



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIAS DEL MAR Y LIMNOLOGÍA

**ANÁLISIS DE INDICADORES GEOQUÍMICOS EN
FORAMINÍFEROS PLANCTÓNICOS PARA RECONSTRUIR
TEMPERATURAS A ESCALA GLACIAL-INTERGLACIAL EN EL
GOLFO DE MÉXICO.**

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA:

LIC. EN C. T. ASTRID JOCELYN MORA RIVERA

TUTORA PRINCIPAL:

**DRA. ELSA ARELLANO TORRES
FACULTAD DE CIENCIAS, UNAM**

COMITÉ TUTOR:

**DR. JUAN JOSÉ KASPER ZUBILLAGA
INSTITUTO DE CIENCIAS DEL MAR Y LIMNOLOGÍA, UNAM**

**DR. YOHAN ALEXANDER CORREA METRIO
CENTRO DE GEOCIENCIAS, UNAM**

**DR. JUAN PABLO BERNAL URUCHURTU
CENTRO DE GEOCIENCIAS, UNAM**

**DR. CARLOS ORTEGA OBREGÓN
CENTRO DE GEOCIENCIAS, UNAM**

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX., SEPTIEMBRE, 2022



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



**ANÁLISIS DE INDICADORES GEOQUÍMICOS EN
FORAMINÍFEROS PLANCTÓNICOS PARA RECONSTRUIR
TEMPERATURAS A ESCALA GLACIAL-INTERGLACIAL EN EL
GOLFO DE MÉXICO.**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE:
MAESTRA EN CIENCIAS**

PRESENTA:

LIC. EN C. T. ASTRID JOCELYN MORA RIVERA

TUTORA PRINCIPAL:

**DRA. ELSA ARELLANO TORRES
FACULTAD DE CIENCIAS, UNAM**

COMITÉ TUTOR:

**DR. JUAN JOSÉ KASPER ZUBILLAGA
INSTITUTO DE CIENCIAS DEL MAR Y LIMNOLOGÍA, UNAM**

**DR. YOHAN ALEXANDER CORREA METRIO
CENTRO DE GEOCIENCIAS, UNAM**

**DR. JUAN PABLO BERNAL URUCHURTU
CENTRO DE GEOCIENCIAS, UNAM**

**DR. CARLOS ORTEGA OBREGÓN
CENTRO DE GEOCIENCIAS, UNAM**

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX., SEPTIEMBRE, 2022

Agradecimientos académicos

Agradezco infinitamente a la Universidad Nacional Autónoma de México por ser mi hogar desde hace más de diez años, al Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología por brindarme la oportunidad de realizar mis estudios de posgrado y desarrollar este trabajo de investigación.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por brindarme la beca de maestría durante el periodo 2020-2022.

Al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) proyecto IN118220 titulado “Variabilidad climática natural del Cuaternario tardío a partir de reconstrucciones de temperatura y salinidad superficial en el golfo de México”.

Quiero agradecer a mi tutora Elsa Arellano por apoyarme durante este proyecto y darme la oportunidad de trabajar con usted, gracias por abrirme las puertas de su casa y adaptar un espacio y realizar el trabajo en el microscopio y de laboratorio. Gracias por siempre estar al pendiente de cualquier duda que surgiera y por ser un ejemplo a seguir.

A todos los miembros de mi comité tutorial, Dr. Juan Pablo Bernal gracias por su tiempo, por darnos la oportunidad y las facilidades de trabajar en su laboratorio durante la pandemia, por su ayuda en la obtención de los datos de ablación y comentarios en mejora de este trabajo. Al Dr. Alex Correa por su tiempo y disposición para revisar los datos, por apoyarme con el código para reducir la variabilidad en los datos y por sus valiosos comentarios. Al Dr. Juan Kasper por brindarnos su tiempo en varias ocasiones para aclarar dudas, sugerir ideas y guiarnos por el camino más conveniente. Por último, y no menos importante al Dr. Carlos Ortega por apoyarme y enseñarme el montaje de las muestras, la programación de los disparos en los foras, la obtención de los datos y

explicarme algunas generalidades del equipo para desarrollar el apartado de la discusión.

También quiero agradecer a todos mis profesores del posgrado que siempre dieron la mejor cara y se adaptaron a la modalidad virtual, haciendo su mayor esfuerzo para poder comprender los temas.

De igual manera, quiero agradecer a la Dra. Marina por permitirnos realizar análisis de SEM-EDS en su laboratorio, en el Centro de Geociencias, al hacerse un espacio y pacientemente en analizar las muestras. Al Laboratorio de Análisis de Isótopos Estables, en Yucatán en especial a Korynthia por hacer posible los análisis isotópicos y a Laura que nos permitió realizar imágenes en la microscopía electrónica de barrido en el Instituto de Ciencias del Mar y Limnología.

A mis papás

Por su apoyo incondicional

Sin ellos nada de esto sería posible

ÍNDICE

| | |
|--|-----------|
| RESUMEN | 8 |
| CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN..... | 9 |
| 1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA | 12 |
| 1.2 JUSTIFICACIÓN ACADÉMICA | 15 |
| 1.3 HIPÓTESIS..... | 16 |
| 1.4 OBJETIVOS..... | 17 |
| 1.4.1 Objetivos generales..... | 17 |
| 1.4.2 Objetivos particulares | 17 |
| CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO..... | 18 |
| 2.1 ANÁLISIS ISOTÓPICOS DE OXÍGENO | 18 |
| 2.2 ANÁLISIS DE MG/CA | 20 |
| 2.3 DIAGÉNESIS TEMPRANA | 22 |
| 2.4 BIOESTRATIGRAFÍA | 26 |
| 2.5 DINÁMICA E IMPORTANCIA GLOBAL DURANTE CICLOS GLACIALES..... | 28 |
| CAPÍTULO 3: ÁREA DE ESTUDIO | 32 |
| 3.1 CLIMA | 33 |
| 3.2 OCEANOGRAFÍA | 35 |
| 3.3 PROVINCIAS FISIOGRÁFICAS..... | 37 |
| 3.4 SEDIMENTOS | 39 |
| CAPÍTULO 4: MATERIALES Y MÉTODOS..... | 42 |
| 4.1 NÚCLEO SEDIMENTARIO MARINO | 42 |
| 4.2 CRONOLOGÍA Y MODELO DE EDAD..... | 43 |
| 4.3 ANÁLISIS ISOTÓPICOS DE OXÍGENO | 44 |
| 4.4 ANÁLISIS ELEMENTALES EN TESTAS DE GLOBIGERINOIDES RUBER (W)..... | 45 |
| 4.5 MG/CA COMO INDICADOR DE PALEOTEMPERATURA | 46 |
| 4.6 RAZONES ELEMENTALES PARA DETERMINAR DIAGÉNESIS TEMPRANA | 47 |
| 4.7 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB) EN TESTAS..... | 47 |
| 4.8 CORRELACIONES ESTADÍSTICAS | 48 |
| CAPÍTULO 5: RESULTADOS | 49 |
| 5.1 SEDIMENTOS DEL NÚCLEO EN-32-18PC..... | 49 |
| 5.2 BIOESTRATIGRAFÍA | 50 |
| 5.3 CRONOLOGÍA..... | 51 |
| 5.4 ANÁLISIS DE ISOTOPIA ESTABLE DE OXÍGENO | 56 |

| | |
|---|-----------|
| 5.5 ANÁLISIS DE MG/CA | 57 |
| 5.6 RAZONES ELEMENTALES..... | 59 |
| 5.7 ANÁLISIS DE IMÁGENES CON MEB | 62 |
| CAPÍTULO 6: DISCUSIÓN..... | 64 |
| 6.1 SEDIMENTOS DEL NÚCLEO | 64 |
| 6.2 ANÁLISIS DE ISOTOPÍA ESTABLE DE OXÍGENO | 64 |
| 6.3 ANÁLISIS DE MG/CA | 67 |
| 6.4 RAZONES ELEMENTALES..... | 69 |
| 6.5 ANÁLISIS DE IMÁGENES CON MEB: ¿ALTERACIÓN DIAGENÉTICA? | 71 |
| 6.6 FACTORES DIAGENÉTICOS ASOCIADOS AL AMBIENTE DE DEPÓSITO | 79 |
| 6.7 RECONSTRUCCIÓN PALEOCEANOGRÁFICA..... | 82 |
| CAPÍTULO 7: CONCLUSIONES | 90 |
| CAPÍTULO 8: REFERENCIAS..... | 92 |

Resumen

En esta tesis se trabajó con el núcleo sedimentario marino EN-32-18PC, localizado al este del golfo de México. Empleando testas del foraminífero planctónico *Globigerinoides ruber* var. blanca, se analizaron en ellas el $\delta^{18}\text{O}$ y la proporción Mg/Ca con la finalidad de realizar una reconstrucción de paleo-temperatura. El objetivo de este trabajo consistió en identificar las variaciones geoquímicas del $\delta^{18}\text{O}$, Mg/Ca y las razones elementales Sr/Ca, Mn/Ca, Fe/Ca, Mn/Fe, así como de observar las testas de *G. ruber* con Microscopia Electronica de Barrido (MEB). Con todo lo anterior, se identificó el posible grado de alteración por procesos de diagénesis asociados al ambiente de depósito, y posteriormente establecimos el grado de aplicación de la paleo-termometría.

Para establecer la cronología del núcleo se realizó un estudio bioestratigráfico basado en reconocer las biozonas de foraminíferos planctónicos, la cual se refinó con la curva de $\delta^{18}\text{O}_{G. ruber}$. El material sedimentario se encuentra ubicado temporalmente entre el MIS9 y el MIS4. A continuación, se llevaron a cabo análisis de las razones elementales en el LA-ICP-MS y de isotopía estable de oxígeno en un IRMS. Tanto para el Mg/Ca como el $\delta^{18}\text{O}$, se obtuvieron valores anómalos $>6\text{mmol/mol}$ y $>2\text{‰}$, respectivamente. El Mn/Ca $>0.1\text{mmol/mol}$, Fe/Ca $>0.2\text{mmol/mol}$, lo cual indican que el protocolo de limpieza de las testas no fue eficiente y existen recubrimientos de óxidos de Mn, de Fe y de arcillas. El Sr/Ca indica que no hay evidencia de recristalización y con la MEB no reveló presencia de cristales euhédricos asociados a precipitados inorgánicos, pero se observó relleno y reducción de poros, patrones poligonales entre poros, engrosamiento de la pared y gran cantidad de material calcáreo "incrustado".

Se concluye que el grado de alteración es incipiente y solo presentan sobre-crecimiento, tal y como se evidencia por los análisis geoquímicos y la MEB. El intervalo temporal que abarca el final del MIS-6 y parte del MIS-5, fue el más alterado diagenéticamente. Tras establecer el grado de alteración de la señal paleoclimática, se reconstruyeron las paleo-temperaturas y mostraron una gran similitud respecto a otros núcleos de la región. El registro construido de paleo-temperaturas muestra un patrón coincidente con cambios en la insolación, y vinculado al ciclo de precesión, cuya periodicidad es la esperada a escala glacial-interglacial.

Capítulo 1

Introducción

La paleoceanografía estudia la historia de los océanos, pero su adecuada interpretación implica relacionar aspectos oceanográficos, climáticos, biológicos, químicos y geológicos (Meissner *et al.*, 2009). El océano tiene una gran capacidad calorífica, transporta energía y humedad por todo el planeta, almacena y libera gases de efecto invernadero. Todo lo anterior, le confiere un papel fundamental para determinar el clima del planeta (Meissner *et al.*, 2009). El océano contiene en sus fondos una gran diversidad de sedimentos marinos que son la principal fuente de información en paleoceanografía (Goldberg, 1963). Los sedimentos más frecuentemente estudiados son los de origen biogénico y terrígeno. Los primeros incluyen restos de organismos planctónicos y bentónicos; los segundos incluyen minerales y polvos transportados por viento, agua o derretimiento glaciar (Parkin y Shackleton, 1973; Calvert y Perderson, 2007).

Entre los componentes biogénicos se encuentran los microfósiles, como los foraminíferos planctónicos, que destacan por ser uno de los grupos más estudiados en paleoceanografía y paleoclimatología (Kucera, 2007). La mayoría de las especies planctónicas viven en los primeros 100 m de la columna de agua, pero al formar testas y cámaras constituidas en su mayoría por material calcáreo, se facilita su preservación en los sedimentos (Kucera, 2007). Los foraminíferos planctónicos responden rápidamente a los cambios en temperatura, alimentación y química del agua en que se encuentran, siendo muy útiles para evaluar el papel del océano superficial de los últimos miles de años (Imbrie y Kipp, 1971). Sus especies

son abundantes tanto en el espacio como en el tiempo, lo que permite su uso en estudios de escala interanual, como glacial-interglacial, o incluso mayores (Mortyn y Martínez Botí, 2007). Los foraminíferos planctónicos contribuyen sustancialmente al registro fósil de sedimentos marinos y poseen importancia paleoecológica, geoquímica y bioestratigráfica. La composición química, isotopía estable, y elementos traza presentes en las testas calcáreas, brindan información sobre el estado físico y geoquímico del ambiente (Schiebel y Hemleben, 2005). Empleando testas de foraminíferos planctónicos se puede obtener información sobre la temperatura, la salinidad, la productividad y la circulación oceánica, el ciclo de carbono, alcalinidad, pH y concentración de carbonatos [CO_3^{2-}], profundidad de disolución de la calcita, procesos sedimentarios y diagenéticos, entre muchos otros (BouDagher-Fadel, 2012).

