registro de Sr/Ca del coral de Isla San Benedicto, la temperatura del aire en el hemisferio norte (Jones *et al.*, 1999) y la temperatura de la región ecuatorial de El Niño 3.4 (120° – 170°W, 5°S – 5°N); (b) Correlación móvil (ventana de 21 años), entre las anomalías de la TOS-Sr/Ca de San Benedicto vs la región de El Niño 3.4 y la TOS-Sr/Ca de San Benedicto vs temperatura del aire del hemisferio norte; (c) Promedios decadales de las anomalías de la temperatura derivada del Sr/Ca para San Benedicto (SB), temperatura del aire del hemisferio norte (HN) y de la región de El Niño 3.4 (N3.4).

La correlación calculada para todo el periodo de comparación entre SB-TOS_{Sr/Ca} y N3.4 ($r = 0.498$), entre SB-TOS_{Sr/Ca} y HN ($r = 0.572$) y N3.4 y HN ($r = 0.243$) (Fig. 4.8b), sugiere que la señal térmica derivada del Sr/Ca de San Benedicto es el resultado del efecto combinado de ambos forzamientos a diferentes frecuencias. Esto es evidente ya que el espectro cruzado entre SB-TOS_{Sr/Ca} y N3.4 muestra una coherencia significativa en un intervalo de periodos interanuales de 3 años a 6.25 años ($f > 0.16 < 3.07$ ciclos/año) (Fig. 4.9a), mientras que la relación de SB-TOS_{Sr/Ca} con HN muestra coherencia en periodos significativos mayores a 50 años ($f < 0.02$ ciclos/año) (Fig. 4.9b).

La correlación móvil entre SB-TOS_{Sr/Ca} vs N3.4 y SB-TOS_{Sr/Ca} vs HN (Fig. 4.8b) muestran la sincronización en el patrón de anomalías de las series contrastadas, pero no la diferencia en magnitud. Mientras que la anomalía de la TOS(Sr/Ca) de San Benedicto, aún en casos extremos como los periodos de 1863 a 1868 y de 1955 a 1960, es menor que 1°C, la anomalía de la TOS anual en la región de El Niño 3.4 excede los 2°C en varios intervalos del registro (Fig. 4.8a). Esto es de esperarse ya que la señal de El Niño 3.4 refleja el comportamiento de la temperatura en la región más sensible a los eventos ENOS, y ésta no se propaga con la misma anomalía en todas las direcciones (*e.g.* Allan, 2000). Si bien las correlaciones calculadas para los registros completos son altamente significativas ($\alpha = 0.01$), la relación de la señal de SB-TOS_{Sr/Ca} con ambas series de referencia, representada por la correlación móvil, se modifica ligeramente con el tiempo. Específicamente la comparación entre la señal de SB-TOS_{Sr/Ca} con la temperatura del hemisferio norte (HN) muestra correlaciones no significativas entre el inicio del registro y ~1888, de 1925 a 1940 y de 1985 en adelante y con la señal de El Niño 3.4 en un

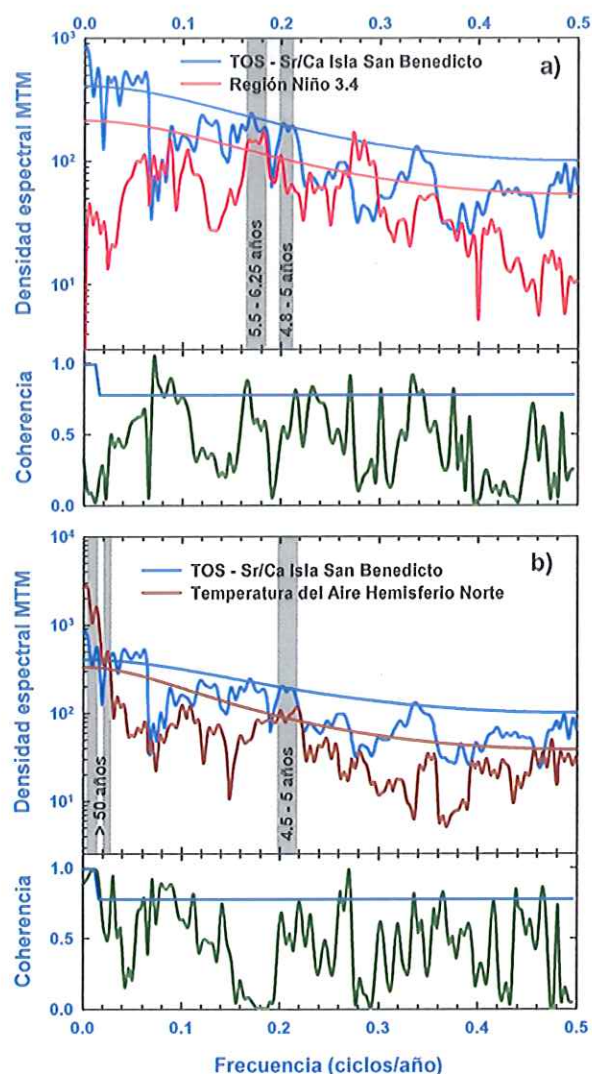


Figura 4.9. (a) Análisis espectral Multi Taper (MTM) cruzado entre las anomalías normalizadas anuales de la temperatura reconstruida del Sr/Ca del coral de Isla San Benedicto *versus* la región de El Niño 3.4; se indica nivel de significancia al 95% contra un fondo de ruido rojo (Mann y Lees, 1996) y la coherencia entre frecuencias de ambas señales (Mann y Parks, 1993). (b) igual que (a) pero calculado entre San Benedicto *versus* la anomalía de temperatura normalizada del aire del hemisferio norte (Jones *et al.*, 1999).

intervalo pequeño de 1935 a 1940 y posterior a 1985 (Fig. 4.8b). No es claro el origen del desfase entre $SB-TOS_{Sr/Ca}$ con las señales térmicas del HN y con las de El Niño 3.4 especialmente en estos segmentos del registro; pero los intervalos de ~1930 a 1940 y posterior a 1985 son coincidentes con el inicio de periodos de baja intensidad de los eventos ENOS (Hu y Feng, 2002) y con un cambio abrupto de fase de la ODP (Mantua *et al.*, 1997).

Una forma alterna de examinar la tendencia secular puede ser vista con el contraste a largo plazo de los promedios decadales de las anomalías de temperatura de $SB-TOS_{Sr/Ca}$, de la temperatura atmosférica del hemisferio norte y de temperatura de la región de El Niño 3.4 (Fig. 4.8c). En esta figura puede verse claramente que la tendencia a largo plazo de $SB-TOS_{Sr/Ca}$ sigue más cercanamente el forzamiento de la temperatura del aire en HN, cuando menos hasta 1930 y desde esa fecha en adelante la discrepancia entre los tres registros es mínima. Considerando la diferencia térmica respecto a la década de 1890 a 1899, un periodo en que la anomalía de las tres series es muy similar, con el periodo equivalente de 1990 a 1998 que es la última década de los registros usados en la comparación, la magnitud en el cambio de temperatura calculada durante el último siglo es de 0.66 °C para $SB-TOS_{Sr/Ca}$, de 0.68 °C para la temperatura atmosférica del hemisferio norte y de 0.73 °C para la región de El Niño 3.4 (Fig. 4.8c). El incremento de temperatura calculado de esta manera para la región de la Isla San Benedicto es consistente con la tendencia calculada para latitudes medias del Pacífico oriental tropical (~0.6 °C) para el siglo veinte, a partir de las bases de datos existentes (Cane *et al.*, 1997).

Señal isotópica del $\delta^{18}\text{O}$ en el coral y reconstrucción del $\delta^{18}\text{O}_w$.

Mientras que la razón molar de Sr/Ca en los corales varía principalmente con la temperatura (Beck *et al.*, 1992), el $\delta^{18}\text{O}$ en el esqueleto coral depende tanto de la temperatura, como de la composición isotópica del agua de mar ($\delta^{18}\text{O}_w$), lo que refleja el balance hidrológico y finalmente la salinidad en la que los corales crecen (Carriquiry, 1994; Carriquiry *et al.*, 1994). Bajo esta consideración, en el presente estudio empleamos los registros pareados de Sr/Ca (Fig. 4.2) y del $\delta^{18}\text{O}$ coralino (Fig. 4.3) para reconstruir la $\delta^{18}\text{O}_w$ en la región del Pacífico transicional mexicano. El primer intento por separar los efectos combinados de la $\delta^{18}\text{O}_w$ y la TOS de los registros del $\delta^{18}\text{O}$ coralino, para hacer inferencias sobre el comportamiento térmico del océano, consistió en eliminar el efecto estacional constante que producía cambios en la $\delta^{18}\text{O}_w$ en base a su relación con la salinidad del Pacífico tropical oriental (Carriquiry *et al.*, 1994). Recientemente se han propuesto procedimientos alternos para calcular el $\delta^{18}\text{O}_w$, a partir de la medición simultánea de los trazadores Sr/Ca y $\delta^{18}\text{O}$ en el coral (McCulloch *et al.*, 1994; Gagan *et al.*, 1998, 2000; Ren *et al.*, 2002). En este trabajo se aplicó el método de Ren *et al.* (2002), ya que éste sólo requiere de la sensibilidad térmica de ambos trazadores (Sr/Ca y $\delta^{18}\text{O}$) y reduce los problemas asociados a las calibraciones (*e.g.*, Capítulo III; Carriquiry, 1994).

Siguiendo este procedimiento, una vez obtenidos los cambios instantáneos de la contribución del agua de mar al $\delta^{18}\text{O}$ del coral (*i.e.*, $\Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{cont-sw}}$), reconstruimos la $\delta^{18}\text{O}_w$ para todo el intervalo de estudio. La contribución acumulativa de la $\delta^{18}\text{O}_w$ se

calculó sumando el $\Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{cont-sw}}$ a una referencia arbitraria, obtenida de la salinidad para cada localidad (Levitus *et al.*, 1994) para estimar la $\delta^{18}\text{O}_w$ de referencia (valor inicial). Desafortunadamente, no existen datos de $\delta^{18}\text{O}_w$ para esta región, pero el valor de referencia fue calculado a partir de la información de salinidad para la fecha de colecta y las funciones empíricas de calibración $\delta^{18}\text{O}_w$ – salinidad propuestas por Schmidt (1998). Para la Boca del Golfo (El Cardonal) se usó la relación $\delta^{18}\text{O}_w$ – salinidad calculada para regiones extratropicales ($\delta^{18}\text{O}_w = -15.8 + 0.46 * \text{Salinidad}$), mientras que para los registros de Isla San Benedicto e Isla Clarión se utilizó la relación determinada para regiones tropicales ($\delta^{18}\text{O}_w = -5.9 + 0.18 * \text{Salinidad}$). Estas relaciones fueron seleccionadas debido a que han probado su consistencia en regiones similares a nuestra área de estudio, la primera para la región de Clipperton y la segunda para las Islas Galápagos (Schmidt, 1998). Es importante enfatizar que los valores absolutos de la $\delta^{18}\text{O}_w$ generados de esta manera dependen del valor inicial considerado como referencia, sin que esto afecte la magnitud de las variaciones ni la forma de la curva (Ren *et al.*, 2002).

A partir de estas relaciones se calculó la $\delta^{18}\text{O}_w$ reconstruido para el coral de El Cardonal (Fig. 4.10a), Isla San Benedicto (Fig. 4.11a) e Isla Clarión (Fig. 4.12a). Una vez generadas las series de la $\delta^{18}\text{O}_w$ para cada sitio, éstas fueron comparadas directamente con los datos de la salinidad disponible para cada localidad (NCEP; Behringer *et al.*, 1998).

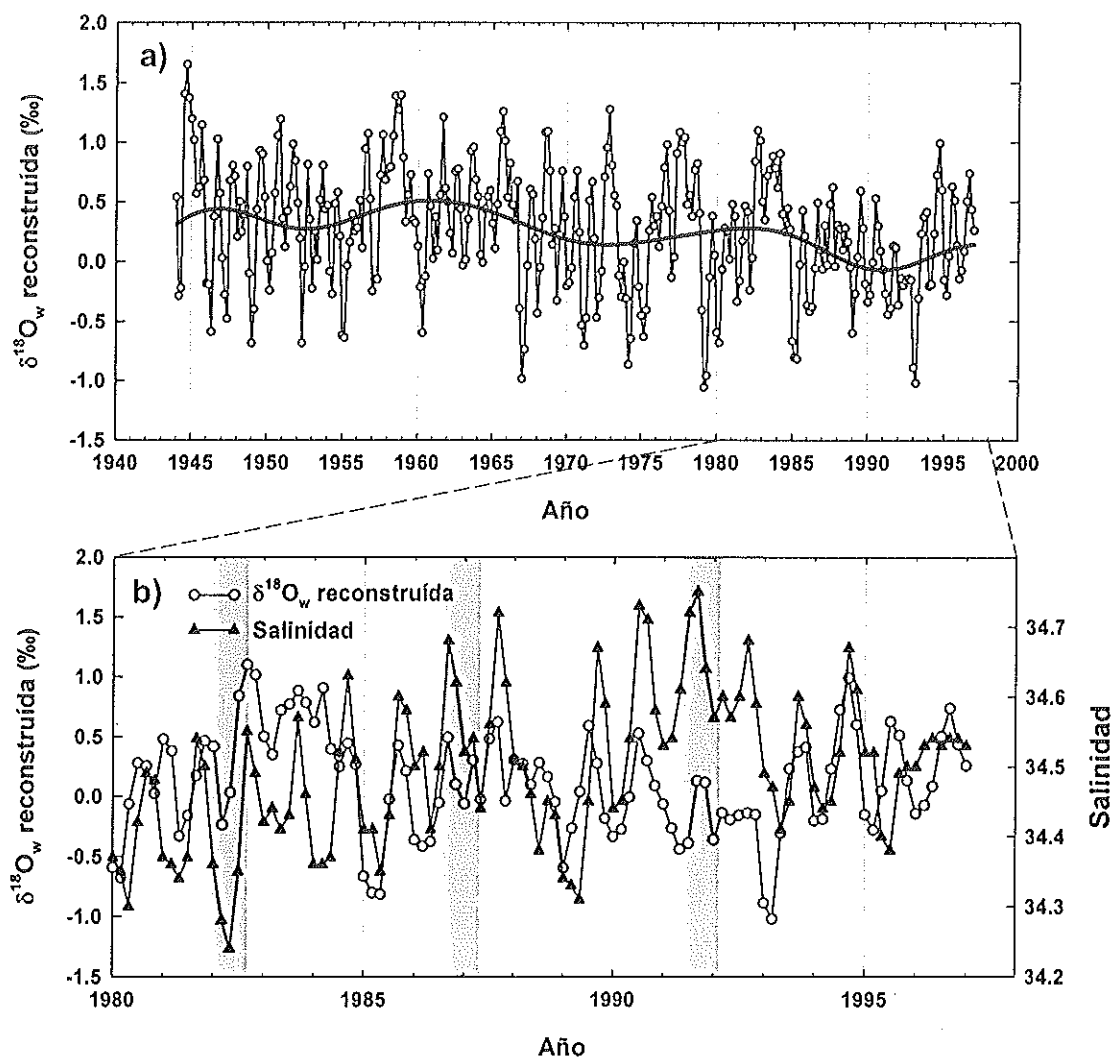


Figura 4.10. (a) Composición isotópica del agua ($\delta^{18}\text{O}_w$ en ‰), reconstruida del $\delta^{18}\text{O}$ (‰) y del Sr/Ca (mmol/mol) del coral de El Cardonal, B.C.S., se muestra la tendencia con la señal filtrada (filtro de paso bajo a 10 años) (b) Comparación entre el $\delta^{18}\text{O}_w$ (‰) reconstruido y la salinidad (Behringer *et al.*, 1998). Las bandas sombreadas corresponden a los años Niño.

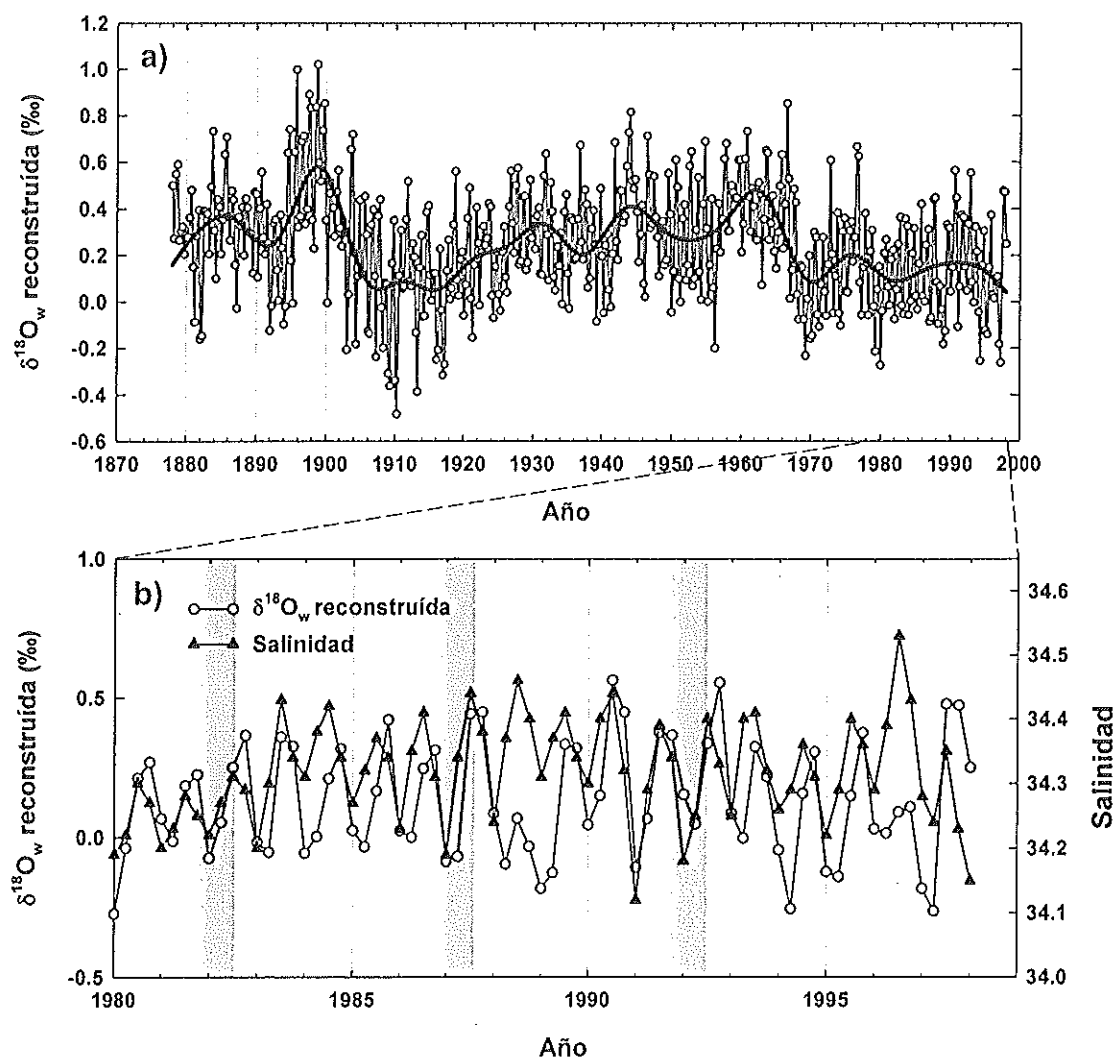


Figura 4.11. (a) Composición isotópica del agua ($\delta^{18}\text{O}_w$ en ‰), reconstruida del $\delta^{18}\text{O}$ (‰) y del Sr/Ca (mmol/mol) del coral de Isla San Benedicto, se muestra la tendencia con la señal filtrada (filtro de paso bajo a 10 años) (b) Comparación entre el $\delta^{18}\text{O}_w$ (‰) reconstruido y la salinidad (Behringer *et al.*, 1998). Las bandas sombreadas corresponden a los años Niño.

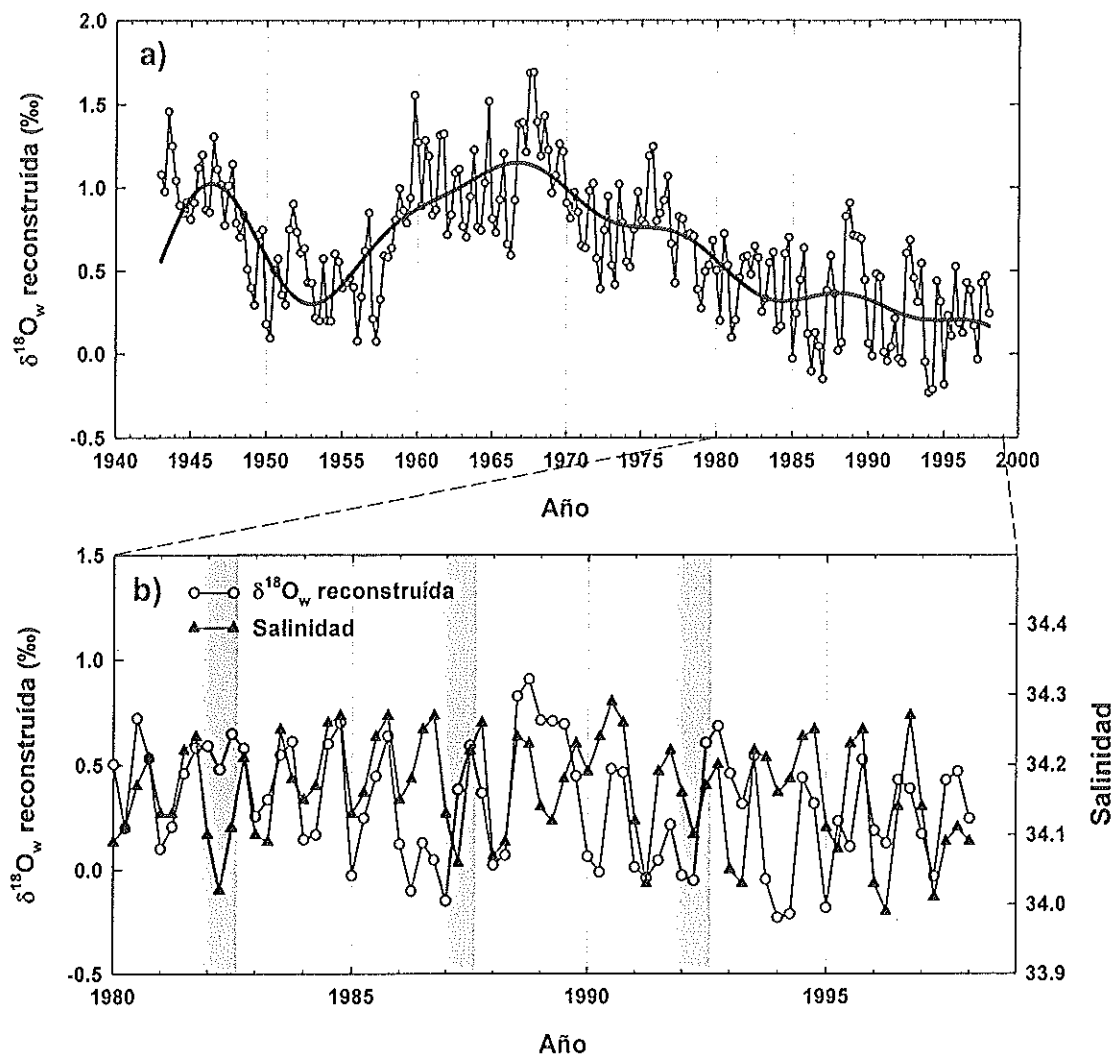


Figura 4.12. (a) Composición isotópica del agua ($\delta^{18}\text{O}_w$ en ‰), reconstruida del $\delta^{18}\text{O}$ (‰) y del Sr/Ca (mmol/mol) del coral de Isla Clarión, se muestra la tendencia con la señal filtrada (filtro de paso bajo a 10 años) (b) Comparación entre el $\delta^{18}\text{O}_w$ (‰) reconstruido y la salinidad (Behringer *et al.*, 1998). Las bandas sombreadas corresponden a los años Niño.