En el océano, la Temperatura Superficial del Mar (TSM) es un parámetro de suma importancia dado que la capa superficial es la que regula el intercambio de calor y humedad hacia los continentes (Schmitz y McCartney, 2003). La superficie oceánica controla la formación de gradientes de presión y campos de viento, así como el origen y circulación de masas de agua, que eventualmente forman parte de la circulación termohalina. Conocer los cambios del océano superficial nos ayuda a entender cómo se regula el clima a nivel global (Mortyn y Martínez-Botí, 2007).

En paleoceanografía, las reconstrucciones de TSM en el golfo de México proporcionan información a escala glacial-interglacial al entender la dinámica temporal de la corriente de Lazo, su relación con la variabilidad de la descarga del río Mississippi y la evolución de la alberca caliente del hemisferio occidental (*Western Hemisphere Warm Pool*; Nürnberg *et al.*, 2008). La evolución de la alberca de agua cálida radica en comprender la migración de la Zona Intertropical de Convergencia (ZITC) y los ritmos climáticos de escala orbital y suborbital entre el océano Atlántico y el golfo de México (Hughes *et al.*, 2018). Sin embargo, es sabido que reconstruir cuantitativamente la paleotemperatura no es una tarea sencilla, siempre se requiere de verificación, calibración y comparación con otros registros y paleotermómetros regionales (Anand *et al.*, 2003; Barker *et al.*, 2005; Rosenthal *et al.*, 2004;

Dekens *et al.*, 2002). En todos los ambientes sedimentarios actúan procesos diagenéticos durante las fases de acumulación y enterramiento del material que compone los sedimentos; donde las plataformas carbonatadas, como la de Yucatán, en el golfo de México no son la excepción.

1.1 Planteamiento del problema

En paleoceanografía existen dos importantes paleoindicadores que ayudan a reconstruir las características del océano superficial: la isotopía estable de oxígeno ($\delta^{18}\text{O}$) y la razón elemental de Mg/Ca, los cuales son las herramientas geoquímicas, que serán referidas a continuación. Se describirá la importancia de reconstruir las condiciones oceanográficas a escala glacial-interglacial para una importante región oceánica del territorio nacional: el golfo de México. Finalmente, se discutirán los procesos que pueden alterar la veracidad de los paleoindicadores geoquímicos en testas de foraminíferos planctónicos (Bathurst, 1983; Regenberg *et al.* (2007): (1) procesos de disolución, y (2) de diagénesis temprana, definida como *alteraciones en la composición geoquímica por precipitación inorgánica en sedimentos carbonatados de mar profundo*.

Hablando de indicadores geoquímicos, uno de los mayormente usados en paleoceanografía, es la isotopía estable de oxígeno ($\delta^{18}\text{O}$). Uno de los primeros trabajos en establecer al $\delta^{18}\text{O}$ como un indicador paleoclimático de temperatura fue Emiliani (1955), quien utilizó foraminíferos y logró identificar 14 estadios basados en las variaciones isotópicas del $\delta^{18}\text{O}$ se denominan Estadios Isotópicos Marinos (MIS, por sus siglas en inglés). Años después Shackleton (1973) reportó que el $\delta^{18}\text{O}$ en las testas de foraminíferos planctónicos está controlado en función de la temperatura de calcificación y de la composición isotópica del agua de mar ($\delta^{18}\text{O}_w$) en que la calcita precipitó. Entre 1970 y 1980 se crearon dos grandes proyectos, CLIMAP (*Climate: Long Range Mapping and Prediction, 1970*) y SPECMAP (*SPECTral Mapping Project, 1980*) ambos con la finalidad de obtener y publicar curvas de referencia del $\delta^{18}\text{O}$ a partir de foraminíferos planctónicos para los últimos 18 ka y 780 ka respectivamente.

Los paleoclimatólogos se dieron cuenta que el $\delta^{18}\text{O}$ es muy sensible a diferentes señales, como el cambio en el volumen global de hielo a escala glacial-interglacial (Shackleton y Opyke, 1973), o diferencias de salinidad a escala regional (Nürnberg *et al.*, 1996; Lea *et al.*, 2000; Nürnberg *et al.*, 2000; Rosenthal *et al.*, 2004). Por este motivo, se desarrolló una metodología para perfeccionar la termometría en foraminíferos planctónicos empleando la

proporción de la razón elemental de Mg/Ca (Rosenthal *et al.*, 1997). La proporción Mg/Ca ayuda a reconstruir cambios de temperatura en regiones tropicales debido a su alta sensibilidad, y puede ayudarnos a separar la componente derivada de la temperatura de la señal del $\delta^{18}\text{O}_w$, del $\delta^{18}\text{O}$ de la calcita ($\delta^{18}\text{O}_c$), Dekens *et al.*, 2002).

Los primeros trabajos de termometría de Mg/Ca realizaron experimentos de precipitación inorgánica, donde observaron que el Mg^{2+} es uno de los cationes que puede sustituir al Ca durante la formación del carbonato de calcio biogénico (CaCO_3). La proporción Mg/Ca está controlada por la temperatura del agua de mar durante el crecimiento de los cristales de CaCO_3 en una relación exponencial; donde un incremento en la proporción de Mg/Ca se relaciona con un incremento en la temperatura (Oomori *et al.*, 1987). La proporción de Mg/Ca en las testas a una temperatura dada es específica para cada especie, y por esto, cada una tendrá ecuaciones de calibración diferentes (Nürnberg *et al.*, 1996; Lea *et al.*, 1999; Nürnberg *et al.*, 2000). La aplicación de la termometría con Mg/Ca se ha hecho en varias especies de foraminíferos planctónicos, y brinda información suficiente para reconstruir cambios en la estructura de la columna de agua, la termoclina y la capa de mezcla (Barker, *et al.*, 2005).

Sin embargo, al intentar reconstruir la paleotemperatura se debe tomar en cuenta factores ambientales y técnicos que resultan de gran relevancia. Por ejemplo, al elegir el núcleo con el cual se va a trabajar es necesario conocer la geoquímica del agua, su salinidad, el estado de saturación de la calcita, la profundidad de colecta, o el tipo de sedimento que llega a la zona de estudio. Técnicamente, será relevante considerar cómo es que se lavarán las muestras, el tamaño y ciclo de vida de la especie en que se hará la medición, el equipo que se utilizará para analizar y cuantificar la proporción Mg/Ca, y mediciones elementales que nos indiquen evidencia de contaminación (Barker *et al.*, 2003; Regenberg *et al.*, 2007; Groeneveld *et al.*, 2008; Bahr *et al.*, 2011; Edgar *et al.*, 2015). Todo lo anterior es necesario para asegurarnos que la proporción Mg/Ca no fue alterada durante la colecta, o el entierro de los foraminíferos en los paquetes sedimentarios.

Numerosos estudios han utilizado la proporción Mg/Ca para reconstruir la TSM en los trópicos, reconociendo el valor de los datos de temperatura como punto focal para transferir

calor y humedad hacia medianas y altas latitudes (Nürnberg *et al.*, 2000; Lea *et al.*, 2000; Dekens *et al.*, 2002; Anand *et al.*, 2003; Gray *et al.*, 2018; Thirumalai *et al.*, 2018; Saenger *et al.*, 2019). En años recientes, el golfo de México no ha sido la excepción y en él se ha estudiado la TSM a diferentes escalas de tiempo. Por ejemplo, en cuenca Orca (Flower *et al.*, 2004; Poore *et al.*, 2004); el cañon DeSoto (Ziegler *et al.*, 2008; Nürnberg *et al.*, 2009); el estrecho de Florida (Bahr *et al.*, 2011; Schmidt *et al.*, 2012); la cuenca Pigmy (Richey *et al.*, 2007; Richey *et al.*, 2012); el cañón Bryant (Antonarakou *et al.*, 2015); y la cuenca Garrison (Thirumalai *et al.*, 2018; Thirumalai *et al.*, 2021 y Jentzen *et al.*, 2018). En cuanto a la temporalidad abarcada, la mayoría se centra en los últimos 100 mil años, siendo completamente escaso en periodos glaciales-interglaciales anteriores.

El estudio de Estadios Isotópicos Marinos (MIS, por sus siglas en inglés) anteriores a los típicamente reconstruidos (MIS 4 a MIS 1) es relevante porque amplía la información que tenemos sobre variabilidad climática en estas escalas. Con ello, contribuiremos a entender los mecanismos de interacción y respuesta, como los cambios de fase e intensidad glacial/interglacial, o los factores determinantes de los cambios climáticos a través del tiempo. Para ello, el golfo de México es clave porque se encuentra en una región tropical que registra sensiblemente estas escalas. En esta región, la insolación solar es elevada, lo cual favorece la evapo-precipitación y con ello, el transporte de calor y humedad hacia el norte de América, Europa y el Atlántico. Aunado a esto, la corriente de Lazo, que tiene el mayor flujo en el golfo, está fuertemente relacionada con la Circulación Termohalina que regula el clima global y la circulación profunda del océano (Döös *et al.*, 2012). Por último, cabe mencionar que el golfo es un sitio de formación y paso de huracanes, que determinan la estación de lluvias de nuestro país (Poore *et al.*, 2004; Thirumalai *et al.*, 2018).

1.2 Justificación académica

En la porción oriental del golfo de México se estudiará un núcleo de sedimentos marinos, mediante análisis geoquímicos de $\delta^{18}\text{O}$ y Mg/Ca en testas de la especie planctónica *Globigerinoides ruber*, y estudiar los intervalos glacial-interglacial anteriores al MIS-4. Para reconstruir paleo-temperaturas superficiales del mar se emplearán dos indicadores ($\delta^{18}\text{O}$ y Mg/Ca), llevando a cabo un exhaustivo análisis para determinar la confiabilidad de las interpretaciones. Asimismo, analizamos la posibilidad de encontrar evidencia de diagénesis temprana en las testas de *G. ruber*, ya que se ha reportado previamente en el área de estudio (Regenberg *et al.*, 2007). Hasta el momento, hace falta evaluar cuales son los factores que favorecen la diagénesis temprana en núcleos marinos del golfo de México, así como definir hasta qué punto se altera la señal paleoclimática. Por tanto, la motivación de este trabajo se centra en determinar: (1) la factibilidad de realizar reconstrucciones de paleotemperatura anteriores del MIS-4; (2) ante la presencia de diagénesis temprana, el grado de alteración que causado en la señal paleoclimática; y (3) el grado de alteración presente en las testas de los ejemplares estudiados.

1.3 Hipótesis

Los análisis de $\delta^{18}\text{O}$ y la proporción Mg/Ca medidos en testas del foraminífero planctónico *Globigerinoides ruber* se emplearán como paleoindicadores de las condiciones superficiales en el golfo de México, en específico, de la temperatura a escala glacial-interglacial. La variabilidad de las señales geoquímicas nos ayudará a determinar cambios en la señal paleoclimática, aunque también se ha reportado que el material depositado en plataformas carbonatadas puede afectarse por procesos diagenéticos (diagenesis temprana). Para ello, las proporciones elementales Mn/Ca, Sr/Ca, Fe/Ca, Mn/Fe y la Microscopía Electrónica de Barrido, nos ayudarán a determinar cualquier posible daño o alteración en la señal paleoclimática.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivos generales

Analizar variaciones geoquímicas de $\delta^{18}\text{O}$ y la proporción Mg/Ca en testas de *Globigerinoides ruber* para reconstruir la Temperatura Superficial del Mar (TSM) en el núcleo sedimentario EN-32-18PC colectado al este del golfo de México a escala glacial-interglacial. Así como identificar mediante las proporciones elementales de Mn/Ca, Sr/Ca, Fe/Ca, Mn/Fe y Microscopía Electrónica de Barrido, la presencia de procesos digenéticos asociados al ambiente de depósito.

1.4.2 Objetivos particulares

- Reconstruir e identificar los cambios presentes en un registro de $\delta^{18}\text{O}$ y Mg/Ca realizado en testas de foraminíferos planctónicos, como indicadores de la TSM.
- Establecer el intervalo temporal en el que se encuentra el núcleo EN-32-18PC, a partir de realizar un análisis bioestratigráfico, identificar las biozonas de foraminíferos planctónicos, y comparar con núcleos estudiados en la región.
- Identificar el grado de preservación de las testas de foraminíferos planctónicos con ayuda de indicadores geoquímicos elementales e imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido.