Al contrastar la $\delta^{18}\text{O}_w$ reconstruida con la salinidad de la región de El Cardonal, se puede diferenciar un comportamiento estacional en fase en ambas series, con valores más positivos en la $\delta^{18}\text{O}_w$, consistente con el incremento de la salinidad local ($r = 0.201$; $\alpha = 0.05$) (Fig. 4.10b). Sin embargo, aunque es posible un efecto de escalas al contrastar la magnitud, en general se pueden apreciar diferencias importantes en la amplitud de ambas señales particularmente durante los eventos de El Niño. Por ejemplo, durante El Niño de 1982-83, con un efecto extendido a 1983-84, muestra el ingreso de agua de menor salinidad a la región, pero la $\delta^{18}\text{O}_w$ es más positiva lo que sugiere un probable efecto local como consecuencia de la evaporación (Fig. 4.10b). En contraste, durante el periodo de 1991 a 1993, cuando un incremento marcado en la salinidad está acompañado de valores isotópicamente más ligeros (o más negativos) de la $\delta^{18}\text{O}_w$, se infiere el ingreso de aguas con mayor salinidad bajo condiciones de mayor precipitación ($\delta^{18}\text{O}_w$ más negativa).

Si bien el control de la salinidad sobre la $\delta^{18}\text{O}_w$ reconstruida es indudable (*e.g.*, Carriquiry *et al.*, 1994; Fairbanks *et al.*, 1997; Kilbourne *et al.*, 2004), para explicar su comportamiento en la región de El Cardonal se requeriría de la advección de agua menos salina en presencia de alta evaporación, como el periodo de 1982 – 1984, o la inclusión de agua de mayor salinidad coincidente con una alta precipitación, como el periodo de 1991-1993 (Fig. 4.10b). Aunque la salinidad superficial es controlada parcialmente por el balance hidrológico (balance entre evaporación – precipitación) (*e.g.*, Delcroix *et al.*, 1996), parece evidente que la advección de agua con diferentes salinidades puede afectar de manera significativa esta relación. En la región de El

Cardonal esto puede ser particularmente importante ya que la circulación superficial en la Boca del Golfo de California es producto de una transición estacional compleja entre las aguas de baja salinidad de la Corriente de California (CC), aguas de mayor salinidad de la Corriente Superficial Ecuatorial (ASE) y las aguas salinas del Golfo de California (AGC), aunada a la variabilidad interanual asociada a El Niño que produce anomalías positivas de temperatura y una reducción en la salinidad (*e.g.* Collins *et al.*, 1997; Castro *et al.*, 2000). En resumen, los resultados indican que la $\delta^{18}\text{O}_w$ en la región de la Boca del Golfo de California es controlada principalmente por la salinidad, mientras que durante los periodos de máxima actividad de los eventos ENOS, la asincronía entre la $\delta^{18}\text{O}_w$ y la salinidad sugiere que la intervención de procesos como los cambios en el balance hidrológico local (evaporación – precipitación) parece jugar un papel significativo en el control de la $\delta^{18}\text{O}_w$.

La $\delta^{18}\text{O}_w$ reconstruida del coral de Isla San Benedicto muestra una clara variación a largo plazo que sugiere cambios importantes en el balance hidrológico de una escala interanual a interdecadal sobreimpuesta a la variabilidad estacional. Una de las características más sobresalientes del comportamiento de la $\delta^{18}\text{O}_w$ de San Benedicto es la tendencia hacia valores más positivos en el intervalo de ~1894 a 1900, un incremento hacia valores más negativos entre 1900 y 1910 y un salto abrupto hacia valores más negativos desde 1968 hasta finales del registro (Fig. 4.11a). En contraste con los resultados de El Cardonal, la $\delta^{18}\text{O}_w$ de San Benedicto exhibió una mejor relación con la salinidad local (Fig. 4.11b). Las dos series están significativamente correlacionadas ($r = 0.372$, $\alpha < 0.05$) durante el periodo de comparación (1980 a 1998),

aún cuando en algunos años existen diferencias en magnitud, particularmente durante los periodos de 1988 – 1989 y durante 1996 – 1997, donde un incremento en la salinidad no es correspondido en amplitud por el $\delta^{18}\text{O}_w$ (Fig. 4.11b).

El registro de la $\delta^{18}\text{O}_w$ reconstruida del coral de Isla Clarión, que comprende el intervalo de 1943 a 1998, muestra cambios muy marcados de la $\delta^{18}\text{O}_w$ en intervalos cortos de tiempo (Fig. 4.12a). En la primera mitad del registro, la señal de la $\delta^{18}\text{O}_w$ muestra una variación cíclica entre valores isotópicamente más positivos al inicio, un cambio abrupto a valores más negativos centrados en 1953, seguido de un incremento de la $\delta^{18}\text{O}_w$ hasta un máximo centrado en 1967. La segunda mitad del registro, posterior a 1967 y hasta 1998, se caracteriza por una marcada tendencia hacia valores negativos que denotan un cambio en las condiciones regionales hacia un escenario de menor salinidad en la región (Fig. 4.12a). De manera análoga al coral del Isla San Benedicto, la $\delta^{18}\text{O}_w$ reconstruida de Isla Clarión muestra buena relación con la salinidad (Fig. 4.12b), no obstante, la correlación entre ambas señales es menor, aunque significativa ($r = 0.304$, $\alpha = 0.05$) a la calculada para el caso de San Benedicto. En el coral de Isla Clarión, esta relación es parcialmente afectada por las diferencias en amplitud que presenta la $\delta^{18}\text{O}_w$ con la salinidad en algunos intervalos de tiempo. Especialmente durante los periodos de El Niño de 1982 – 1983 donde la $\delta^{18}\text{O}_w$ del coral muestra valores más positivos que no corresponden a la disminución de la salinidad, mientras que durante el intervalo de 1986 a 1987 y de 1993 a 1994, ocurre lo contrario; valores más altos de salinidad coinciden con una $\delta^{18}\text{O}_w$ isotópicamente más negativa de los esperados por la relación con la salinidad (Fig. 4.12b).

Es posible que gran parte de las diferencias observadas de la relación entre la salinidad y la $\delta^{18}\text{O}_w$ en algunos periodos de nuestros registros, pudiera ser afectada por los cambios en el balance hidrológico local, como ha sido observado en otras regiones tropicales (*e.g.*, Linsley *et al.*, 2004; Stephens *et al.*, 2004). No obstante, una evaluación más adecuada de la $\delta^{18}\text{O}_w$ reconstruida de los corales como trazadores de la salinidad oceánica superficial, tiene que considerar los datos disponibles de salinidad usados en la comparación. Por ejemplo, recientemente se ha demostrado que la salinidad generada por modelos de análisis oceánico (*e.g.* Behringer *et al.*, 1998), como la utilizada en este estudio, difiere significativamente de la salinidad medida directamente y estas diferencias pueden ser fundamentales al momento de interpretar los registros de la $\delta^{18}\text{O}_w$ obtenida de los corales (Kilbourne *et al.*, 2004). Sin embargo, estas diferencias parecen tener un efecto más importante a nivel estacional, y en algunos casos a nivel interanual, por lo que no invalidan que las tendencias mostradas en nuestros registros de la $\delta^{18}\text{O}_w$, que indican condiciones de menor salinidad en los últimos años.

Después de notar el comportamiento a largo plazo en la señal de la $\delta^{18}\text{O}_w$ reconstruida de los corales estudiados, resulta evidente que presentan una variabilidad a escala interdecadal con un alto grado de similitud entre ellos. La comparación de la variación de baja frecuencia en el $\delta^{18}\text{O}_w$ de Isla Clarión con el de Isla San Benedicto (Fig. 4.11a) y El Cardonal (Fig. 4.10a), para el mismo segmento de los registros, nos sugiere que esta tendencia es parte de un patrón coherente de variabilidad en el balance hidrológico del Pacífico transicional mexicano (Fig. 4.13a). Sin embargo, este patrón de oscilaciones de baja frecuencia de la $\delta^{18}\text{O}_w$ no parece estar relacionado con el

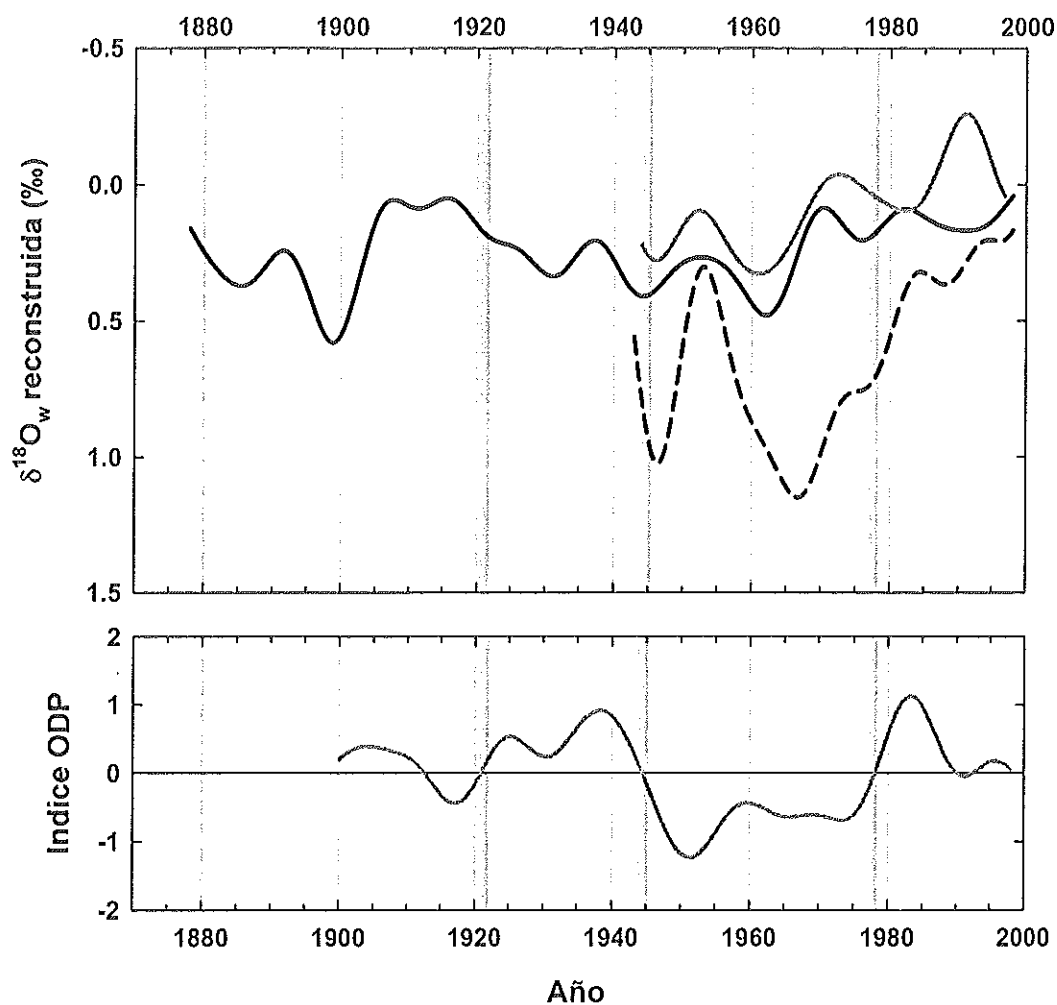


Figura 4.13. (a) Comparación entre la variabilidad de baja frecuencia (filtro de paso bajo a 10 años) del $\delta^{18}\text{O}_w$ (‰) reconstruida de los corales de El Cardonal, B.C.S, Isla San Benedicto e Isla Clarión; (b) Índice instrumental filtrado (10 años) de la Oscilación Decadal del Pacífico (Índice ODP) (Mantua *et al.*, 1997). Las bandas verticales grises indica los cambios de régimen climático de la ODP instrumental (cambio de polaridad).

forzamiento interdecadal del Pacífico norte (Fig. 4.13b), o al menos no muestra un patrón sincrónico con las anomalías de baja frecuencia en temperatura instrumental de la Oscilación Decadal del Pacífico (Mantua *et al.*, 1997).

El factor principal que controla el balance hidrológico regional, y que consecuentemente regula gran parte los patrones de precipitación en el Pacífico oriental tropical a través del sistema de monsoon de Norteamérica (SMNA), es la variabilidad estacional en la en la posición meridional de la ZCIT (Waliser y Gautier, 1994; Magaña *et al.*, 1999; Waliser, 2002). Con el incremento de la TOS durante los eventos de El Niño, la anomalía de temperatura en el Pacífico oriental produce una estructura térmica meridional más simétrica respecto al ecuador, resultando en un desplazamiento de la ZCIT de 2 a 3° latitud hacia el sur de su posición promedio como respuesta al calentamiento anormal del Pacífico ecuatorial (Waliser y Somerville, 1994; Yu y Wallace, 2000). Una comparación para el siglo veinte entre la posición (de junio a septiembre) de la ZCIT en la región y la $\delta^{18}\text{O}$ reconstruida del periodo septiembre – noviembre del coral de Isla San Benedicto se muestra en la Fig. 4.14a. La correlación móvil entre ambas series indica una relación negativa la mayor parte del registro, con excepción del intervalo entre 1938 a 1948 en la que es positiva o neutra y un segmento de la serie entre 1965 a 1980 donde es negativa y significativa (Fig. 4.14b).

Se ha demostrado que las anomalías positivas en la posición de la ZCIT están estrechamente ligadas con una elevada precipitación monsonica de la región sur – central de México (Magaña *et al.*, 1999; Waliser, 2002; Hu y Feng, 2002). De acuerdo a lo esperado, la relación negativa entre ambas series revela que en la mayor parte del

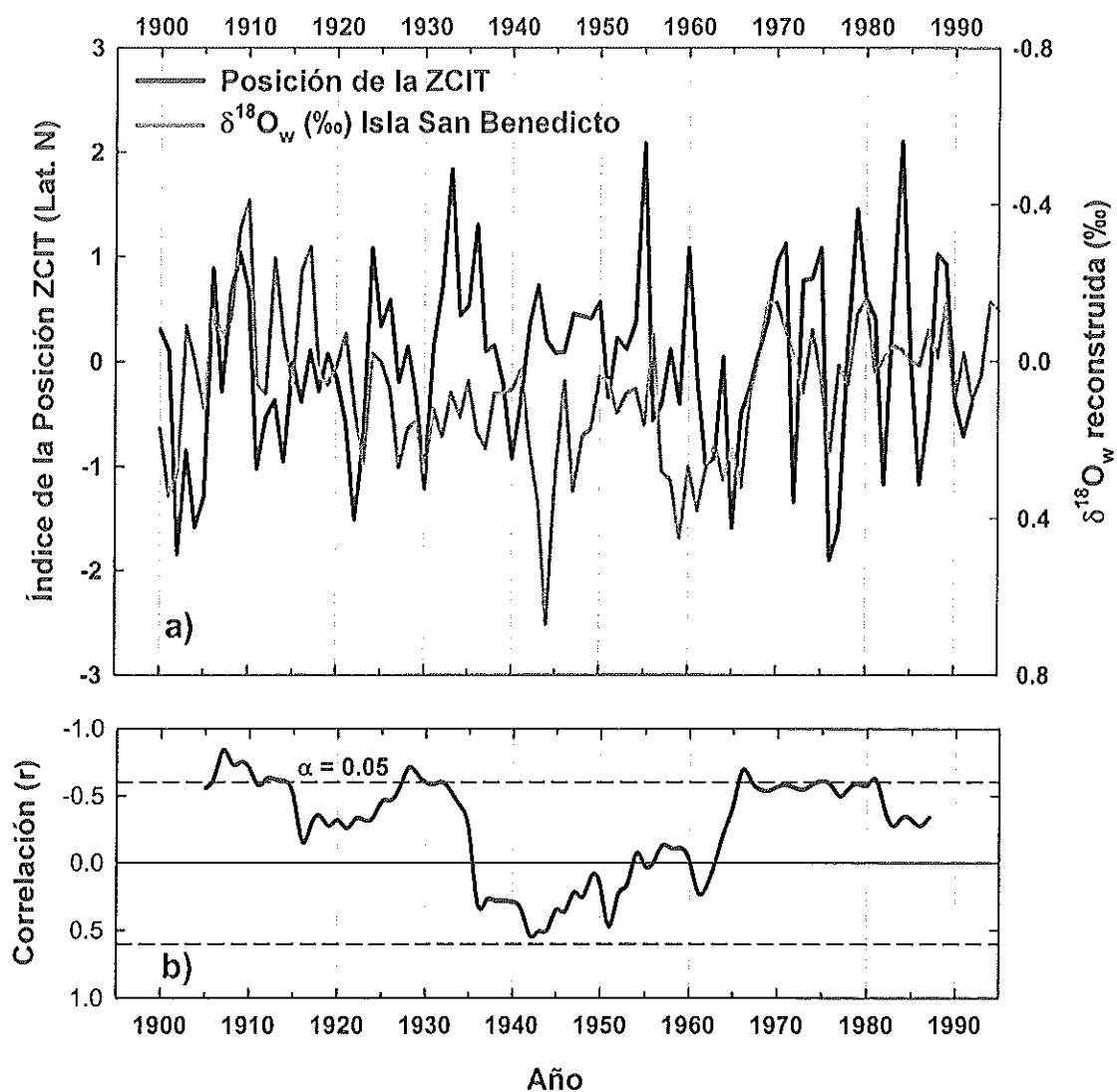


Figura 4.14. (a) Comparación entre el $\delta^{18}\text{O}_w$ (‰) para de invierno y el Índice de la posición de la ZCIT (jul-sep) (desviación respecto al promedio de 12° N, en el sector de los 82° - 122° W; Hu y Feng, 2002). (b) Correlación móvil (ventana de 11 años) entre ambos registros. Las líneas discontinuas indican el nivel de significancia al 95% para la correlación.

periodo de comparación, un desplazamiento al norte de la ZCIT es acompañado con valores más negativos en la $\delta^{18}\text{O}_w$ reconstruida del coral de San Benedicto, lo que indica una mayor precipitación en la región del PTM. Independientemente de lo significativo en la correlación entre la $\delta^{18}\text{O}_w$ reconstruida y la posición de la ZCIT, un aspecto relevante de estos resultados es la evidencia de que la sincronización entre la posición de la ZCIT y el balance hidrológico es variable en una escala interdecadal y que esta variabilidad a largo plazo es consistente con la intensidad de los eventos ENSO (Fig. 4.15). Se ha demostrado que los eventos ENOS, que definen la variabilidad climática a una escala interanual, también presentan un componente importante en una escala decadal (Trenberth y Hoar, 1997; Zhang *et al.*, 1997). Adicionalmente, el componente de baja frecuencia en la intensidad de ENOS parece modular el patrón de teleconexiones meridionales a una escala decadal – interdecadal y consecuentemente los cambios en la circulación atmosférica y los patrones de precipitación en América del Norte (Ropelewski y Halpert, 1986; Gershunov y Barnett, 1998; Cole y Cook, 1998). La variabilidad de baja frecuencia en la intensidad de los eventos ENOS puede ser visualizada en términos del componente oceánico mediante la desviación estándar móvil de la anomalía de temperatura de la región Niño 3.4 (Fig. 4.15a) y de su componente atmosférico con el Índice de Oscilación Austral (SOI) (Fig. 4.15b). Estas figuras indican que la intensidad de los eventos ENOS fue mayor en el intervalo de principios del registro (~1880) hasta aproximadamente 1920 y otro periodo de 1970 hasta finales de la década de 1980, con un periodo de ENOS menos intenso entre ellos. Una comparación visual entre la señal interdecadal de la $\delta^{18}\text{O}_w$ reconstruida con el SOI, muestra por un

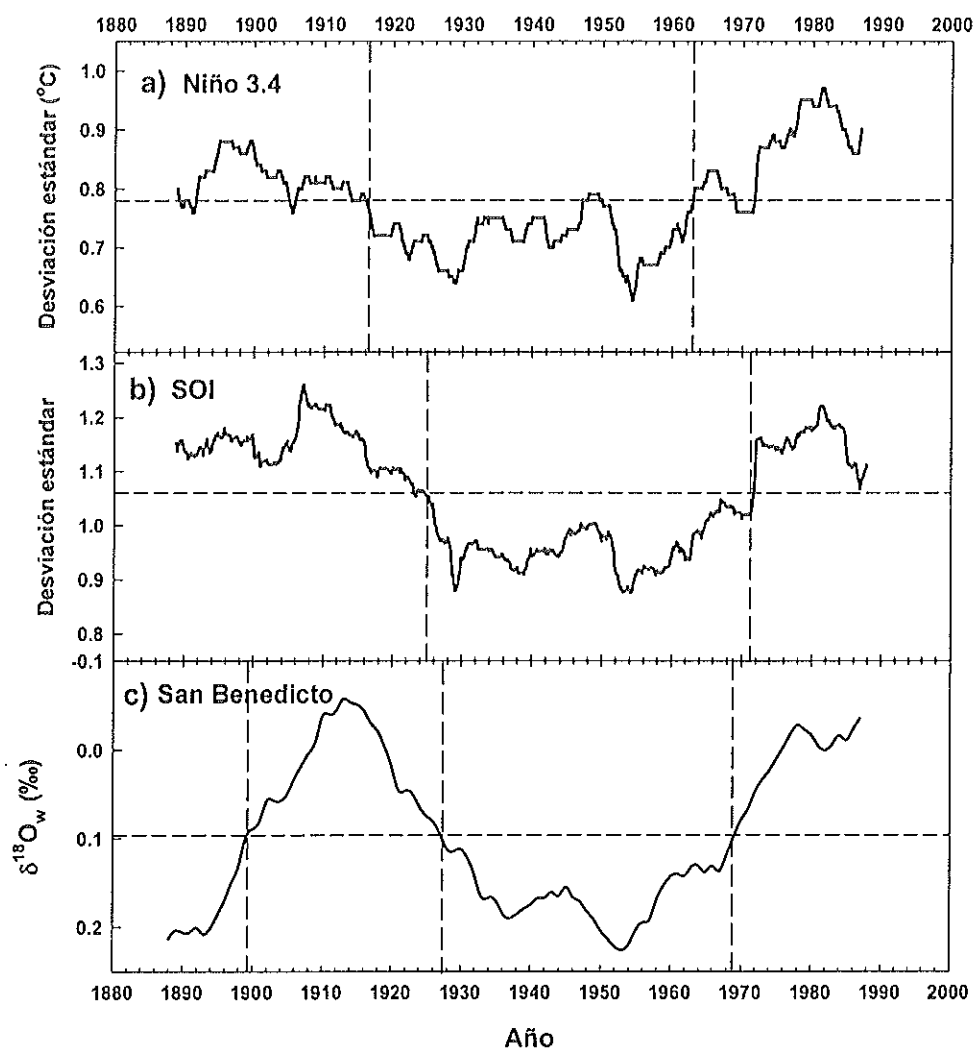


Figura. 4.15. (a) variación de la desviación estándar móvil (ventana de 21 años) para la anomalía de temperatura de la región Niño 3.4; (b) igual que (a) pero para el Índice de Oscilación Austral (SOI); (c) Media móvil (ventana de 21 años) para la $\delta^{18}O_w$ reconstruida del coral de San Benedicto. Las líneas discontinuas horizontales indican el promedio para todo el periodo.

lado que esta relación varía con el tiempo y su variación esta cercanamente en fase con la magnitud de los eventos ENOS, pero la sincronización se reduce durante los periodos de transición (Fig. 4.15c). Otra característica sobresaliente de esta comparación es que los periodos de mayor intensidad en los eventos ENOS son concurrentes con una $\delta^{18}\text{O}_w$ más negativa, mientras que durante los intervalos de menor intensidad de ENOS el $\delta^{18}\text{O}_w$ los valores son más positivos y menores al promedio de la serie. Esto indica que durante los periodos de alta actividad de ENOS la precipitación en la región transicional del Pacífico mexicano es mayor al promedio (*e.g.* de 1906 a 1930 y de 1966 hasta finales del registro). En contraste, los periodos donde la actividad de ENOS es baja (*e.g.*, 1930 a 1965) la precipitación regional se reduce por abajo del promedio.