Capítulo 2

Marco teórico

2.1 Análisis isotópicos de oxígeno

El oxígeno es uno de los elementos más abundantes en la Tierra y presenta tres isótopos estables: el ^{16}O (con 8 neutrones (n) y abundante en un 99.7630%); el ^{17}O , (9n; 0.0375% de abundancia); y el ^{18}O (10n y 0.1995% de abundancia). Al conocer la proporción de ^{16}O respecto al ^{18}O en un microfósil carbonatado, se puede obtener una estimación de la temperatura ambiental en la cual el organismo habitó (Emiliani, 1955). Tras comparar la proporción de isótopos del ejemplar con la proporción de un estándar conocido (PDB (*PeeDee Belemite*)), se obtiene la notación *delta* de oxígeno 18. El $\delta^{18}\text{O}$ hace referencia a la relación isotópica en una sustancia o mineral con respecto a un estándar en unidades de partes por mil ‰. Siendo, $\delta^{18}\text{O} = ((^{18}\text{O} / ^{16}\text{O}_{\text{muestra}}) / (^{18}\text{O} / ^{16}\text{O}_{\text{std}}) - 1) * 1000$. Si $\delta > 0$, predomina el isótopo pesado frente al ligero; y si $\delta < 0$, predomina el isótopo ligero relativo al pesado. El valor δ para el CaCO_3 precipitado se asume en equilibrio con el agua de mar, y es inversamente proporcional a la temperatura en la que precipita (Shackleton, 1967). Tras emplear una ecuación de relación, es factible determinar el valor de la temperatura exacta en la que el carbonato fue formado a partir del fraccionamiento isotópico (Emiliani, 1955).

El fraccionamiento isotópico se refiere a la separación de isótopos de un elemento debido a las diferencias de masa entre sus núcleos, que disminuye al incrementarse la temperatura.

La composición del oxígeno en el mar varía de acuerdo con la posición geográfica y cambios latitudinales. En zonas tropicales y subtropicales, la evaporación de ^{16}O es mayor que la del ^{18}O , por lo tanto, la superficie del agua en estas áreas es más rica en ^{18}O (Emiliani, 1955). El $\delta^{18}\text{O}$ refleja el equilibrio entre la precipitación- evaporación en océano abierto, pero también cambia por procesos locales y regionales como la formación de hielo, el agua de deshielo de los glaciares y la escorrentía estacional de agua dulce (Malevich *et al.*, 2019).

Cuando el clima global es cálido, el agua del océano presenta valores de $\delta^{18}\text{O}$ cercanos a 1.2 ‰. El ^{16}O se eleva hacia la atmósfera por evaporación y el océano se enriquece de ^{18}O (Martín-Chivelet y Muñoz-García, 2015). En climas globales fríos, el océano tiene un valor positivo de $\delta^{18}\text{O}$ (2‰). El ^{16}O que se evapora y viaja en las nubes, precipita mayormente en las regiones polares y se acumula en los hielos (abundante en ^{16}O), lo que provoca un océano más rico en ^{18}O (Lambeck y Chappell, 2001).

Para el caso de las testas de foraminíferos planctónicos la señal de $\delta^{18}\text{O}_c$ varía en función de la temperatura de calcificación, el $\delta^{18}\text{O}_w$, entre otros factores biológicos (Shackleton, 1973). Los análisis de isotopía estable en testas de foraminíferos se utilizan para reconstruir la profundidad promedio del hábitat, tras corregir efectos vitales que nos lleven a asumir que las testas se encuentran en equilibrio isotópico (Spero, 1998). Es decir, la señal de $\delta^{18}\text{O}_c$ está en función de la ecología de cada especie de foraminífero, tal como la profundidad de calcificación, la estacionalidad de especies, y otros factores propios de cada especie. Por lo anterior, siempre es necesaria la calibración de las mediciones de $\delta^{18}\text{O}_c$ en foraminíferos en relación con los parámetros fisicoquímicos del agua de mar (Epstein *et al.*, 1953), junto con cambios en el volumen global de hielo (Shackleton y Opyke, 1973) y cambios de salinidad a nivel local (Rosenthal *et al.*, 2004; Thirumalai *et al.*, 2016).

2.2 Análisis de Mg/Ca

En las últimas tres décadas se ha ampliado el uso de la termometría basada en la proporción Mg/Ca en foraminíferos, como un indicador para reconstruir cambios de temperatura en regiones tropicales. En particular este método se ha hecho recurrente debido a la alta sensibilidad que posee para detectar cambios de temperatura, y muy útil en sedimentos con poco carbono orgánico. De esta forma, se han hecho buenos complementos la proporción Mg/Ca, como indicador de temperatura, y el $\delta^{18}\text{O}$ en la calcita, como indicador de salinidad superficial del agua de mar (Dekens *et al.*, 2002).

Los primeros trabajos de termometría con Mg/Ca se realizaron en núcleos superficiales y en cultivos de foraminíferos (Rosenthal *et al.*, 1997; Elderfield y Ganssen, 2000; Lea *et al.*, 2000; Rosenthal *et al.*, 2000; Dekens *et al.*; 2002). Dado que la tasa de sustitución de cationes en la calcita depende de la temperatura, la relación de aumento entre la proporción de Mg/Ca fue observada por primera vez en experimentos de precipitación inorgánica, revelando una relación exponencial entre ellos (Oomori *et al.*, 1987). El Mg^{2+} es uno de los cationes que puede sustituir al Ca durante la formación del CaCO_3 biogénico, y la proporción Mg/Ca es afectada por la TSM que se encuentra presente durante el crecimiento de los cristales de CaCO_3 (Jentzen *et al.*, 2018).

La proporción de Mg/Ca en el CaCO_3 depende de dos factores: la actividad en la proporción del agua de mar del Mg/Ca y Sr/Ca, y los coeficientes de distribución del Mg/Ca y Sr/Ca entre la calcita, la aragonita y el agua de mar, respectivamente. Entre los elementos alcalinotérreos, el Mg^{2+} y el Sr^{2+} forman las soluciones sólidas más importantes con los carbonatos. Debido a la diferencia en los radios iónicos entre Sr^{2+} (Å) (1.13, grande) y Mg^{2+} (Å) (0.65, pequeño), el SrCO_3 es isoestructural con la red cristalina de aragonita (ortorrómbica), mientras que el MgCO_3 es isoestructural con la calcita (romboédrica). Con base en consideraciones termodinámicas, Rosenthal *et al.*, (1997) y Lea *et al.*, (1999) propusieron que la sustitución de Ca por Mg en la calcita es una reacción endotérmica. Tanto los cálculos termodinámicos como los datos experimentales confirman que, el Mg/Ca de la calcita precipitada

inorgánicamente aumenta un 3% por °C. Un fenómeno similar se observa en la calcita precipitada biológicamente, pero la relación real entre Mg/Ca y TSM a menudo se compensa con la predicción termodinámica, ya que los procesos biológicos rara vez se encuentran en equilibrio termodinámico (Anand *et al.*, 2003; Kucera, 2019).

Las testas de foraminíferos planctónicos están compuestas de calcita baja en Mg, y contienen varias veces menos Mg (<1% Mg) que la calcita inorgánica. La respuesta del Mg/Ca en los foraminíferos al aumento de la TSM es del 9% por °C, es decir, tres veces mayor que la predicción termodinámica (Kucera, 2019). Se desconoce la razón de esto último, aunque es probable que esté relacionado con el menor contenido de Mg/Ca de la calcita en foraminíferos, lo cual es muy importante para la paleotermometría. La sensibilidad del método aumenta y se reduce la incertidumbre de las reconstrucciones de TSM derivadas de la proporción Mg/Ca. Siguiendo la predicción termodinámica, la relación entre Mg/Ca en la calcita de foraminíferos y la temperatura de calcificación se expresa como una función exponencial:

$$\text{Mg/Ca}[\text{mmol/mol}^{-1}] = b \times e^{m \times T_{\text{calcificación}}[^{\circ}\text{C}]}$$

Los datos de cultivos en laboratorio, así como las calibraciones de muestras de sedimentos y de la columna de agua, coinciden en el valor de m entre 10.7% y 8.8%. El término b parece más variable, oscilando entre 0.30 y 0.53. Los parámetros de la ecuación varían según la especie que se analice, y cómo se determina la temperatura de calcificación. Una extensa calibración basada en foraminíferos de trampas de sedimentos arrojó la siguiente ecuación de conversión, aplicable a nivel mundial y a una variedad de especies (Anand *et al.*, 2003):

$$T_{\text{calcificación}}[^{\circ}\text{C}] = \left(\frac{1}{0.09} \right) \times \ln \left(\frac{\text{Mg/Ca} [\text{mmol/mol}^{-1}]}{0.38} \right)$$

Cada especie tendrá calibraciones de Mg/Ca diferentes (Nürnberg *et al.*, 1996; Lea *et al.*, 1999; Nürnberg *et al.*, 2000), aunque la aplicación de la termometría con Mg/Ca en varias especies de foraminíferos planctónicos presentes en un núcleo marino, dará información suficiente para reconstruir cambios en la estructura de la columna de agua (Barker *et al.*,

2005). Otra ventaja de su uso es su tiempo de residencia en el océano, que para el caso del Ca y Mg es relativamente largo (10^6 y 10^7 años, respectivamente), por lo tanto, es adecuadamente empleado para reconstruir a escala glacial-interglacial.

En los últimos años se ha probado que la incorporación de Mg^{2+} en la calcita de foraminíferos es controlada por más de un parámetro ambiental. Es decir, la precisión y confianza de la termometría del Mg/Ca puede ser afectado por factores secundarios, tales como la salinidad (Kisakurek *et al.*, 2008), disolución (Sadekov *et al.*, 2010), el pH (Kisakurek *et al.*, 2008), la concentración del ion carbonato (Rusell *et al.*, 2004), la saturación de la calcita (Lea *et al.*, 1999) y el tamaño de la testa (Elderfield *et al.*, 2002). Todos estos parámetros podrían comprometer la validez de la proporción de Mg/Ca en foraminíferos como indicador de paleotemperatura. En consecuencia, se necesita un conocimiento minucioso de cómo estos (y tal vez otros) parámetros pueden afectar la proporción Mg/Ca.

2.3 Diagénesis temprana

Antes de abordar el impacto de la diagénesis en la estructura y geoquímica de las testas de foraminíferos, es importante mencionar los procesos diagenéticos que pueden modificar la estructura de la pared y la morfología: (1) disolución parcial, (2) sobrecrecimiento y (3) recristalización. Estos tres procesos *post-mortem* pueden actuar a medida que el foraminífero cae por la columna de agua y queda enterrado en los sedimentos del fondo marino, o estar interrelacionados (Pearson y Burgess, 2008; Edgar *et al.*, 2015).

En un primer lugar, la disolución parcial en la calcita puede modificar la composición isotópica y elemental del $CaCO_3$ (Dekens *et al.*, 2002; Regenber *et al.*, 2006), que se puede evadir si trabajamos en un sitio fuera de la Profundidad de Compensación de la Calcita (CCD, por sus siglas en inglés). En segundo lugar, el proceso de sobre-crecimiento (*overgrowth*), puede agregar grandes cantidades de calcita secundaria a la testa, geoquímicamente ser muy diferentes a su composición primaria. Si ocurre precipitación de calcita inorgánica debido a los fluidos intersticiales del sedimento, se observa en las paredes internas y/o externas de

las testas. Los cristales de calcita inorgánica generalmente son más grandes que los cristales biogénicos, que a menudo crecen hacia afuera o hacia adentro desde la superficie de la testa con ejes en dirección radial, lo cual hace sencilla su identificación a partir de imágenes con microscopía electrónica de barrido (MEB). En algunos casos, cuando los poros de los foraminíferos se observan rellenos de material (*infilling*) (Pearson y Burgess, 2008), las testas se caracterizan por presentar un engrosamiento en diferentes partes (Antonaraku *et al.*, 2016).

Por último, tenemos la recristalización, un proceso igualmente importante pero menos evidente, que se define como el remplazamiento *in-situ* de la estructura microgranular interna original de la pared de la testa de CaCO_3 por cristales más grandes y en bloques (Sexton *et al.*, 2006). La recristalización es gradual y muy localizada, de modo que la nueva red cristalina puede construirse total o parcialmente a partir de iones en fases cristalinas preexistentes. La calcita biogénica tiene una alta energía superficial debido a que está compuesta de placas pequeñas, muy irregulares y sin caras cristalinas evidentes. Se sugiere que la recristalización es impulsada por el reemplazo de microgranulos con cristales más grandes y equidistantes. El proceso es poco conocido, pero debe involucrar etapas de disolución y precipitación a medida que se forma un nuevo cristal y probablemente ocurre dentro de películas acuosas a escala muy local (submicrométrica) (Pearson y Burgess, 2008), provocando que el foraminífero ya no se vea transparente sino opaco y de color blanco tiza (*frosty*) bajo luz reflejada (Sexton *et al.*, 2006). Se sugiere que el estado final de la recristalización consiste en cristales de calcita de una micra o más de diámetro, con poros disueltos entre ellos y probablemente el proceso se vuelva más lento o se detenga cuando se haya obtenido una estructura cristalina más estable y el remplazo total de la testa por calcita neomórfica que puede conservar parte de la huella gequímica original (Pearson y Burgess, 2008). Es importante resaltar que, las testas de foraminíferos pueden recristalizarse por completo sin sufrir un sobre-crecimiento o un relleno significativo *infilling*, e igualmente, pueden rellenarse por completo conservando su estructura microgranular casi prístina (Pearson y Burgess, 2008).