La variabilidad interdecadal en el régimen de precipitaciones en los diferentes periodos implica cambios a gran escala en los patrones de circulación atmosférica en la región de Norteamérica. Esto ha sido demostrado para los intervalos de baja y alta actividad de ENOS en la región de influencia del SMNA. La relación entre la precipitación de verano y las anomalías de temperatura de la región Niño 3.4, así como la correlación entre la precipitación de invierno y de verano publicadas por Hu y Feng (2002), al menos para el siglo veinte, son virtualmente idénticas al comportamiento a largo plazo de la $\delta^{18}\text{O}_w$ reconstruida en este trabajo (Fig. 4.15c). Como consecuencia de la limitada longitud de los registros instrumentales, el estudio de las fluctuaciones de baja frecuencia ha sido considerado como “el área gris de la variabilidad climática” (Karl, 1988), no obstante, estudios recientes han mostrado que la variabilidad interdecadal en la intensidad en las anomalías de temperatura producidas por ENOS es

capaz de provocar un efecto climático en regiones ecuatoriales, similar a los encontrados en este trabajo. Los cambios interdecadales en el acoplamiento de la temperatura oceánica del Pacífico y el sistema de monsoones de verano del sureste Asiático han sido demostrados, tanto instrumentalmente (*e.g.*, Kumar *et al.*, 1999; Torrence y Webster, 1999), como mediante trazadores en corales (Charles *et al.*, 2003). También, la modificación en la relación de la temperatura en la región Niño 3 y la precipitación al norte de Brasil, que implica cambios a largo plazo de la posición de la ZCIT en el Pacífico y el Atlántico ecuatorial, muestra esencialmente el mismo patrón de variabilidad (Chiang *et al.*, 2000). La concordancia en los datos instrumentales y paleoclimáticos sugieren que la variabilidad climática asociada con la intensidad de la actividad de ENOS a una escala interdecadal es parte de un patrón consistente del océano ecuatorial. No obstante, establecer la robustez de esta relación requiere de una mayor replicación a largo plazo mediante el empleo de trazadores paleoclimáticos, como los corales.

Señal isotópica del $\delta^{13}C$ en el coral

Para investigar el comportamiento a largo plazo del $\delta^{13}C$, seleccionamos la anomalía de la señal del $\delta^{13}C$ en coral de Isla San Benedicto. No se cuenta con registros suficientemente largos de precipitación, cobertura de nubes o radiación solar para contrastar la señal del $\delta^{13}C$ en los corales estudiados. Sin embargo, como una aproximación a los cambios en la nubosidad, se empleó el registro de la $\delta^{18}O_w$ reconstruida del coral, ya que esta mostró una relación coherente con la posición de la

ZCIT y consecuentemente con el balance hidrológico (evaporación – precipitación) en esta región. La comparación de las señales de baja frecuencia de la anomalía del $\delta^{13}\text{C}$ y de la $\delta^{18}\text{O}_w$ reconstruida se muestra en la Figura 4.16. Existen varias características que pueden ser derivadas de esta comparación; la correlación entre el $\delta^{18}\text{O}_w$ y el $\delta^{13}\text{C}$, aunque modesta ($r = 0.28$, $\alpha = 0.05$) fue positiva, lo que implica que durante los periodos de mayor precipitación y nubosidad ($\delta^{18}\text{O}_w$ más negativa), la anomalía del $\delta^{13}\text{C}$ es más negativa también. Este resultado es consistente con las observaciones de que una reducción de la luz disponible para la fotosíntesis de las zooxantelas, ya sea por el ciclo estacional o por la profundidad, produce un $\delta^{13}\text{C}$ más negativo en el esqueleto de coral (McConnaughey, 1989; Carriquiry *et al.*, 1994; Grottoli, 2002). Otra característica relevante de esta comparación es que la relación entre ambas señales cambia en diferentes periodos de tiempo. Por ejemplo, la relación entre la $\delta^{18}\text{O}_w$ y la anomalía del $\delta^{13}\text{C}$ parece es mas cercana entre el final del registro hasta antes de 1900 y de ~1930 a 1960 (Fig. 4.16). Estos periodos coinciden con intervalos donde la $\delta^{18}\text{O}_w$ es mas positiva (menor precipitación) y la actividad de los eventos ENSO es más baja (Fig. 15). Las causas de los cambios en la relación con el tiempo no son claras, pero sugiere que los cambios en la amplitud de los eventos ENSO, que produce cambios en la temperatura, pudieran afectar también la señal del $\delta^{13}\text{C}$ coralino.

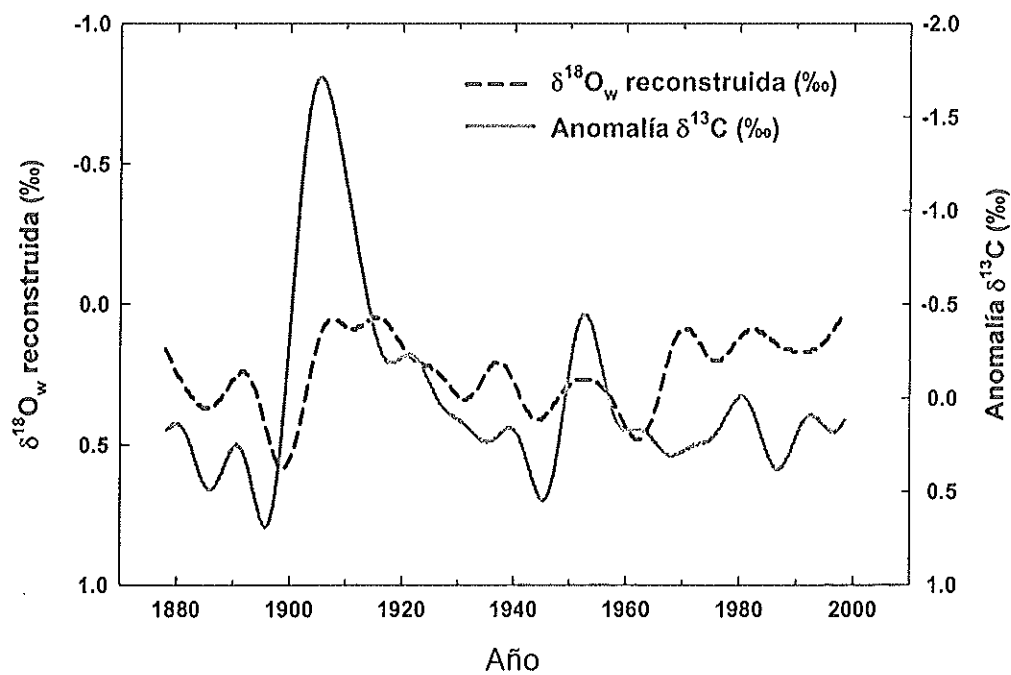


Figura 4.16. Comparación entre las señales de baja frecuencia (filtro de paso bajo a 10 años) de la $\delta^{18}\text{O}_w$ (‰) reconstruida y la anomalía del $\delta^{13}\text{C}$ (‰) para el coral *Porites* sp. de Isla San Benedicto.

IV.5. Conclusiones

- Se demostró que la razón Sr/Ca de los corales estudiados indica que el Pacífico transicional mexicano varía a escala interanual, consistente con los forzamientos de ENOS, pero con una mayor intensidad en la boca del Golfo de California y una señal amortiguada en la parte oceánica de esta región.
- En toda esta región, el paleotermómetro Sr/Ca de los corales responde de manera coherente con la oscilación decadal – interdecadal de la ODP, particularmente durante el siglo veinte. Sin embargo, ambas señales son diacrónicas durante los periodos de cambio de fase o transición de la ODP, lo que sugiere una respuesta no lineal de la región con el forzamiento térmico del Pacífico norte, durante esos periodos.
- A una escala secular, la temperatura reconstruida del Sr/Ca en San Benedicto se correlaciona positivamente con la señal ecuatorial de la región de El Niño 3.4 y a la temperatura atmosférica del Hemisferio Norte. La conexión dinámica entre las señales implica una respuesta a largo plazo a los cambios en la circulación de gran escala de las celdas de Walker, así como también al forzamiento térmico hemisférico.
- La señal de la $\delta^{18}\text{O}_w$, reconstruida del $\delta^{18}\text{O}$ y Sr/Ca coralino, indica que esta responde con una correlación significativa a los cambios de salinidad. Independientemente de la baja correlación $\delta^{18}\text{O}_w$ – Salinidad en algunos años, el comportamiento a largo plazo de la $\delta^{18}\text{O}_w$ indica una tendencia hacia

condiciones menos salinas en el Pacífico Transicional Mexicano en los últimos años.

- En Isla San Benedicto, la $\delta^{18}\text{O}_w$ reconstruida de invierno varía negativamente con la posición de la ZCIT de verano. La correlación negativa entre ambas señales implica que el desplazamiento al norte de la ZCIT (máx. 14°N) produce un incremento en la precipitación para esta región (19°N).
- La variabilidad multidecadal de la $\delta^{18}\text{O}_w$ reconstruida de San Benedicto muestra un comportamiento cíclico consistente con los cambios a largo plazo en la intensidad de los eventos ENOS. Valores de la $\delta^{18}\text{O}_w$ isotópicamente más negativos, que indican periodos de mayor precipitación, ocurren desde el inicio de registro hasta 1906, y de 1932 a 1967, y coinciden con intervalos de menor intensidad de ENOS. En contraste, durante los periodos de 1906 a 1932 y de 1967 hasta finales del registro, el $\delta^{18}\text{O}_w$ sugiere una precipitación mayor al promedio y son consecuentes con periodos de ENOS intensos.
- Las anomalías del $\delta^{13}\text{C}$ fueron comparadas con la $\delta^{18}\text{O}_w$ reconstruida, esta última como una aproximación a la nubosidad. Ambas señales mostraron una relación positiva, que implica que una $\delta^{18}\text{O}_w$ más negativa (mayor precipitación o nubosidad) es concurrente con un $\delta^{13}\text{C}$ más negativo, lo que coincide con las observaciones. No obstante, la relación entre ambas señales parece ser más cercana en periodos de baja actividad de los eventos ENOS.

V. Literatura citada

- Adkins J.F., Boyle E.A., Curry W.B. y Lutringer A. 2003. Stable isotopes in deep-sea corals and new mechanisms for "vital effects". *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**,1129-1143.
- Alibert C. y 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.
- Allan R.J. 2000. ENSO and climate variability in the past 150 years. En: Diaz H.F. y Markgraf V. (Eds) *El Niño and the Southern Oscillation. Multiscale Variability and Global and Regional Impacts*. Cambridge Univ. Press. pp. 3-56.
- Allison N. 1996. Comparative determinations of trace and minor elements in coral aragonite by ion microprobe analysis, with preliminary results from Phuket, southern Thailand. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**,3457-3470.
- Allison N. 1996. Geochemical anomalies in coral skeletons and their possible implications for paleoenvironmental analyses. *Marine Chemistry* **55**,367-379.
- Allison, N., Finch, A.A., Sutton, S.R. y Newville, M. 2001. Strontium heterogeneity and speciation in coral aragonite: Implications for the strontium paleothermometer. *Geochimical et Cosmochimical Acta* **65**,2669-2676.

- Allison, N. y Finch, A.A. 2004. High-resolution Sr/Ca records in modern *Porites lobata* corals: Effects of skeletal extension rate and architecture. *Geochemistry Geophysics Geosystems*. 5,Q05001, doi:10.1029/2004GC000696.
- Amiel A.J., Friedman G.M. y Miller D.S. 1973. Distribution and nature of incorporation of trace elements in modern aragonitic corals. *Sedimentology* 20,47-64.
- Arias-Esquivel V.A. 2000. Calibración de los geotermómetros coralinos de Sr/Ca y Mg/Ca en dos localidades del Pacífico Mexicano. Tesis de Maestría en Oceanografía Costera, Universidad Autónoma de Baja California, Ensenada, B.C. 149 pp.
- Badán-Dangón A. 1998. Coastal circulation from the Galapagos to the Gulf of California. Cap. 11. En: A.R., Robinson y K.H., Brink (Eds) *The Sea*. Vol 11. Wiley & Sons, New York, 315-343.
- Barber R.T. y Chavez F.P. 1983. Biological consequences of El Niño. *Science* 222,1203-1210.
- Baumgartner T.R. y Christensen Jr. N. 1985. Coupling of the Gulf of California to large-scale interannual climatic variability. *Journal of Marine Research*, 43, 825-848.
- Beck J. W., Edwards R. L., Ito E., Taylor F. W., Recy J., Rougerier F., Joannot P. y Henin C. 1992. Sea surface temperature from coral skeletal strontium/calcium ratios. *Science* 257,644-647.

- Behringer D. W., Ji M. y Leetmaa A. 1998. An Improved coupled model for ENSO prediction and implications for ocean initialization. Part I: The ocean data assimilation system. *Monthly Weather Review* **126**,1013-1021.
- Biondi F., Gershunov A. y Cayan D.R. 2001. North Pacific decadal climate variability since 1661. *Journal of Climate* **14**,5-10.
- Boiseau M., Ghil M. y Juillet-Leclerc A. 1999. Climatic trends and interdecadal variability from South-Central Pacific coral records. *Geophysical Research Letters* **26**,2881-2884.
- Brenner I.B. y Zander A.T. 2000. Axially and radially viewed inductively coupled plasmas – a critical review. *Spectrochimica Acta Part B* **55**,1195-1240.
- Brocker W.S. y Peng T.H. 1982. *Tracers in the Sea*. Lamont-Doherty Geological Observatory Press. 690 pp.
- Cane M.A., Clement A.C., Kaplan A., Kushnir Y., Pozdnyakov D., Seagar R., Zebiak S.E. y Murtugudde R. 1997. Twentieth – century sea surface temperature trends. *Science* **275**,957-960.
- Carriquiry J.D, Risk M.J. y 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. 1994. Fraccionamiento del ^{18}O en la aragonita coralina de *Porites lobata*: Implicaciones en los estudios de paleotemperatura oceánica. *Ciencias Marinas* **20**,585-606.
- Carriquiry J.D, M.J. Risk y H.P. Schwarcz. 1994. Stable isotope geochemistry of corals from Costa Rica as proxy indicator of the El Niño/Southern Oscillation (ENSO). *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**,335-351.
- Carriquiry J.D., Charles C., Moore M., Volf D. y Villaescusa J.A. 1999. Geochemical Tracers in coral growth bands record ENSO activity in the Mexican Pacific. *EOS Transactions*, suppl. 80 (46): F593.
- Carriquiry JD, Villaescusa JA, and Charles CD. 2001. Kelvin wave/ENSO activity in the Eastern Tropical North Pacific recorded in coral growth bands. First ARTS (Ancient Records in Tropical Systems) Open Science Meeting. 4-7 Nov. 2001. Noumea, New Caledonia.
- Castro R., Mascarenhas A.S., Durazo R. y Collins C.A. 2000. Variación estacional de temperatura y salinidad en la entrada del Golfo de California, México. *Ciencias Marinas* **26**,561-583.
- Cayan D.R., Miller A.J., Barnett T.P., Graham N.E., Ritchie J.N. y Oberhuber J.M. 1995. Seasonal – interannual fluctuations in surface temperature over the Pacific: effects of monthly winds and heat fluxes. *Natural Climate Variability on Decadal – to – Century Time Scales*, National Academic Press, Washington,

DC, pp. 133-150.

Charles C.D., Hunter D.E. y Fairbanks R.G. 1997. Interaction between the ENSO and the Asian monsoon in a coral record of tropical climate. *Science* **277**, 925-928.

Charles C.D., Cobb K., Moore M.D. y Fairbanks R.G. 2003. Monsoon – tropical ocean interaction in a network of coral spanning the 20th century. *Marine Geology* **201**,207-222.

Chavez F.P., Ryan J., Lluch-Cota S.E. y Ñiquen M. 2003. From anchovies to sardines and back: Multidecadal change in the Pacific Ocean. *Science* **299**,217-221.

Chelton D.B., Schlax M.G., Lyman J.M. y Jonson G.C. 2003. Equatorially trapped Rossby waves in the presence of meridionally sheared baroclinic flow in the Pacific Ocean. *Progress in Oceanography* **56**,323-380.

Chiang J.C.H., Kushnir Y. y Zebiak S.E. 2000. Intedecadal changes in eastern Pacific ITZC variability and its influence on the Atlantic ITZC. *Geophysical Research Letters* **27**,3687-3690.

Cohen A.L., Layne G.D. y 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. y Shimizu N. 2002. The effect of algal symbionts on the accuracy of Sr/Ca paleotemperatures from coral. *Science* **296**,331-333.

- Cole J.E. y R.G. Fairbanks. 1990. The Southern Oscillation recorded in the ^{18}O of corals from Tarawa Atoll. *Paleoceanography* **5**,669-683.
- Cole J.E., G.T. Shen y R.G. Fairbanks. 1993. Recent variability in the Southern Oscillation: Isotopic results from a Tarawa Atoll coral. *Science* **260**,1790-1793.
- Cole J.E. y Cook E.R. 1998. The changing relationship between ENSO variability and moisture balance in the continental United States. *Geophysical Research Letters* **25**,4529-4532.
- Cole J.E., Rind D., Webb R.S., Jouzel y Healy R. 1999. Climatic controls on interannual variability of precipitation $\delta^{18}\text{O}$: Simulated influence of temperature, precipitation amount, and vapor source region. *Journal of Geophysical Research* **104**,14223-14235.
- Cole J.E. 2003. Holocene coral records: windows on tropical climate variability. En: Mackay A, Battarbee R, Birks J. y Oldfield F. (Eds.). *Global Change in the Holocene*. Arnold Pub. London, U.K. pp.168-192.
- Collins C.A., Garfield N., Mascarenhas A.S., Sperman M.G. y Rago T.A. 1997. Ocean currents across the entrance to the Gulf of California. *Journal of Geophysical Research* **102**,20927-20936.
- Conde C., Ferrer R.M., Araujo R., Gay C., Magaña V., Pérez J.L. Morales T. y Orozco S. 1999. El Niño y la agricultura. En: V.O. Magaña, (Ed) *Los Impactos del Niño en México*. SG-SEP, Mexico, 69-101.

- Correge T., Delcroix T., Récy J., Beck W., Cabioch G. y 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. y Hyde W.T. 1999. Validation of coral temperature calibrations. *Paleoceanography* **14**,605-615.
- da Silva A., Young A.C. y Levitus S. 1994. Atlas of Surface Marine Data 1994, Volume 1: Algorithms and Procedures. NOAA Atlas NESDIS 6, U.S. Department of Commerce, Washington, D.C.
- D'Arrigo R., Villalba R. y Wiles G. 2001. Tree – ring estimates of Pacific decadal climate variability. *Climate Dynamics* **18**,219-224.
- Delaygue G., Jouzel J. y Dutay J.-C. 2000. Oxygen 18 – salinity relationship simulated by an oceanic general circulation model. *Earth and Planetary Science Letters* **178**,113-123.
- Delcroix T., Henin C., Porte V. y Arkin P. 1996. Precipitation and sea surface salinity in the tropical Pacific Ocean. *Deep-Sea Research I* **43**,1123-1141.
- Deser C. y Blackmon M.L. 1995. On the relationship between tropical and North Pacific sea surface temperatura. *Journal of Climate* **8**,1677-1680.

- de Villiers S., Shen G.T. y Nelson B.K. 1994. The Sr/Ca-temperature relationship in coralline aragonite: influence of variability in $(\text{Sr/Ca})_{\text{seawater}}$ and skeletal growth parameters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**,197-208.
- de Villiers S., Nelson B. K. y Chivas A. R. 1995. Biological control on coral Sr/Ca and $\delta^{18}\text{O}$ reconstructions of sea surface temperatures. *Science* **269**,1247-1249.
- de Villiers S. 1999. Seawater strontium and Sr/Ca variability in the Atlantic and Pacific ocean. *Earth and Planetary Science Letters* **171**,623-634.
- de Villiers S., Greaves M. y Elderfield H. 2002. An intensity ratio calibration method for the accurate determination of Mg/Ca and Sr/Ca of marine carbonates by ICP-AES. *Geochemistry Geophysics Geosystems* **3**, doi:10.1029/ 2001GC000169
- Dodge R.E. y Vaisnys J.R.1980. Skeletal growth chronologies of recent and fossil corals. En: D. C. Rhoads y R. A. Lutz (Eds) *Skeletal Growth of Aquatic Organisms*, pp. 493-517. Plenum Press.
- Druffel E. R. M.1997. Geochemistry of corals: Proxies of past ocean chemistry, ocean circulation and climate. *Proceedings of the National Academy of Science USA* **94**, 8354-8361.
- Dunbar R. B. y 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. W. y Glynn P. W. 1994. Eastern Pacific sea

surface temperature since 1600 AD. The $\delta^{18}\text{O}$ record of climate variability in Galapagos corals. *Paleoceanography* **9**,291-315.

Enfield D.B. y Allen J.S. 1980. On the structure and dynamics of monthly mean sea level anomalies along the Pacific coast of North and South America. *Journal of Physical Oceanography* **10**,557-578.

Epstein S., Buchsbaum R., Lowenstam H.A. y Urey H.A.. 1953. Revised carbonate – water isotopic temperature scale. *Bulletin of the Geological Society of America* **64**,1315-1326.

Evans M.N., Fairbanks R.G. y Rubenstone J.L. 1999. The thermal paleoceanographic signal of El Niño reconstructed from a Kiritimati Island coral. *Journal of Geophysical Research* **104**,13409-13421.

Evans M.N., Kaplan A. y Cane M.A. 2000. Intercomparison of coral oxygen isotope data and historical SST: Potential for coral-based SST field reconstructions. *Paleoceanography* **15**,551-563.

Evans M.N., Kaplan A., Cane M.A. y Villalba R. 2001. Globality and Optimality in Climate Field Reconstructions from Proxy Data. En: Markgraf, V. (Ed). *Interhemispheric Climate Linkages*. Cambridge University Press, New York. pp. 53-72.

- Francis R.C. y Hare S.R. 1994. Decadal – scale regime shifts in the large marine ecosystems of the North –east Pacific: a case for historical science. *Fisheries Oceanography* **3**,279-291.
- Francis R.C., Hare S.R., Hollowed A.B. y Wooster W.S. 1998. Effects of interdecadal climate variability on the oceanic ecosystems of the NE Pacific. *Fisheries Oceanography* **7**,1-21.
- Gagan M.K., Chivas A.R. e Isdale P.J. 1994. High–resolution isotopic records from corals using ocean temperature and mass-spawning chronometers *Earth and Planetary Science Letters* **121**,549-558.
- Gagan M.K., Chivas A.R. e Isdale P.J. 1996. Timing coral-based climatic histories using ^{13}C enrichments driven by synchronized spawning. *Geology* **24**,1009-1012.
- Gagan M.K., Ayliffe L.K., Hopley D., Cali J.E., Mortimer G.E., Chapell J., McCulloch M.T. y 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. y Schrag D.P. 2000. New view of tropical paleoclimate from corals. *Quaternary Science Reviews* **19**,45-64.
- Gedalof Z. y Smith D.J. 2001. Interdecadal climate variability and regime-scale shifts in Pacific North America. *Geophysical Research Letters* **28**,1515-1518.