Por una parte, los patrones de alteración diagenética en sedimentos carbonatados dependen de su composición y de los ambientes de depósito asociados. Es de gran relevancia conocer la mineralogía, la química del agua, el flujo del agua intersticial, la porosidad y la permeabilidad (Bathurst, 1983). Por ejemplo, en los sedimentos marinos poco profundos predominan estructuras duras de aragonita (moluscos y corales) y de calcita rica en Mg (equinodermos y foraminíferos). En las arenas calcáreas (Holoceno), en regiones como el Gran Banco de las Bahamas, la plataforma de Yucatán, mares tropicales o subtropicales, los granos suelen estar incrustados con pequeños cristales de CaCO_3 . Estos tienen dos mineralogías, aragonita y calcita rica en Mg, como resultado de la coprecipitación del agua de mar que contiene Sr^{2+} y Mg^{2+} . El Sr^{2+} encaja con dificultad en la red de la calcita y el Mg^{2+} entra con dificultad en la red de la aragonita (Bathurst, 1983). Estas incrustaciones, llamadas comúnmente cemento, rara vez son litificadas completamente (por cementación). y son comunes dentro de las cámaras de las conchas o testas donde no se pueden destruir los cristales. La precipitación de cemento sólo ocurre en agua intersticial sobresaturada (CaCO_3), en consecuencia, este proceso se limita a aguas someras en mares tropicales o subtropicales (Bathurst, 1983).

Por otra parte, Bown *et al.* (2008) mencionan que la naturaleza relativamente impermeable de los sedimentos ricos en arcilla puede evitar una alteración significativa de la calcita de foraminíferos dentro de los fluidos intersticiales (*pore fluids*) circundantes, lo que conduce a una excelente conservación morfológica del organismo carbonatado. De hecho, Mills *et al.*, (2021) sugieren que los minerales arcillosos podrían modificar significativamente las condiciones que favorecen su disolución por cambios en el pH; aunque si favorecen el entorno en que se produce la precipitación diagenética temprana del carbonato, o precipitación inorgánica.

Regenberg *et al.* (2007) y Groenenveld *et al.* (2008) encontraron evidencia de sobrecrecimiento en testas de foraminíferos planctónicos, aunque no se conoce plenamente cómo ocurre la precipitación inorgánica. Comúnmente durante la diagénesis, la composición geoquímica total en testas de foraminíferos (*bulk foraminiferal geochemical composition*),

combina la señal de la calcita biogénica actual y la composición de los precipitados inorgánicos. Esto desencadena que la calcita inorgánica (diagenética) pueda enmascarar la señal geoquímica oceánica preservada en las testas de foraminíferos planctónicos y alterar la termometría del Mg/Ca, o la isotopía estable (Antonarakou *et al.*, 2018). Este problema existe en una gran cantidad de estudios paleocenográficos, debido a que los procesos diagenéticos comprometen la validez de los paleoindicadores geoquímicos. Estudios recientes, i.e. mar Mediterráneo, mar Caribe, mar Rojo (Regenberg *et al.*, 2007; Hoogakker *et al.*, 2009; Kontakiotis *et al.*, 2011; Sabbatini *et al.*, 2011; Kontakiotis *et al.*, 2017), se han enfocado en estudiar el material de la parte superficial de los núcleos de sedimento (*core-top*) en regiones someras subtropicales. Dichos estudios resaltan el papel del sobre-crecimiento diagenético (*diagenetic overgrowth*) como un factor primordial de alteración para la reconstrucción de la temperatura en foraminíferos planctónicos.

De acuerdo con Hoogakker *et al.* (2009), el estado de saturación del carbonato juega un papel importante en la diagénesis temprana de la calcita de foraminíferos planctónicos a través de la precipitación y sobre-crecimiento de calcita alta en Mg, que es responsable de proporciones de Mg/Ca elevados (7-13 mmol/mol) asociado a ambientes (sub)tropicales, de alta salinidad y sobresaturados. Lo anterior, coincide con Regenberg *et al.*, (2007) que mencionan que valores de Mg/Ca elevados (>6 mmol/mol) podrían ser explicados por la presencia de sobre-crecimiento de material inorgánico diagenético. Un estudio similar realizado por Kontakiotis *et al.* (2011) analiza la relación entre la salinidad y el estado de saturación de la calcita como un mecanismo que produce efectos de sobre-crecimiento de calcita, y representa un gran avance en el conocimiento en regiones subtropicales y de alta salinidad. Sabbatini *et al.* (2011) descubrieron, especialmente para *G. ruber* que la diagénesis temprana, es decir, el recubrimiento de calcita rica en Mg puede constituir hasta el 20% del total de ésta en la región central y oriental del mar Mediterráneo.

Cabe mencionar que empleando la proporción Sr/Ca, podemos encontrar evidencia de variaciones en la paleotemperatura, dado que también es indicador (Cleroux *et al.*, 2008). Sin

embargo, puede resultar difícil de interpretar debido a una combinación de factores: la temperatura de calcificación, la tasa de calcificación, la química de los carbonatos, la salinidad y la disolución. Pero también es cierto que ha resultado ser un indicador cualitativo de la alteración *post-depósito* de las testas de foraminíferos (Bralower *et al.*, 1997; Regenberg *et al.*, 2007). Es decir, se sabe que si la proporción de Sr/Ca >1.2 mmol/mol durante el Holoceno-Pleistoceno (Regenberg *et al.*, 2007; Edgar *et al.*, 2015) indica cambios en la química de los sedimentos.

2.4 Bioestratigrafía

La bioestratigrafía es la rama de la estratigrafía que identifica y organiza los estratos presentes en función de su contenido fósil. Estudia las distribuciones fósiles *in situ*, lo que permite la subdivisión y correlación de sucesiones litoestratigráficas (Lucas, 2020). Los estratos con contenido fósil distintivo se denominan unidades bioestratigráficas o biozonas. Las biozonas se definen a partir de encontrar primeras apariciones, extinciones, sucesiones, o cambios en la abundancia de especies índice fósiles. Las especies índice deben ser taxones relativamente abundantes, de vida corta, fáciles de reconocer y extendidas geográficamente (Eide, 2005).

A partir de su uso en la correlación estratigráfica, la bioestratigrafía es una base para reconstruir la escala de tiempo geológica relativa. Los microfósiles más utilizados son foraminíferos, nanoplancton calcáreo, o diatomeas (Subcommission of Quaternary Stratigraphy, 2021). En el contexto Cuaternario se pueden establecer biozonas para definir paleoambientes marinos. En particular, con ayuda de los foraminíferos planctónicos podemos determinar las edades relativas de los sedimentos marinos con bastante precisión (Ericson y Wollin 1968; Martin *et al.*, 1990, Kennett y Hudlestun 1972, Arellano-Torres *et al.*, 2017).

Ericson y Wollin (1965, 1968), en el Atlántico tropical-y subtropical, desarrollaron una evaluación semicuantitativa considerando la abundancia relativa de un grupo de subespecies emparentadas con la especie *Globorotalia menardii* (llamado grupo o complejo *G. menardii*).

La secuencia de las biozonas ha sido establecida a partir de los cambios en la frecuencia del grupo *G. menardii* y se les ha designado una nomenclatura alfabética. Siendo la Q la zona más antigua, y la Z la más reciente. En las biozonas Q, S, U, W el grupo *G. menardii* es raro y se suele corresponder con periodos glaciales, mientras que en las biozonas R, T, V, X y Z, el grupo *G. menardii* abunda y suele corresponder con periodos interglaciales. Tras los estudios de Emiliani (1966); Ericson y Wollin (1968), las biozonas fueron empatadas con la curva de $\delta^{18}\text{O}$ para los últimos 150,000 años. Estudios posteriores lo ampliaron para todo el Pleistoceno (Martin et al., 1990; Lisieki and Raymo, 2005; Martinez *et al.*, 2007).

Durante la década de 1970, se realizó una campaña oceanográfica al oeste del golfo de México por el Deep Sea Drilling Project (Leg 10, 1970), donde se colectaron 12 núcleos y se logró definir bioestratigráficamente el límite Plioceno-Pleistoceno. En dicho trabajo se determinó que la extinción de la especie *Globoquadrina altispira* (cima de *Pulleniatina obliquiloculata*, o Zona de Lamb y Beard, 1971) y la primera aparición abundante de *Globorotalia truncatulinoidea* marcaban dicho límite (Smith *et al.*, 1970).

La bioestratigrafía del golfo de México se ha estudiado detalladamente para los últimos 350,000 años, correspondiente con las biozonas V a Z (Martin *et al.*, 1990). De acuerdo con la nomenclatura bioestratigráfica desarrollada por Ericson y Wollin, en las zonas V, X y Z se presenta abundantemente al grupo *G. menardii*, pero en las zonas W y Y tenemos la ausencia virtual del grupo. El grupo *G. menardii* está integrado por 3 subespecies: *G. menardii menardii*, *G. menardii tumida* y *G. menardii flexuosa* (Fig. 1). Se han establecido diferentes subzonas para describir la secuencia de foraminíferos planctónicos a detalle, y facilitar la correlación entre núcleos (Kennet y Huddleston, 1972), las cuales se describen a continuación.

La Zona V, se caracteriza por la presencia del grupo *G. menardii*, *G. hexagona* y *Pulleniatina obliquiloculata*. **La Zona W**, se distingue por la escasez de foraminíferos de aguas cálidas como *G. menardii*, *P. obliquiloculata*, y *G. hexagona* (en la región superior), y en altos porcentajes las especies de aguas frías *Globorotalia inflata*, *Globigerina falconensis*. *G. truncatulinoidea*. **La Zona X**, se caracteriza por la presencia del grupo *G. menardii*, además de

otras especies de aguas cálidas *P. obliquiloculata*, y *G. hexagona*. Especies de aguas frías *G. inflata* y *G. falconensis* son mucho menos importantes que en la zona W, aunque *Globorotalia truncatulinoides*, *G. dutertrei*, y *G. crassaformis* son dominantes. **La Zona Y**, se distingue por especies de aguas frías en altas proporciones como *G. inflata* y *G. falconensis*, mientras que el grupo *G. menardii* y *P. obliquiloculata* están ausentes. También en la Zona Y, *Neogloboquadrina dutertrei* se encuentra en bajas proporciones en los extremos inferiores y superiores, mientras que *G. ruber* se encuentra en altas proporciones durante este intervalo. La **Zona Z** típicamente presenta especies de aguas cálidas como el grupo *G. menardii* y *P. obliquiloculata*, y básicamente ninguna especie de aguas frías, en particular *G. inflata*.

Adicional a la bioestratigrafía, los foraminíferos planctónicos se han estudiado con base en su biología, ecología y geoquímica de sus testas, lo cual los hace una poderosa herramienta para comprender e interpretar la historia paleoclimática. En los últimos años, el registro bioestratigráfico en el golfo de México se ha correlacionado detalladamente con la curva de $\delta^{18}\text{O}$, radiocarbono, y datos de paleomagnetismo (Martin *et al.*, 1990; Martin *et al.*, 1993; Kennett y Hudleston 1972; Arellano-Torres *et al.*, 2017). Todo lo anterior, con la finalidad de identificar detalladamente los cambios del océano superficial controlados climáticamente.

2.5 Dinámica e importancia global durante ciclos glaciales

El Cuaternario está dividido con base en amplias fluctuaciones climáticas de escala glacial-interglacial, identificados a través de isótopos de oxígeno obtenidos a partir de núcleos marinos (Hughes *et al.*, 2018), así como de cambios en el volumen glacial obtenido de núcleos de hielo (Lisiecki y Raymo, 2005). El objetivo de estudiar la dinámica de los ciclos glaciales radica en registrar el patrón y la distribución de los cambios climáticos asociados, tomando evidencia más allá de los casquetes de hielo polares y de los isótopos de oxígeno en el océano. Ambos registros se comparan con forzantes del clima, tales como, la insolación, el polvo y el CO_2 atmosférico (Hughes *et al.*, 2018), y son la base para evaluar y subdividir el Cuaternario a escala global y regional (Imbrie *et al.*, 1984; Martinson *et al.*, 1987; Lisiecki and Raymo, 2005; Railsback *et al.*, 2015).