- Gedalof Z., Mantua N.J. y Peterson D.L. 2002. A multi – century perspective of variability in the Pacific Decadal Oscillation: new insight from tree rings and corals. *Geophysical Research Letters* **29**, doi 10.1029/2002GL015824
- Gershunov A. y Barnett T.P. 1998. Intedecadal modulation of ENSO teleconnections *Bulletin of the American Meteorological Society* **79**,2715-2725.
- Glantz M.H. 2001. *Once Burned, Twice Shy?. Lessons Learned from the 1997-98 El Niño*. The United Nations University Press. 294 pp.
- Goddard L. y Philander S.G. 2000. The energetics of El Niño and La Niña. *Journal of Climate* **13**,1496-1516.
- Goreau T. J. 1977. Seasonal variations of trace metals and stable isotopes in coral skeleton: physiological and environmental controls. *Third International Coral Reef Symposium*, 425-430.
- Graham N.E. 1994. Decadal – scale climate variability in the tropical and North Pacific during the 1970s and 1980s: observations and model results. *Climate Dynamics* **10**,135-162.
- Green D.R.H., Cooper M.J., German C.R. y Wilson P.A. 2003. Optimization of an inductively coupled plasma-optical emission spectrometry method for the rapid determination of high-precision Mg/Ca and Sr/Ca in foraminiferal calcite. *Geochemistry Geophysics Geosystems* **4**, 8404, doi: 10.1029/2002GC000488.

- Higgins R.W., Mo K.C. y Yao Y. 1998. Interannual variability of the U.S. summer precipitation regime with emphasis on the southwestern monsoon. *Journal of Climate* **11**,2582-2606.
- Houghton J.T., Meira Filho L.G., Griggs D.J. y Maskell K. 1997. Introducción a los modelos climáticos simples utilizados en el segundo informe de evaluación del IPCC. WMO 60 pp.
- Hu Q. y Feng S. 2002. Interannual rainfall variations in the North America summer monsoon region: 1900-98. *Journal of Climate* **15**,1189-1202.
- Jin F.-F. 1997. A theory of interdecadal climate variability of the North Pacific ocean – atmosphere systems. *Journal of Climate* **10**,1821-1835.
- Jones P.D., New M., Parker D.E., Martin S. y Rigor J.G. 1999. Surface air temperatures and its changes over the past 150 years. *Reviews of Geophysics* **37**,173-199.
- Jones P.D. y Mann M.E. 2004. Climate over past millennia. *Reviews of Geophysics* **42**, RG2002 doi:10.1029/2003RG000143.
- Karl T.R. 1988. Multi – year fluctuations of temperature and precipitation: the grey area of climate change. *Climate Change* **12**,179-197.
- Kessler W.S. 1990. Observations of long Rossby waves in the northern tropical Pacific. *Journal of Geophysical Research* **95**,5183-5218.

- Kilbourne K.H., Quinn T.M., Taylor F.W., Delcroix T. y Gouriou Y. 2004. El Niño – Southern Oscillation – related salinity variations recorded in the skeletal geochemistry of a *Porites* coral from Espiritu Santo, Vanuatu. *Paleoceanography* **19**, PA4002, doi: 10.1029/2004PA001033.
- Kinsman D.J.J. y Holland H.D. 1969. The co-precipitation of cations with CaCO_3 - IV. The co-precipitation of Sr^{2+} with aragonite between 16 °C and 96 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **33**,1-17.
- Kuhnert H., Patzold J., Kerl W., Willis J., Hamster M. y Douthit C.B. 1999. High precision determination of Sr/Ca and Mg/Ca elemental ratios in massive coral skeletons. *Finnigan MAT, Application Flash Report*, No. E6, 4 pp.
- Kumar K.K., Rajagopalan B. y Cane M.A. 1999. On the weakening relationship between the Indian monsoon and ENSO. *Science* **284**,2156-2159.
- Latif M. y Barnett T.P. 1994. Causes of decadal climate variability over the North Pacific and North America. *Science* **266**,634-637.
- Latif M., Kleeman R. y Eckert C. 1997. Greenhouse warming, decadal variability, or El Niño? An attempt to understand the anomalous 1990s. *Journal of Climate* **10**,2221-2239.

- Lea D.W. y Martin P.A. 1996. A rapid mass spectrometric method for the simultaneous analysis of barium, cadmium and strontium in foraminifera shells. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**,3143-3149.
- Le Cornec F. y Correge T. 1997. Determination of uranium to calcium and strontium to calcium ratios in corals by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **12**,969-973.
- Lee M.E. y Chelton D. 1998. Inferred oceanic Kelvin/Rossby wave influence on North America west coast precipitation. NOAA Technical Memorandum, NWS WR-253, April 1998. http://www.nwrfc.noaa.gov/nwrfc/papers/Tech_Memo_Nwswr-253/tech_memo_NWSWR-253.html.
- Levitus S. and T.P. Boyer. 1994. World Ocean Atlas 1994 Volume 4: Temperature. NOAA Atlas NESDIS 4. U.S. D. of Comm., Washington, D.C. 117 pp.
- Levitus S., R. Burgett and T.P. Boyer. 1994. World Ocean Atlas 1994 Volume 3: Salinity. NOAA Atlas NESDIS 3. U.S. D. of Comm., Washington, D.C. 99 pp.
- Linn L. J., Delaney M. L. y Druffel E. R. M. 1990. Trace metals in contemporary and seventeenth-century Galapagos coral: Records of seasonal and annual variations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **54**,387-394.
- Linsley B.K., Dunbar R.B., Wellington G.M. y Mucciarone D.A. 1994. A coral-based reconstruction of intertropical convergence zone over Central America since

1707. *Journal of Geophysical Research* **99**,9977-9994.

Linsley B.K., Messier R.G. y Dunbar R.B. 1999. Assessing between colony oxygen isotope variability in the coral *Porites lobata* at Clipperton Atoll. *Coral Reefs* **17**,13-27.

Linsley B.K., Wellington G.M. y Schrag D.P. 2000. Decadal sea surface temperature variability in the subtropical South Pacific from 1726 to 1997 A.D. *Science* **290**,1145-1108.

Linsley B.K., Ren L., Dunbar R.B. y Howe S.S. 2000. El Niño Southern Oscillation (ENSO) and decadal – scale climate variability at 10° N in the eastern Pacific from 1893 to 1994: A coral – based reconstruction from Clipperton Atoll. *Paleoceanography* **15**,322-335.

Linsley B.K., Wellington G.M., Schrag D.P., Ren L., Salinger M.J. y Tudhope A.W. 2004. Geochemical evidence from corals for changes in the amplitude and spatial pattern of South Pacific interdecadal climate variability over the last 300 years. *Climate Dynamics* **22**,1-11.

Lluch-Cota D., Lluch-Belda D., Lluch-Cota S., López-Martínez J., Névares-Martínez M., Ponce-Díaz G., Salinas-Zavala G., Vega-Velázquez A. Lara-Lara J.R., Hammann G. y Morales J. 1999. Las pesquerías y El Niño. En: V.O. Magaña, (Ed) *Los Impactos del Niño en México*. SG-SEP, Mexico, pp. 137-178.

- Lluch-Cota D.B., Wooster W.S. y Hare S.R. 2001. Sea surface temperature variability in coastal areas of the Northeastern Pacific related to the El Niño-Southern Oscillation and the Pacific Decadal Oscillation. *Geophysical Research Letters* **28**,2029-2032.
- Lluch-Cota D.B., Wooster W.S. Hare S.R., Lluch-Belda D. y Parés-Sierra A. 2003. Principal modes and related frequencies of sea surface temperature variability in the Pacific coast of North America. *Journal of Oceanography* **59**, 477-488.
- Magaña V., Amador J.A. y Medina S. 1999. The midsummer drought over Mexico and Central America. *Journal of Climate* **12**,1577-1588.
- Magaña V. 2000. Interannual climate variability in the Mexico, Central America, and Caribbean regions. *Clivar Exchanges* **5**,19-20.
- Mann M.E. 2002. The value of multiple proxies. *Science* **297**,1481-1482.
- Mann M.E. y Park J. 1993. Spatial correlations of interdecadal variations in global surface temperatures. *Geophysical Research Letters* **20**,1055-1058.
- Mann M.E., Park J. y Bradley R.S. 1995. Global interdecadal and century-scale climate oscillations during the past five centuries. *Nature* **378**,266-270.
- Mann M.E. y Lees J.M. 1996. Robust estimation of background noise and signal detection in climatic time series. *Climatic Change* **33**, 409-445.

- Mann M.E. y Jones P.D. 2003. Global surface temperatures over the last two millennia. *Geophysical Research Letters* **30**(15), 1820, doi:10.1029/2003GL017814
- Mann M.E. y Jones P.D. 2004. Climate over the past millennia. *Reviews of Geophysics* **42**, 2003RG000143.
- Marshall, J.F. y 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. *Geophysical Research Letters* **28**,3453-3456.
- Marshall, J.F. y McCulloch, M.T. 2002. An assessment of the Sr/Ca ratio in shallow water hermatypic corals as a proxy for sea surface temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**,3263-3280.
- Mantua N.J., Hare S.R., Zhang Y., Wallace J.M. y Francis R.C. 1997. A Pacific decadal climate oscillation with impacts on salmon production. *Bulletin of the American Meteorological Society* **78**,1069-1079.
- McConnaughey T. 1989. ^{13}C and ^{18}O isotopic disequilibrium in biological carbonates: I. Patterns. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **53**, 151-162.
- McConnaughey T.A. 2003. Sub-equilibrium oxygen-18 and carbon-13 levels in biological carbonates: carbonate and kinetic models. *Coral Reefs* **22**,316-327.
- McCrea J.M. 1950. On the isotopic chemistry of carbonates and paleotemperature scale. *Journal of Chemical Physics* **18**,849-857.

- McCulloch M.T., Gagan M.K., Mortimer G.E., Chivas A.R. e Isdale P.J. 1994. A high – resolution Sr/Ca and $\delta^{18}\text{O}$ coral record from the Great Barrier Reef, Australia, and the 1982 -1983 El Niño. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**,2747-2754.
- McCulloch M.T., Tudhope A.W., Esat T.M., Mortimer G.E., Chapell J. Pillans B., Chivas A.R. y Omura A. 1999. Coral record of ecuatorial sea-surface temperatures during the penultimate deglaciation at Huon peninsula. *Science* **283**,202-204.
- McGowan J.A., Cayan D.R. y Dorman L.M. 1998. Climate – Ocean variability and ecosystem response in the Northeastern Pacific. *Science* **281**,210-217.
- Meibom A., Stage M., Wooden J., Constantz B.R., Dunbar R.B., Owen A. Grumet N., Bacon C.R. y Chamberlain C.P. 2003. Monthly Strontium/Calcium oscillation in symbiotic coral aragonite: Biological effects limiting the precision of the paleotemperature proxy. *Geophysical Research Letters* **30**(7),1418 doi:10.1029/2002GL016864.
- Miller A. J., Cayan D. R., Barnett T. P. Graham, N. E. y Oberhuber, J. M. 1994. The 1976-77 climate shift of the Pacific Ocean. *Oceanography* **7**,21-26.
- Miller A.J. y Schneider N. 2000. Interdecadal climate regime dynamics in the North Pacific Ocean: theories, observations and ecosystem impacts. *Progress in Oceanography* **47**,355-379.

- Min G. R., Edwards R. L., Taylor R. W., Recy J., Gallup C. D. y Beck J. W. 1995. Annual cycles of U/Ca in coral skeletons and U/Ca thermometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**,2025-2042.
- Minobe S. 1997. A 50-70 year oscillation over North Pacific and North America. *Geophysical Research Letters* **24**,683-686.
- Minobe S. 1999. Resonance in bidecadal and pentadecadal climate oscillation over the North Pacific: Role in climate regime shift. *Geophysical Research Letters* **26**,855-858.
- Mitsuguchi T., Matsumoto E., Abe O., Uchida T. e Isdale P. J., 1996. Mg/Ca thermometry in coral skeletons. *Science* **274**, 961-963.
- Mitsuguchi T., Matsumoto, E., Abe, O., Uchida, T. e Isdale, P.J. 1997. Magnesium/Calcium ratios of coral skeletons as a paleothermometer. *Proc. 8th Int. Coral Reef Sym.*, **2**:1701-1706.
- Mitsuguchi T., Uchida T., Matsumoto E., Isdale P.J. y Kawana T. 2001. Variations in Mg/Ca, Na/Ca, and Sr/Ca ratios of corals skeletons with chemical treatments: Implications for carbonate chemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65**, 2865-2874.

- Mitsuguchi T., Matsumoto E. y 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. y Bender M.L. 1990. Partition coefficients in calcite; examination of factors influencing the validity of experimental results and their application to natural systems. *Chemical Geology* 82,265-277.
- Neelin D., Battisti D.S., Hirst A.C., Jin F.-F., Wakata Y., Yamagata T. y Zebiak 1998. ENSO Theory. *Journal of Geophysical Research* 103,14261-14290.
- Oomori T., Kaneshima K., Nakamura Y. y Kitano Y. 1982. Seasonal variations of minor elements in coral skeletons. *Galaxea* 1,77-86.
- Ortlieb L. 2000. The documented historical record of El Niño events in Peru: An update of the Quinn record (Sixteenth through Nineteenth centuries. En: Diaz H.F. y Markgraf V. (Eds) *El Niño and the Southern Oscillation. Multiscale Variability and Global and Regional Impacts*. Cambridge Univ. Press. pp. 207-295.
- Paillard D., Labeyrie L. y Yiou P. 1996. Macintosh program performs time-series analysis. *Eos Transactions AGU* 77,379.
- Parés-Sierra A. y O'Brien, J.J. 1989. The seasonal and interannual variability of the California current system: a numerical model. *Journal of Geophysical Research*, 94,3159-3180.

- Philander S.G. 1990. *El Niño, La Niña and the Southern Oscillation*. Academic Press. 293 pp.
- Philander S.G. y Fedorov A. 2003. Is El Niño sporadic or cyclic? *Annual Reviews in Earth and Planetary Science* **31**,579-594.
- Quinn T. M., Taylor F. W. y Crowley T. J. 1993. A 173 year stable isotope record from a tropica South Pacific coral. *Quaternary Science Review* **12**,407-418.
- Quinn T. M., Taylor F. W., Crowley T. J. y 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.
- Quinn T.M. y Sampson D.E. 2002. A multiproxy approach to reconstructing sea surface conditions using coral skeleton geochemistry. *Paleoceanography* **17**(4) 1062, doi:10.1029/2000PA000528.
- Ren L., Linsley B.K., Wellington G.M., Schrag D.P. y Hoegh – Guldberg O. 2002. Deconvolving the $\delta^{18}\text{O}$ seawater component from subseasonal coral $\delta^{18}\text{O}$ and Sr/Ca at Rarotonga in the southwestern subtropical Pacific for the period 1726-1997. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**,1609-1621.
- Reynolds R.W. y Smith T.M. 1994. Improved global sea surface temperature analyses using optimal interpolation. *Journal of Climate* **7**,929-948.

- Reynolds R.W., Rayner N.A., Smith T.M., Stokes D.C. y Wang W. 2002. An improved *in situ* satellite SST analysis for climate. *Journal of Climate* **15**,1609-1625.
- Rholing E.J. y Bigg G.R. 1998. Palosalinity and $\delta^{18}\text{O}$: A critical assessment. *Journal of Geophysical Research* **103**,1307-1318.
- Roden G.I. 1971. Aspects of the transition zone in the northeastern Pacific. *Journal of Geophysical Research*, **76**,3462-3475.
- Rollion-Bard C., Blamart D., Cuif J.-P. y Juillet-Leclerc A. 2003. Microanalysis of C and O isotopes of azooxanthellate and zooxanthellate coral by ion microprobe. *Coral Reefs* **22**,405-415.
- Ropelewski C.F. y Halpert M.S. 1986. North America precipitations and temperature patterns associated with the El Niño/Southern Oscillation (ENSO). *Monthly Weather Review* **114**,2352-2362.
- Roshental Y., Field M.P. y Sherrell R.M. 1999. Precise determination of element/calcium ratios in calcareous samples using sector field inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical Chemistry* **71**,3248-3253.
- Salinger M.J., Renwick J.A. y Mullan A.B. 2001. Interdecadal Pacific oscillation and South Pacific climate. *International Journal of Climatology* **21**,1705-1721.
- Schmidt, G.A. 1999. Error analysis of paleosalinity calculations. *Paleoceanography* **14**,422-429.

- 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. y Linsley B.K. 2002. Corals, chemistry, and climate. *Science* 296,277-278.
- Shen G.T. y Boyle E.A. 1988. Determination of lead, cadmium and other trace metals in annually banded corals. *Chemical Geology* 67,47-62.
- Shen G.T. 1993. Reconstruction of El Niño history from reef corals. *Bulletin de l'Institut Français d'Etudes Andines* 22,125-158.
- Shen C.-C., Lee T., Chen C.-Y., Wang C.-H., Dai C.-F. y Li L.-A. 1996. The calibration of D[Sr/Ca] versus sea surface temperature relationship for *Porites* corals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60,3849-3858.
- Sinclair, D.J., Kinsley L.P.J. y McCulloch, M.T. 1998. High resolution analysis of trace elements in corals by laser ablation ICP-MS. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62,1889-1901.
- Slutz, R.J., Lubker S.J., Hiscox J.D., Woodruff S.D., Jenne R.L., Steurer P.M. y 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. y Houck J.E. 1979. Strontium-calcium thermometry in coral skeletons. *Science* 204,404-407.

- Smith T.M. y Reynolds R.W. 2004. Improved extended reconstruction of SST (1854-1997). *Journal of Climate* **17**,2466-2477.
- Spero H.J., Bijma J., Lea D.W. y Beemis B.E. 1997. Effect of seawater carbonate concentration on foraminiferal carbon and oxygen isotopes. *Nature* **390**,497-500.
- Sun M., Chiu C.-H., Shen C.-C. y Lee T. 1999. Sr thermometer for *Porites* corals: Little need to measure Ca? *Geochemical Journal* **33**,351-354.
- Sun Y. y Sun M. 2003. Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry: an efficient tool for precise determination of Mg/Ca and Sr/Ca in biocarbonates. *Applied Spectroscopy* **57**,711-714.
- Susuki A., Gagan M.K., Fabricius K., Isdale P.J., Yukino I. y Kawahata H. 2003. Skeletal isotope microprofiles of growth perturbations in *Porites* corals during the 1997-1998 mass bleaching event. *Coral Reefs* **22**,357-369.
- Swart P. K. 1983. Carbon and oxygen isotope fractionation in scleractinian corals: A review. *Earth-Science Reviews* **19**,51-80.
- Timmermann A. 2001. Changes of ENSO stability due to greenhouse warming. *Geophysical Research Letters* **28**,2061-2064.
- Torrence C. y Webster P.J. 1999. Interdecadal changes in the ENSO – monsoon system. *Journal of Climate* **12**,2679-2690.

- Toure Y.M., Rajagopalan B., Kushnir Y., Barlow M. y White W.B. 2001. Patterns of coherent decadal and interdecadal climate signals in the Pacific basin during the 20th century. *Geophysical Research Letters* **28**,2069-2072.
- Transviña A., Lluch-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, Mexico, 69-101.
- Trenberth K.E. 1990. Recent observed interdecadal climate changes in the northern hemisphere. *Bulletin of the American Meteorological Society* **71**,988-993.
- Trenberth K.E. 1997. The definition of El Niño. *Bulletin of the American Meteorological Society* **78**,2771-2777.
- Trenberth K.E. y Hurrell J.W. 1994. Decadal atmosphere – ocean variations in the Pacific. *Climate Dynamics* **9**,303-319.
- Trenberth K.E. y Hoar T.J. 1996. The 1990-1995 El Niño – Southern Oscillation Event: longest on record. *Geophysical Research Letters* **23**,57-60.
- Trenberth K.E. y Hoar T.J. 1997. El Niño and climate change. *Geophysical Research Letters* **24**,3057-3060.
- Trenberth K.E. 1997. The definition of El Niño. *Bulletin of the American Meteorological Society* **78**,2771-2777.

- Trenberth K.E. 2001. Indices of the El Niño evolution. *Journal of Climate* **14**,1697-1701.
- Tudhope A.W., Chilcott C.P., McCulloch M.T., Cook E.R., Chapell J., Ellam R.M., Lea D.W., Lough J.M. y Shimmield G.B. 2001. Variability in the El Niño – Southern Oscillation through a glacial – interglacial cycle. *Science* **291**,1511-1517.
- Urban F.E., Cole J.E., Overpeck J.T. 2000. Influence of mean climate change on climate variability from a 155-years tropical Pacific coral records. *Nature* **407**,989-993.
- Vazquez J., Perry K. y Kilpatrick K. 1998. NOAA/NASA AVHRR Ocean Pathfinder Sea Surface Temperature Data Set. User's Reference Manual Version 4.0. *JPL Publication D-14070*.
- Venrick E.L., McGowan J.A., Cayan D.R. y Hayward T.L. 1987. Climate and chlorophyll a: Long – term trends in the central North Pacific Ocean. *Science* **238**,70-72.
- Villaescusa J.A. y Carriquiry J.D. 2004. Calibración de los paleotermómetros de Sr/Ca y Mg/Ca en el coral *Porites* sp. de Isla San Benedicto, Archipiélago de las Islas Revillagigedo, México. *Ciencias Marinas* (en prensa).
- Waliser D.E. y Gautier C. 1993. A satellite – derived climatology of the ITZC. *Journal of Climate* **6**,2162-2174.

- Waliser D.E. y Somerville R.C. 1994. Preferred latitudes of the Intertropical Convergence Zone. *Journal of Atmospheric Sciences* **51**,1619-1639.
- Waliser D.E. 2002. Tropical Meteorology: Intertropical Convergence Zones (ITCZ). En: J. Holton, J. Pyle, J. Curry (Eds.). *Encyclopedia of Atmospheric Sciences*. Academic Press.
- Wara M.W., Anderson L.D., Schellenberg S.A., Franks R., Ravelo A.C. y Delaney M.L. 2003. Application of a radially viewed inductively coupled plasma optical emission spectrophotometer to simultaneous measurement of Mg/Ca, Sr/Ca, and Mn/Ca ratios in marine biogenic carbonates. *Geochemistry Geophysics Geosystems* **4** 8406, doi:10.1029/2003GC000525
- Watanabe T., Winter A. y Oba T. 2001a. Seasonal changes in sea surface temperature and salinity during the little ice age in the Caribbean Sea deduced from Mg/Ca and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ in corals. *Marine Geology* **173**,21-35.
- Watanabe T., Minigawa M., Oba T. y Winter A. 2001b. Pretreatment of coral aragonite for Mg and Sr analysis: Implication for coral thermometers. *Geochemical Journal* **35**,265-269.
- Weber J.N. 1973. Incorporation of strontium into reef coral skeletal carbonate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **37**,2173-2190.
- Weber J.N. y Woodhead P.M. J. 1972. Temperature dependence of oxygen-18

- Xie P. y Arkin P.A. 1997. Global precipitation: a 17 year monthly analysis based on gauge observations, satellite estimates, and numerical model outputs. *Bulletin of the American Meteorological Society* **78**,2539-2558.
- Yu B. y Wallace J.M. 2000. The principal mode of interannual variability of the North American Monsoon System. *Journal of Climate* **13**,2794-2800.
- Zhang Y., Wallace J.M. y Battisti D.S. 1997. ENSO-like interdecadal variability: 1900-93. *Journal of Climate* **10**,1004-1020.