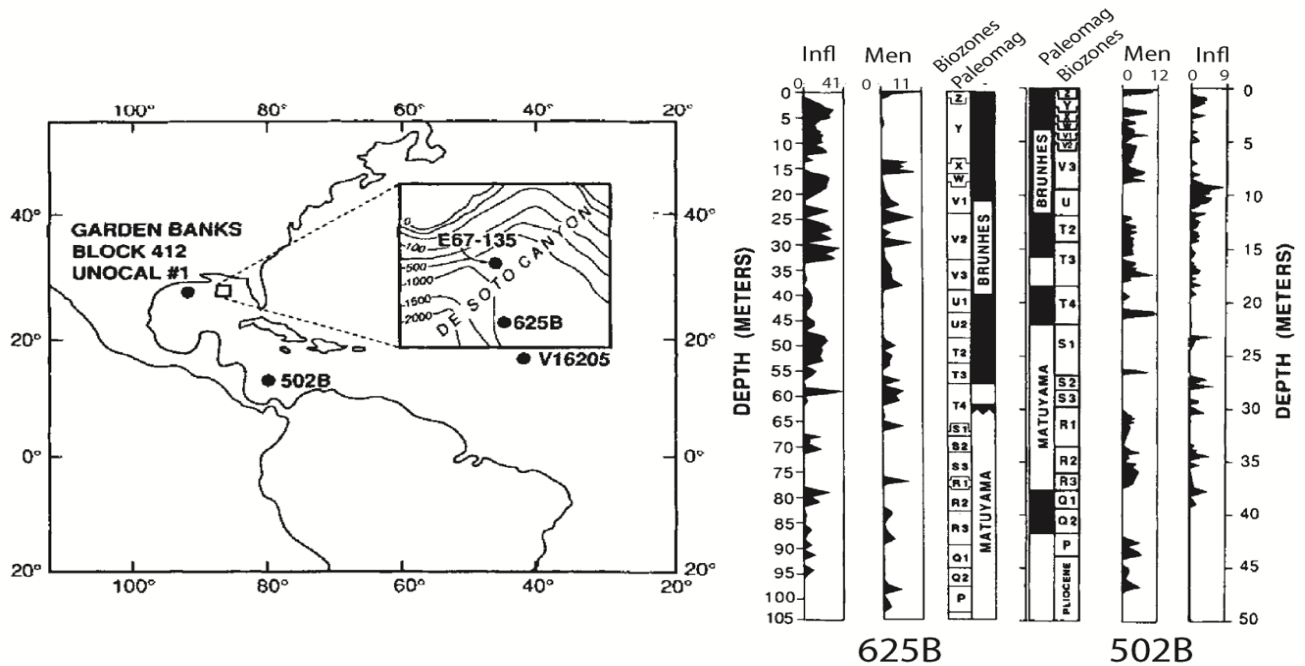


Figura 1. Ubicación de los núcleos 625B y 502B al norte del golfo y el mar Caribe, respectivamente. Abundancia relativa de *G. inflata* y *G. menardii* para establecer la bioestratigrafía regional (Tomada y modificada de Martin *et al.* 1993).

Las glaciaciones a escala global han cambiado en duración y magnitud desde la transición del Pleistoceno temprano al Pleistoceno medio (~773 ka; Hughes *et al.*, 2018). La evidencia en tierra indica que los patrones de glaciación cambiaron drásticamente entre diferentes ciclos glaciales.

Hughes *et al.* (2020) realizaron una extensa revisión en diferentes regiones, para identificar los principales factores asociados a la variabilidad de los ciclos glaciales. Observaron que las glaciaciones MIS 8 y 10 fueron relativamente reducidas en extensión en América del Norte y Europa, en comparación con otras glaciaciones del Pleistoceno medio como el MIS 6 y 12. Sin embargo, globalmente, los patrones son más complicados, con extensas glaciaciones registradas en MIS 8 en los Urales, Siberia y la Patagonia. En esta última, los glaciares del MIS 8 eran más grandes que los de MIS 6. Es probable que la relación entre las glaciaciones de los hemisferios norte y sur se vea afectada por la dinámica de la capa de hielo de la Antártida occidental y por conexiones asociadas a la interacción océano-atmósfera. La evidencia de

eventos glaciales débiles a escala global está relacionada con el patrón de acumulación global de hielo. Esto es causado por mecanismos de retroalimentación dentro de los propios sistemas glaciales forzados por cambios orbitales de largo plazo impulsados por la excentricidad. De esta forma, se identifica que el forzamiento solar juega un papel importante en el tamaño y la duración de las glaciaciones.

A largo plazo, las “glaciaciones perdidas” (i.e., glaciaciones débiles como el MIS-8; Fig. 2) de los últimos seis ciclos glaciales se asocian con una mayor excentricidad y precesión. Esto acelera la acumulación de glaciares a corto plazo durante periodos de insolación débiles y dificulta la acumulación durante el siguiente ascenso, como el MIS 7d. E impide que los estadios breves e intensos se conviertan en ciclos glaciales completos debido al patrón de variaciones solares en el hemisferio norte. Por esto mismo, los patrones espaciales y temporales de las glaciaciones fueron diferentes en glaciaciones más fuertes de los últimos 500 ka como los MIS 12, 6, 5d y 2 (Fig. 2). Esto indica que los ciclos glaciales e interglaciares no son tan predecibles como se sugiere en los registros de isótopos marinos que están ajustados por ciclos orbitales.

Feng *et al.* (2015) mencionan que el ciclo de oblicuidad juega un rol determinante en el ritmo de los ciclos glaciales durante todo el Pleistoceno. Mientras que la precesión solo se vuelve importante en el ritmo de las grandes glaciaciones después de la transición del periodo de 40 ka a 100 ka (Pleistoceno medio), en donde ocurre un cambio relativamente rápido en la respuesta climática a la insolación, más que de la insolación misma. Además, destaca que los ciclos de oblicuidad y precesión son los dos factores dominantes en los últimos 12 eventos de terminaciones glaciales durante el Pleistoceno tardío.

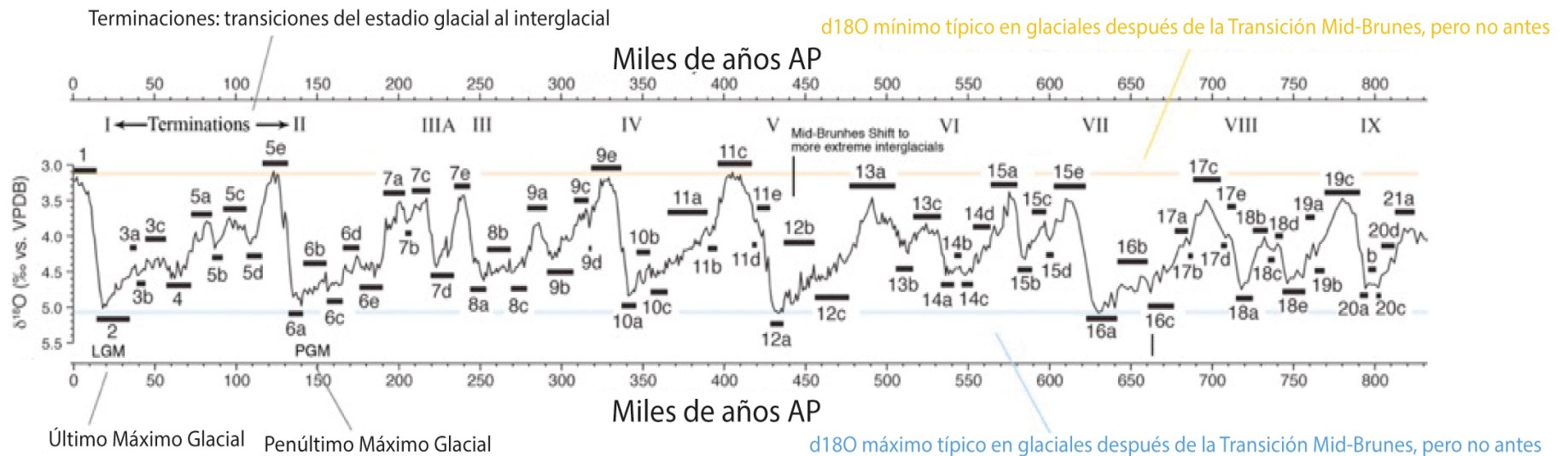


Figura 2. Estadios Isotópicos Marinos (MIS, por sus siglas en inglés) de los últimos ~850ka. Tomada de Railsback et al. (2015a).

Capítulo 3

Área de estudio

El golfo de México es una cuenca semicerrada, ubicada al NO del océano Atlántico tropical. Se comunica con el mar Caribe y el océano Atlántico a través del canal de Yucatán y el estrecho de Florida, respectivamente. Ubicado en el borde NW del Atlántico tropical, limitado en su región occidental por la República Mexicana (Tamaulipas, Veracruz, Tabasco, Campeche y Yucatán), al norte por los Estados Unidos (Florida, Alabama, Mississippi, Luisiana y Texas) y al sureste por la isla de Cuba. El golfo mide aproximadamente 1600 km de este a oeste, 900 km de norte a sur tiene un área de 1,507 639 km² y una profundidad promedio de 1,615 m (Fig. 3).

El golfo presenta una batimetría muy variable. El canal de Yucatán en su parte occidental tiene una plataforma continental angosta de apenas 2 km, mientras que al norte de la península de Yucatán presenta un ancho de 250 km (Caso *et al.*, 2004). La importancia climática del golfo de México radica principalmente en que es una fuente de calor y humedad hacia una gran área de Norteamérica, el casquete de Groenlandia y la región del Atlántico Norte.

La interacción entre los vientos regionales, el desprendimiento de giros de mesoescala (*eddies*) y la corriente de Lazo inducen significativamente la variabilidad oceanográfica a través del golfo (Thirumalai *et al.*, 2021). La corriente de Lazo y el desprendimiento de giros

están ligados al transporte latitudinal en el océano Atlántico a través de dos mecanismos: (a) la circulación controlada por el viento en el Atlántico norte y (b) la rama superficial de la circulación de Vuelco del Atlántico Meridional (AMOC, por sus siglas en inglés) impulsada por diferencias de densidad (Candela *et al.*, 2019; Lin *et al.*, 2010; Liu *et al.*, 2012) (Fig. 4).

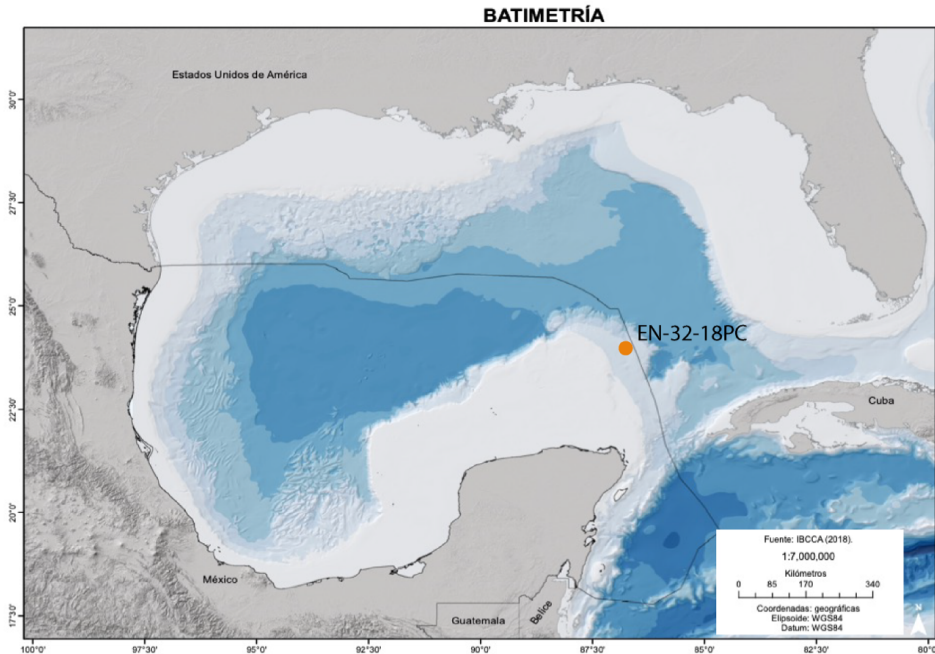


Figura 3. Mapa del golfo de México, se indica ubicación del núcleo EN-32-18PC (2,030 m profundidad).

La circulación superficial del golfo de México se conoce por ser un elemento clave en el Atlántico norte y la circulación AMOC, que transporta calor y humedad desde bajas a altas latitudes a través de la corriente del golfo (Antonarakou *et al.*, 2019). Donde los patrones de la TSM pueden afectar la intensidad de los eventos extremos al modular el potencial de retener humedad de la corriente de chorro de bajos niveles, así como de la actividad de huracanes (Thirumalai *et al.*, 2021).

3.1 Clima

En general el clima de la región está controlado por la migración de fenómenos hidrometeorológicos (sinópticos) y la variabilidad anual, que se reflejan fuertemente en el ciclo anual. Los cambios de temperatura generalmente son pequeños, siendo la lluvia el

elemento meteorológico más importante. Además de la formación de la alta presión subtropical, existen otros eventos sinópticos involucrados en el clima regional como: la migración estacional de la Zona de Convergencia Intertropical (ZCIT), el paso de frentes polares de latitudes medias (“nortes”) que modifican los climas secos de invierno, así como las tormentas tropicales de verano que se dirigen hacia el oeste generando mucha lluvia (Fig. 4; Taylor *et al.*, 2005).

El golfo de México alcanza el máximo de precipitación (148 mm/mes) en septiembre. El mes más seco ocurre en marzo con 21 mm/mes. Mientras que, los valores más altos de la temperatura media se encuentran de julio a agosto $\sim 28.2^{\circ}\text{C}$, y los mínimos diciembre y enero con 23.6°C y 22.8°C , respectivamente (Servicio Meteorológico Nacional, 2021). De acuerdo con la clasificación climática de Köppen, el clima predominante es "cálido subhúmedo" (Aw) con una temperatura media anual de 26°C y con precipitación media anual de ~ 1200 mm/año.

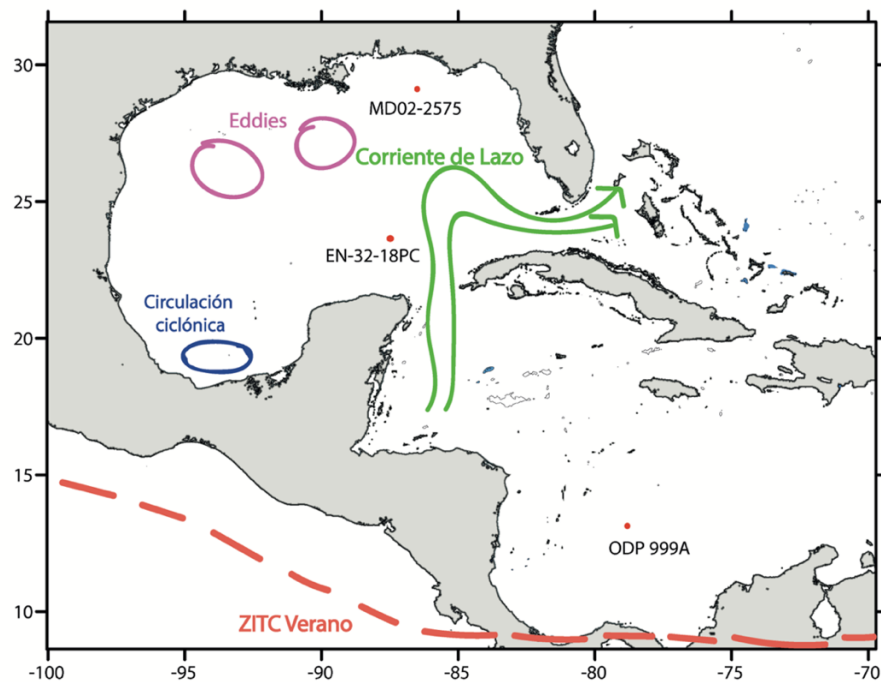


Figura 4. Mapa del golfo de México. Posición de la ZCIT en verano y circulación oceánica superficial. La corriente de Lazo presenta una versión extendida y una controlada en el curso anual, giros de mesoescala se desprenden de la corriente de Lazo, y existe circulación ciclónica cerca de las costas de Tabasco y Campeche.

3.2 Oceanografía

En el golfo de México, el promedio anual de la TSM es de $\sim 25.8^{\circ}\text{C}$ con cambios estacionales ($\sim 8.5^{\circ}\text{C}$) (Thurman y Trujillo, 2004). La TSM en el golfo varía estacional y espacialmente: en enero se tienen valores entre 16 y 17°C en la parte norte cercana a la costa, entre 24 y 25°C en zonas del centro y sur, y entre 26 y 27°C en la región del canal de Yucatán asociadas a la corriente del Lazo (Fig. 5; Romero Centeno *et al.*, 2021).

La TSM determina la cantidad de vapor de agua transportada fuera del golfo e influye en las trayectorias de tormentas originadas en el océano Atlántico (Poore *et al.*, 2003). La TSM va aumentando conforme transcurre el año, observándose en julio valores de entre 31 y 32°C en zonas costeras del norte y en la costa occidental de la Florida. En el interior del golfo hay varias zonas que alcanzan entre 30 y 31°C . Las TSM más bajas en julio son de aproximadamente 25°C en una franja angosta frente a las costas de Yucatán (Romero Centeno *et al.*, 2021); mientras que la salinidad oscila entre 34.4 a 36.3 UPS (Locarnini, 2013).

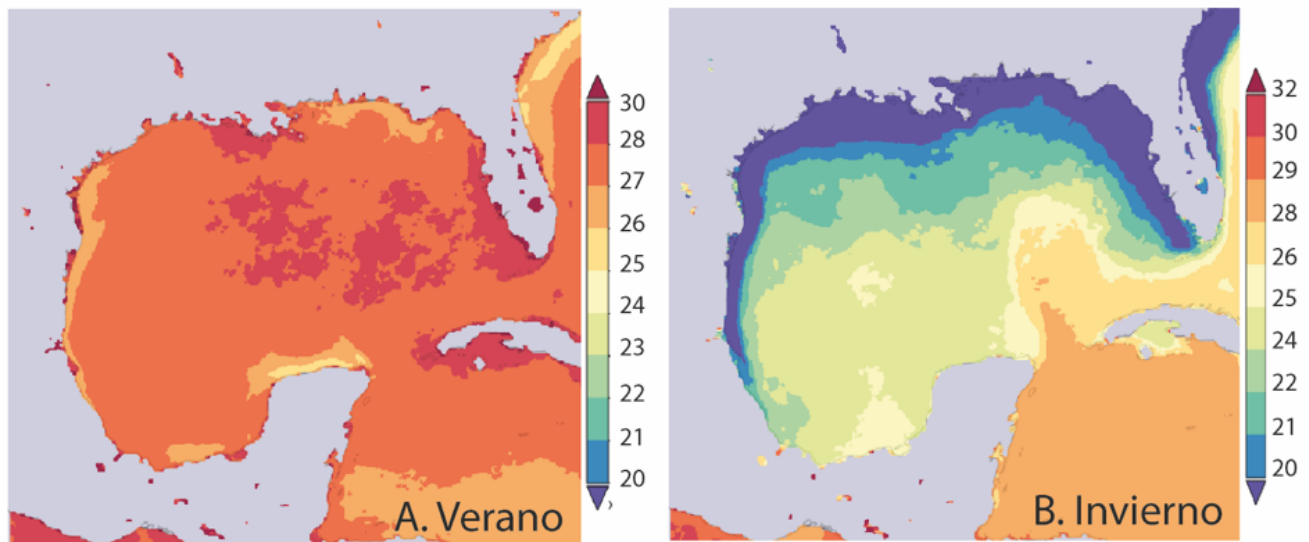


Figura 5. Mapa del golfo de México, indica la Temperatura Superficial del Mar (TSM). A verano (julio-septiembre); B invierno (diciembre-febrero). Tomado de GIOVANI NASA 2022.

La importancia de las corrientes marinas del golfo de México radica en llevar aguas cálidas más allá del círculo polar Ártico y permite un clima templado y húmedo al norte de Europa (Sea y Gallegos, 1996; Sheinbaum *et al.*, 2002; Centurioni, 2003). La corriente principal superficial en el golfo de México es la corriente de Lazo. La circulación oceánica superficial tiene cambios anuales, relacionados con la migración latitudinal de la ZCIT, que durante el invierno, la ZCIT se encuentra cerca del ecuador, debido al enfriamiento del hemisferio norte. Por lo general, las aguas cálidas tropicales del Caribe están restringidas al sureste del golfo de México y la corriente de Lazo generalmente no penetra hacia el norte y oeste del golfo de México. (Poore *et al.*, 2003, Poore *et al.*, 2013). En verano ocurre la máxima entrada de aguas provenientes del Caribe (hasta los 27°N; Molinari y Morrison, 1988). Un núcleo de aguas cálidas o giros anticiclónicos esporádicamente se desprenden de la corriente de Lazo (400 km de diámetro), de larga duración (hasta un año) y penetran en el golfo (Candela *et al.*, 2019). La ZCIT migra hacia el norte debido al calentamiento del hemisferio norte y da como resultado vientos del sureste en superficie sobre el mar Caribe y el golfo de México. Se incrementa el flujo superficial a través del estrecho de Yucatán y la corriente de Lazo penetra profundamente en el golfo (Sheinbaum *et al.*, 2002). La TSM se encuentra por arriba de los 28°C en todo el golfo, a medida que forma parte de la piscina de agua cálida del Atlántico occidental y que se extiende desde el este del Pacífico Norte a través de golfo de México, el Caribe y dentro del Atlántico tropical (Wang y Enfield, 2001).

En la columna de agua oceánica, cada masa de agua presenta valores de temperatura, salinidad y oxígeno disuelto que las distinguen de otras y determinan su ubicación. La gran mayoría de las masas de agua del golfo de México, ingresan por el canal de Yucatán desde el mar Caribe, y son transportadas por la corriente de Yucatán que después se convierte en la corriente de Lazo. (Romero Centeno *et al.*, 2021). En el canal de Yucatán confluyen diferentes masas de agua, las cuales entran al golfo a diferentes profundidades. Portela *et al.* (2018) describieron las principales masas de agua como sigue (Tabla 1): en los primeros 100 m de profundidad se encuentra el Agua Superficial del Caribe Tropical (CTSW, por sus siglas en inglés) que coincide con la ubicación de la capa de máximo oxígeno disuelto; el Agua

remanente Superficial del Caribe (*CSWr*, por sus siglas en inglés); el Agua Común del Golfo (*GCW*, por sus siglas en inglés); el Agua Subsuperficial del Atlántico Norte (*NASUW*, por sus siglas en inglés); el Agua Central del Atlántico Tropical (*TACW*, por sus siglas en inglés); el Agua Intermedia de la Antártida (*AAIW* por sus siglas en inglés); y el Agua Profunda del Atlántico Norte (*NADW* por sus siglas en inglés).

Tabla 1. Masas de agua del golfo de México. Portela et al., (2018)

| | Temperatura (°C) | Salinidad (psu/kg ⁻¹) | Oxígeno disuelto (ml l ⁻¹) | Rango promedio de profundidad (m) |
|-------|---------------------|--------------------------------------|---|--------------------------------------|
| CSWr | 22-18 | <36.7 | >4 | 50-150 |
| NASUW | 20-22.5 | <36.5 | 2.5-3.8 | 150-230 |
| GCW | 20-22.5 | <36.8 | 2.5-4.2 | 50-150 |
| TACW | 8-20 | 35.1-36.6 | <3 | 300-700 |
| AAIW | 5.5-6.5 | 34.2 | 3-3.5 | 740-900 |
| NADW | <4 | ~27.8 | >4.5 | >1,200 |

3.3 Provincias fisiográficas

La fisiografía del golfo de México se puede clasificar de acuerdo con su regionalización geomorfológica, en la cual se define la forma, origen y posición geográfica de la cuenca oceánica. La amplitud máxima de la plataforma continental se encuentra en Yucatán con 260 km, y la mínima, en la bahía de Campeche con tan sólo 8 km, siendo relativamente plana y afectada por ondulaciones de arrecifes coralinos. La plataforma está constituida por sedimentos carbonatados de 3 a 4 km de grosor del Cretácico temprano al Cuaternario (Ewing y Antoine, 1966). En el borde de la plataforma continental, la pendiente cambia al iniciar el talud. El talud continental presenta un relieve complejo que se clasifica por su aspecto cambiante, laderas con pendientes suaves de 1° a >15° e incluso hay escarpes de 20 a 30° de inclinación (Fig. 6). El relieve cambia al oriente producto de elevaciones submarinas desde 500 o más de 1000 m de altura (conocido en inglés por *Campeche Knolls*), y depresiones de más de 600 m de profundidad. Esta zona está delimitada al oriente por el cañón de Campeche, que separa la plataforma arrecifal (o banco de Campeche) de la bahía de

Campeche. Al oriente, se presenta el cañón de Campeche hacia la base del talud continental con el gran escarpe de Campeche. Esta última provincia abarca desde el borde de la plataforma continental hasta 2.4 a 2.6 km de profundidad. El pie del talud representa una transición del continente al lecho oceánico cuya extensión horizontal se extiende hasta cientos de kilómetros. Su relieve se caracteriza por sedimentos provenientes de las desembocaduras de cañones submarinos, por procesos gravitacionales y por la sedimentación en el fondo oceánico. Por último, en la porción más profunda, se encuentra la planicie abisal de Sigsbee, que se define desde los 3.6 km de profundidad y está limitada por dos domos salinos de hasta 200-300 m de altura (Hubp, 2021).

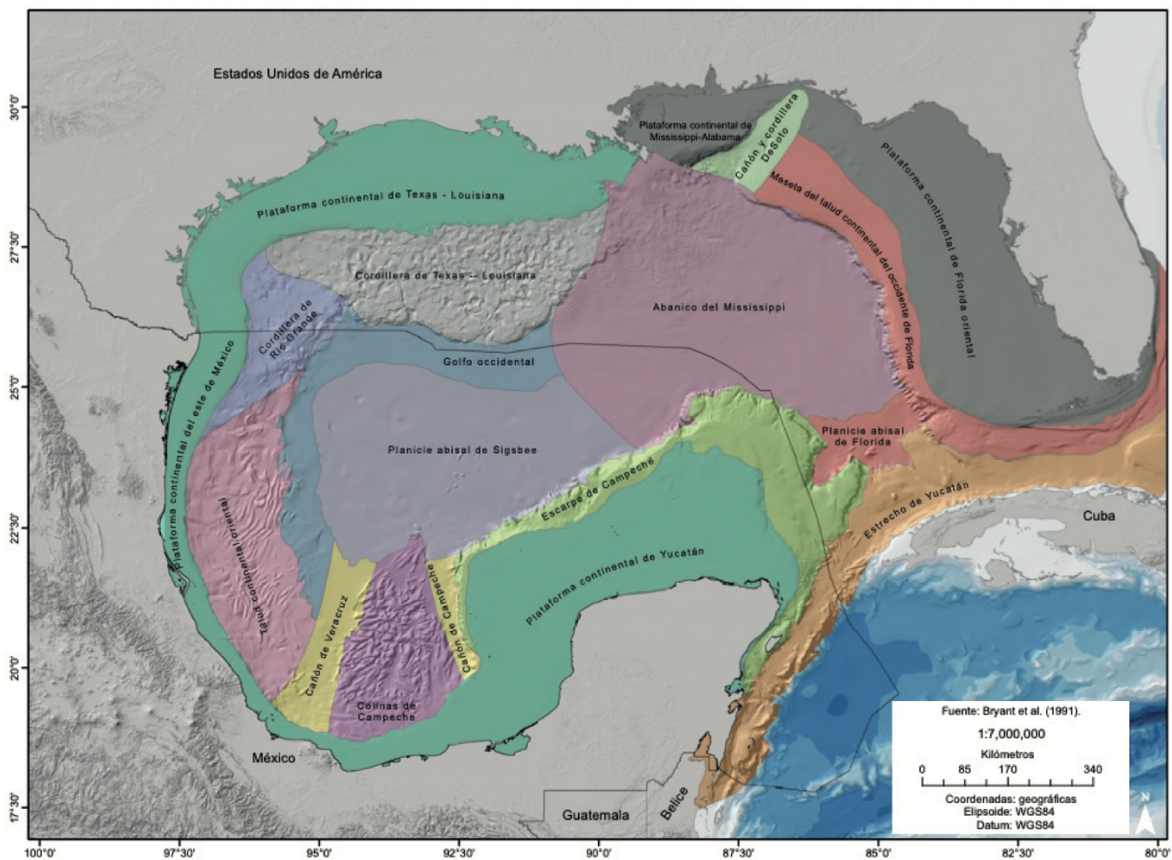


Figura 6. Mapa de la fisiografía del golfo de México. Tomado y modificado de Bryant et al. (1991)

3.4 Sedimentos

En el golfo de México se pueden diferenciar varias regiones con características sedimentarias que reflejan la litología dominante de las provincias geológicas cercanas (Árcega-Cabrera *et al.*, 2021). Los sedimentos ricos en carbonato están típicamente relacionados con las plataformas de Yucatán y Florida, en contraste con los sedimentos del talud y planicie abisal de la bahía de Campeche que reflejan las rocas de origen volcánico. Los sedimentos de la planicie abisal de la región central reflejan la mezcla de sedimentos terrígenos provenientes del continente, además de sedimentos carbonatados generalmente de origen pelágico (Balsam y Beeson, 2003).

Los sedimentos terrígenos están compuestos de minerales silicatados, producto del intemperismo de otros minerales como el feldespato. En su estructura se encuentran elementos como hierro (Fe), aluminio (Al), magnesio (Mg), potasio (K), calcio (Ca) y sodio (Na), y a su vez estos elementos conforman diferentes arcillas como la esmectita $(Al, Fe^{3+}, Mg)_3(OH)_2[(Si_{11:1}Al)_4O_{10}]Na \cdot nH_2O$; la illita $(K, H_3O)Al_2(H_2O, OH)_2 [Al Si_3O_{10}]$; la caolinita $Al_4(OH)_8[Si_4O_{10}]$ y la clorita $(Al, Mg, Fe)_3(OH)_2(Al, Si)_4O_{10}Mg_3(OH)_6$ (Davis, 2017). En el golfo de México, la arcilla más abundante es la esmectita, que domina por la entrada de sedimentos del río Misisipi y representa más del 50% de la fracción de sedimentos en la región central y occidental del norte del golfo. La illita le sigue en abundancia entre 13% y 40%, y disminuye desde la plataforma hacia la cuenca profunda. La caolinita disminuye de este a oeste y es transportada desde los ríos del sureste de Estados Unidos a través de la plataforma y hasta la cuenca profunda del golfo; generalmente es baja en la región central y oeste del golfo. La clorita es la menos abundante, menos del 20% del total de los sedimentos a lo largo de todo el golfo (Balsam y Beeson, 2003; Davis, 2017; Sionneau *et al.*, 2008).

Por otro lado, las regiones ricas en carbonato frente a Florida y Yucatán se pueden dividir en dos subprovincias: 1) plataformas dominadas por arenas calcáreas y 2) el talud dominado por lodos calcáreos. Las arenas calcáreas de la plataforma de Yucatán-Campeche están compuestas de fragmentos de esqueletos (moluscos, foraminíferos, algas, equinoideos, corales y briozoos), y clastos de carbonatos. Los lodos calcáreos (micrita) están presentes en

la plataforma de Yucatán-Campeche, pero en menor proporción que las arenas. El alto contenido de carbonato en la plataforma de Yucatán-Campeche y la plataforma de Florida reflejan la litología de las regiones circundantes. Ambas áreas están conformadas principalmente por rocas carbonatadas. Los subproductos de la erosión de los terrenos carbonatados se transportan principalmente en solución y pocos son transportados en suspensión. Por lo tanto, la escorrentía de estas áreas aporta poco material terrígeno a las dichas regiones costeras (Balsam y Beeson, 2003). Los sedimentos biogénicos del golfo están conformados por organismos calcáreos que aportan entre el 20% y 50% del total, como cocolitofóridos, foraminíferos planctónicos y bentónicos; y en menor importancia (<5%) por organismos silíceos (ópalo biogénico), cuya fuente principal son las diatomeas, los radiolarios y las espículas de esponjas (Árcega-Cabrera *et al.*, 2021).

Balsam y Beeson (2003) realizaron una espectrofotometría de reflectancia para determinar la composición de los sedimentos. Analizaron la región visible del espectro y extrajeron siete factores que explican 98% de la varianza acumulada, incluidos: (1) margas y arcillas calcáreas, (2) glauconita, (3) caolinita, (4) materia orgánica, (5) fosforita, (6) hematita y (7) goetita. Dos de estos componentes, glauconita y fosforita, se forman en el lugar y sus distribuciones son consistentes con estudios previos (Blinderman and Joyce, 2001). Del mismo modo, Balsam y Beeson (2003) reconocen cuatro provincias principales (Fig. 7A): (1) Provincia terrígena en el norte del golfo, controlada por los aportes del río Mississippi; (2) Plataforma Yucatán-Campeche; (3) Plataforma del este de Florida; y (4) Planicie Abisal de Sigsbee, la cuenca más profunda del golfo. La planicie abisal de Sigsbee está cubierta por margas sedimentarias, que son una mezcla de sedimentos calcáreos (cocolitofóridos y foraminíferos) y arcillas provenientes de los múltiples ríos que drenan al golfo.

Sionneau *et al.* (2008) menciona que existen tres factores principales que controlan la distribución de sedimentos desde el norte del golfo (Fig. 7B): 1) El aporte fluvial, como factor más importante por el río Misisipi, que transporta gran cantidad de minerales arcillosos hacia la cuenca. 2) La sedimentación diferencial, con tamaños de grano más grandes que se depositan cerca de la costa (gradiente de ilita). 3) Las corrientes oceánicas superficiales,

controladas principalmente por la corriente de Lazo o por vientos estacionales. La distribución de las dos provincias marinas de minerales arcillosos: la provincia occidental rica en esmectita y la provincia oriental rica en caolinita, coinciden con la circulación anticiclónica del noreste del golfo influenciada por la corriente del Lazo.

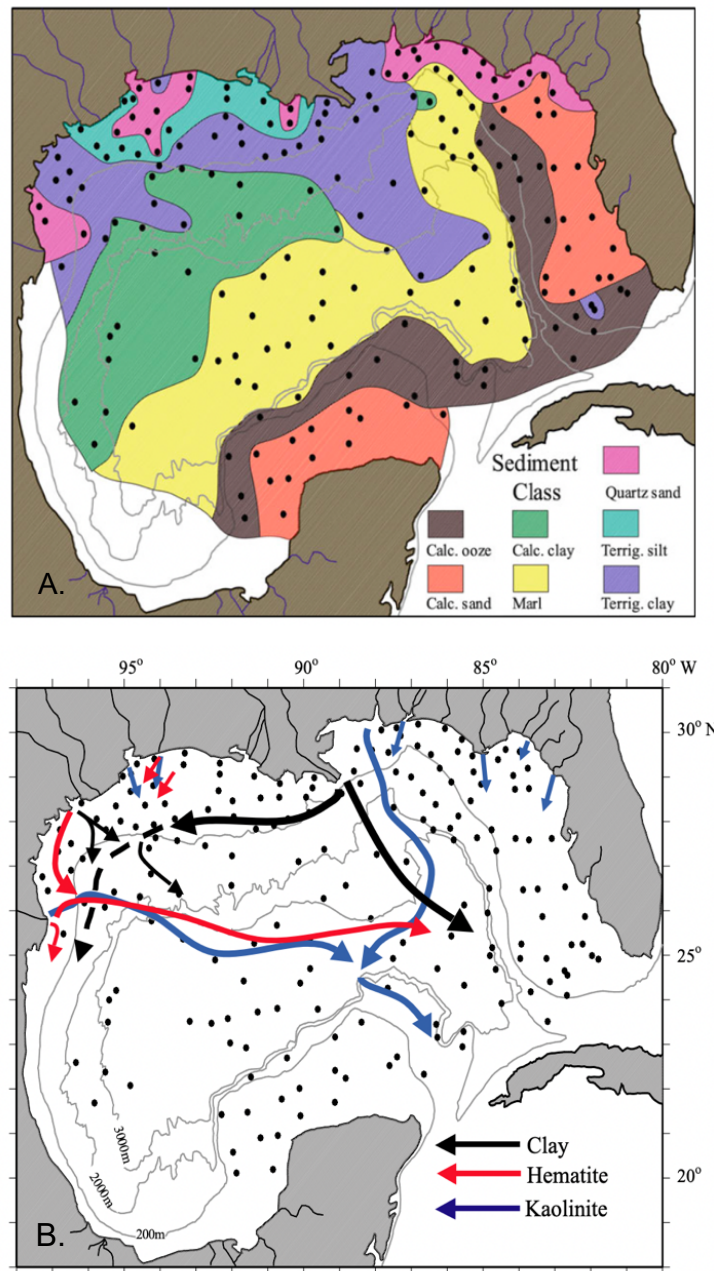


Figura 7. A Distribución de sedimento. B. Patrones de dispersión actuales de sedimento en el golfo de México. Tomada de Balsam y Beeson (2003).

Capítulo 4

Materiales y Métodos

4.1 Núcleo sedimentario marino

En este trabajo se empleó el núcleo sedimentario marino EN-32-18PC (EN-32) colectado al este del golfo de México, en las coordenadas 24°N, -86°59'O (Fig. 8), aproximadamente a 204 km del Escarpe de Campeche. El núcleo fue recuperado con un nucleador de pistón en la *Expedición Oceanográfica Endeavor EN-32-18 (Crucero 32 Expedición 18-1979)* a una profundidad de 2,030 m, obteniendo una longitud de núcleo de 6.72 m. Un total de 137 muestras (con una resolución de 5 cm entre muestras, de 1 cm de grosor) fueron solicitadas a la curadora *Dra. Rebecca S. Robinson*, del Repositorio de Muestras Geológicas Marinas de la Universidad de Rhode Island (*Marine Geological Samples Laboratory, Graduate School of Oceanography, University of Rhode Island, USA*).

Para determinar la composición del sedimento (*bulk sediment*) analizamos 9 muestras, distribuidas a lo largo del núcleo, con un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) *TM-1000 Hitachi*, acoplado a un detector de Electrones Retrodispersados, y a un dispositivo de Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS) Oxford analizadas por la Dra. Marina Vega. El equipo se encuentra en el Laboratorio de Fluidos Corticales. del Centro de Geociencias, Juriquilla, Qro., UNAM.

4.2 Cronología y Modelo de edad

Para establecer la cronología del núcleo se emplearon dos estrategias que incluyen la bioestratigrafía de foraminíferos planctónicos (identificación de biozonas) y la estratigrafía isotópica ($\delta^{18}\text{O}$ *G. ruber w*). Inicialmente, se enviaron a datar por radiocarbono (^{14}C) tres muestras, pero los resultados del laboratorio comercial *BETA Analytics* confirmaron que el núcleo posee una edad mayor a 45 ka A.P (antes del Presente).

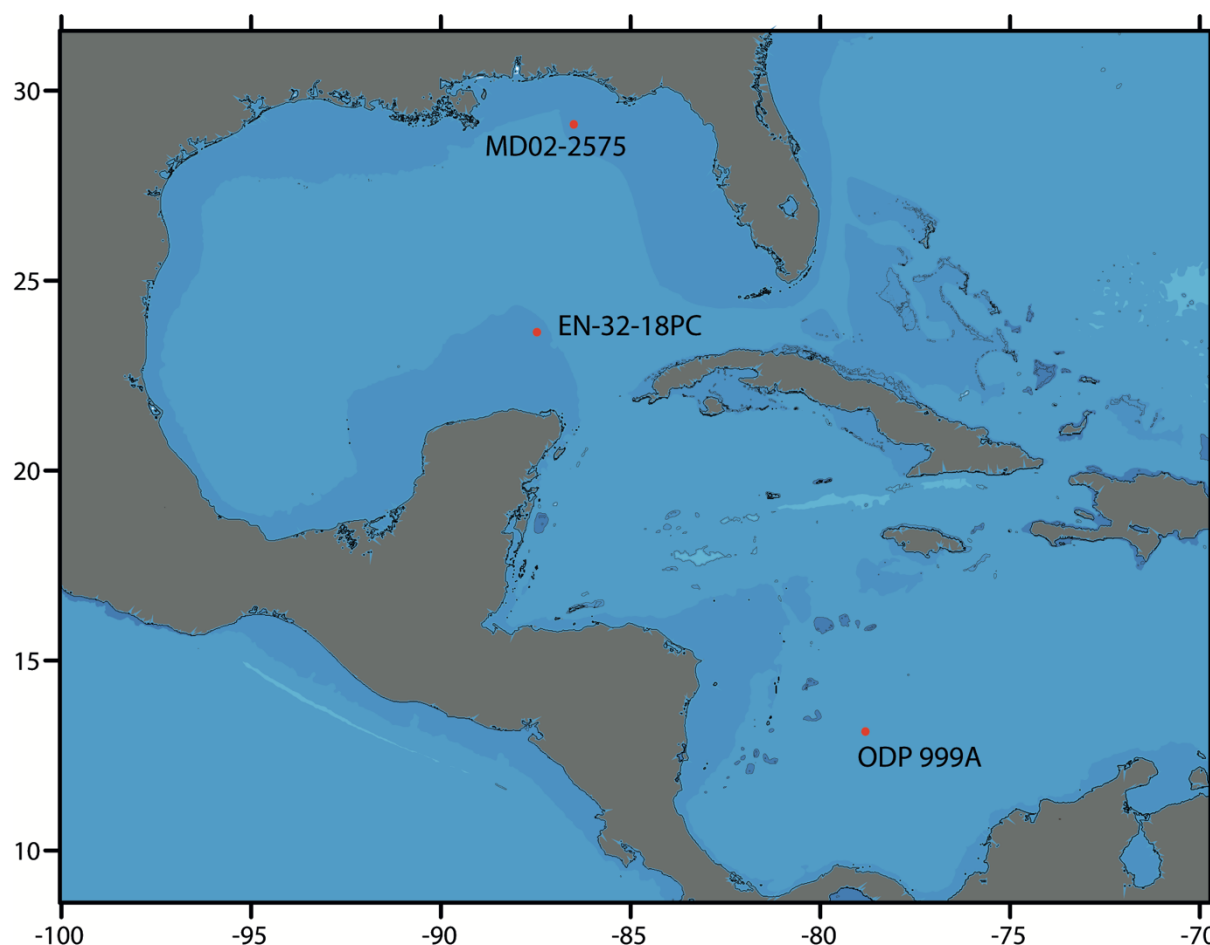


Figura 8. Golfo de México, localización del núcleo EN-32-18PC al este del golfo y del núcleo ODP 999A mar Caribe y MD02-2575 Cañón De Soto.

En este estudio, para realizar la bioestratigrafía del núcleo EN-32-18PC, se usaron los conteos de las especies índice determinados gracias a la colaboración con la estudiante de maestría Abril Amezcua-Montiel (tesis de maestría, Posgrado en Ciencias de la Tierra, UNAM, en

preparación). En particular, se realizó un conteo rápido de tres especies bioestratigráficamente determinantes para obtener su abundancia relativa (%). Dado que, *G. truncatulinoides* está presente en todas las muestras efectivamente se determinó la edad Pleistocénica del núcleo. Posteriormente, los datos del núcleo EN-32 fueron comparados con el esquema de bioestratigrafía del núcleo 625B Martin *et al.* (1990) y del núcleo 999A Martinez *et al.* (2007).

Después de que se estableció el intervalo temporal en el que se encuentra el núcleo, los datos de la curva de $\delta^{18}O$ del núcleo EN-32 se compararon con las tendencias del *stack* LR04 $\delta^{18}O_{foras\ benticos}$ (Lisieki y Raymo, 2005) y con datos de $\delta^{18}O_{G.ruber}$ del núcleo 999A del mar Caribe (Schmidt *et al.*, 2006). Tras integrar los puntos de coincidencia entre la bioestratigrafía y la isotopía, se establecieron un total de ocho puntos de anclaje para construir el modelo de edad del núcleo EN-32.

4.3 Análisis isotópicos de oxígeno

A partir de 2 – 3 g de sedimento seco, las 137 muestras fueron rehidratadas con agua durante dos días. Posteriormente, cada muestra se lavó a través de un tamiz de 63 μm con agua corriente para eliminar arcillas y limos. Una vez seco el sedimento, se realizó la búsqueda de bibliografía especializada para determinar la especie del foraminífero planctónico más abundante y comúnmente utilizada en la región. De esta forma, se seleccionó la especie *Globigerinoides ruber*, pero solo el fenotipo color blanco (i.e., *G. ruber (w)*). La muestra total de sedimento lavado y seco fue cernida por segunda vez entre los tamices de 300 y 250 μm para extraer 20 ejemplares de *G. ruber (w)* de todas las muestras disponibles a lo largo del núcleo. Para la limpieza de las testas se siguió el método establecido por Barker *et al.* (2003), que se detallará en la sección dedicada a los análisis elementales.

La composición isotópica del oxígeno en las testas de foraminíferos planctónicos fue determinada usando un Espectrómetro de Masas de razón isotópica Delta V plus Thermo Scientific. Los datos isotópicos fueron calibrados con el estándar Vienna-Pee Dee Belemnite

(VPDB) y los estándares internacionales NSB-18 y NBS19 en el Laboratorio de Análisis de Isótopos Estables (LAIE), Unidad Académica de Ciencias y Tecnología de la UNAM en Yucatán.

4.4 Análisis elementales en testas de *Globigerinoides ruber* (w)

Para analizar la proporción de las razones elementales de Mg/Ca, Sr/Ca, Mn/Ca, Fe/Ca y Mn/Fe presentes en las testas *G. ruber* (w), primeramente, se llevó a cabo la extracción de 15 ejemplares de la fracción entre 300 a 250 μm con un pincel muy fino (no. 000), bajo un microscopio Velab STEREO-S7, con un aumento 25X - 30X. Los ejemplares pizcados se colocaron en viales limpios de 2 ml. Posteriormente, se realizó la limpieza de las testas siguiendo la metodología establecida por Barker *et al.* (2003), que se resume a continuación: (1) Remoción de arcillas. Cada muestra fue sonicada y lavada al menos 5 veces con agua bidestilada desionizada (DDW, por sus siglas en ingles) y 4 veces con metanol (MeOH). (2) Remoción de materia orgánica. Cada muestra fue enjuagada 2 veces, por 10 minutos, con 250 μl de reactivo oxidante 1% H_2O_2 amortiguado con la solución alcalina 0.1M NaOH. Cada 2.5 minutos, la solución fue cuidadosamente agitada con la finalidad de liberar los gases acumulados dentro del vial. A los 5 minutos, las muestras se colocaban en el baño ultrasónico por unos segundos, para favorecer la reacción química. El sobrenadante del reactivo oxidante fue removido enjuagando las muestras un par de veces con agua DDW. (3) Lixiviación. A cada muestra se añadió 250 μl , por 30 segundos, de 0.001 M de HNO_3 en el baño ultrasónico, seguido de dos lavados con agua DDW para remover cualquier contaminante presente. Finalmente se transfirieron entre 15 a 20 foraminíferos a viales limpios de 0.5 ml.

Posterior a la limpieza de los ejemplares, las muestras fueron analizadas en dos etapas (o conjuntos de muestras) por Ablación Laser en un Espectrómetro de Masas cuadrupolar, con Plasma Acoplado Inductivamente (LA-ICP-MS), en el Laboratorio de Estudios Isotópicos (LEI), Centro de Geociencias, UNAM. El tamaño del láser fue de 60 μm de diámetro, aplicado durante 30 segundos. Cada análisis consistió de 15 segundos de adquisición de blanco, 30 segundos de ablación (adquisición de señal) y 15 segundos de limpieza (*washout*). La densidad de energía (fluencia) fue de 4 J/cm^2 . El estándar utilizado fue el NIST 610 y la

reducción de los datos se realizó a partir del valor modal de cada muestra. El tiempo de adquisición (*dwell time*) en el ICP de Mg, Ca, Mn y Sr fue de 0.01 segundos y del Fe fue de 0.02 segundos y hace referencia al tiempo en el cual el detector va a estar contando los impactos de los átomos del isótopo o de la masa especificada. Los elementos Mn, Fe y Sr se analizaron junto con Mg y Ca como control cualitativo de contaminación por arcillas, y para determinar evidencia de diagénesis

En una primera etapa de análisis se analizaron 37 muestras a lo largo de todo el núcleo. Las testas de foraminíferos (~5 testas por muestra) se montaron en un portaobjetos, al cual previamente se le había adicionado resina (STRUERS), para que los foraminíferos quedaran fijos al realizar la ablación.

En una segunda etapa se decidió descartar el uso de resina ya que dificultaba la manipulación y la penetración del láser. Entonces, se decidió que a un portaobjetos se le colocara una cinta adhesiva doble-cara para fijar a los foraminíferos. Al programar los disparos en el láser, se puso especial cuidado en que se realizaran en la última o en la penúltima cámara de las testas de foraminíferos, y para evitar disparos cerca de la apertura o suturas, ya que, durante la primera etapa de análisis, se apreció que la señal se veía afectada por contaminación de arcillas aglutinadas. El método se realizó con la finalidad de que la señal estuviera lo más acotada posible. Es decir, muy limitada a ejemplares *G. ruber* blanco con tamaño entre 250-300 μm , con análisis por ablación laser solo en la última/penúltima cámara para no mezclar información del ciclo de vida de la especie (i.e., efectos vitales).

4.5 Mg/Ca como indicador de paleotemperatura

Para calcular la paleotemperatura a partir de la proporción de Mg/Ca, se utilizó la ecuación definida para la especie *G ruber* (*w*), descrita por Anand *et al.* (2003):

$$\text{Mg/Ca} = 0.34 \pm 0.08 \exp(0.102T), \text{ donde } T \text{ es la temperatura.}$$

Dicha ecuación se seleccionó por dos razones principales: (1) la calibración es exclusiva para la región norte del océano Atlántico, porque la ecuación tiene una corrección (equivalente a 1.5°C por arriba de la ecuación global) que justifica el efecto de la profundidad en términos de la disolución (Rosenthal and Boyle, 1993; Brown and Elderfield, 1996; Rosenthal *et al.*, 2000). (2) Facilitar la comparación de los resultados con otros núcleos de la región, ya que es la ecuación más utilizada en estudios previos.

4.6 Razones elementales para determinar diagénesis temprana

Para identificar el grado de alteración y degradación de las testas de foraminíferos planctónicos por procesos post-depósito, se calcularon las proporciones elementales Sr/Ca, Mn/Ca, Mn/Fe, Fe/Ca (Barker *et al.*, 2003; Regenberg *et al.*, 2007). El Sr/Ca es útil para identificar presencia de alteración química en sedimentos, que en años recientes se ha establecido como indicador de diagénesis. El Mn/Ca y Mn/Fe se han utilizado para identificar recubrimientos ricos en Mg. La proporción Fe/Ca se usa para determinar el grado de contaminación por arcillas, o bien de recubrimientos ricos en Fe.

4.7 Microscopia electrónica de barrido (MEB) en testas

Para identificar el grado de limpieza, o bien, rasgos y alteraciones en la pared externa de las testas de *G. ruber* (*w*) imposibles de apreciar bajo el microscopio estereoscópico, se realizaron observaciones a 18 testas con un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM6360LV, equipado con detectores de electrones secundarios y retrodispersados, en el Servicio Académico de Microscopía Electrónica de Barrido (SAMEB), Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, UNAM. Para su análisis, las muestras se clasificaron como “*testas lavadas*” es decir, las 12 testas en que se empleó el método de limpieza Barker et al. (2003); y “*testas no lavadas*”, es decir, las 6 testas que solo se pizcaron con agua limpia.

4.8 Correlaciones estadísticas

Con el objetivo de identificar si existe dependencia entre las razones elementales, se decidió calcular la correlación entre ellas. Con lo anterior se verifica si la señal de la proporción de Mg/Ca está afectada por algún proceso post-depósito, o si el paleotermómetro basado en Mg/Ca es robusto y válido para reconstruir las condiciones paleoclimáticas. Para ello, lo primero que se hizo fue una prueba de normalidad (Shapiro-Wilks) 1965 por Samuel Shapiro y Martin Wilk para comprobar si los datos de las diferentes relaciones geoquímicas Mg/Ca, Mn/Ca, Fe/Ca y Sr/Ca siguen una distribución normal. Y, debido a que la distribución de la mayoría no sigue una distribución normal, se optó por el coeficiente de correlación de Kendall para muestras no paramétricas.

Capítulo 5

Resultados

5.1 Sedimentos del núcleo EN-32-18PC

A partir de los análisis de microscopía electrónica de barrido (MEB) acoplado a un analizador EDS (n=9) (Tabla 2; Fig. 9), se observó que los sedimentos del núcleo están principalmente constituidos por una mezcla de lodos calcáreos con abundantes foraminíferos, cocolitofóridos, y arcillas. En cuanto al análisis elemental, el elemento mayoritario fue el Ca con valores entre 54.4 y hasta 88.8%peso (*weight*). El contenido de Mg en todas las muestras es menor a 2.5%wt, el Al fluctúa entre 5.1 y 12.8 %wt; el Si se encuentra en el intervalo de 4.6 a 18.9 %wt; el Cl entre 1.1 y 2.7%wt; el K entre 1.7 y 4.8%wt; el Fe fluctúa entre 3.7 y 7.8%wt.

Tabla 2. Promedio de resultados de la microscopía electrónica de barrido en el núcleo EN-32 (por ciento en peso, %peso).

| Muestra | Mg % | Al % | Si % | Cl % | K % | Ca % | Fe % |
|----------|------|------|------|------|-----|------|------|
| SW5-1 | 1.3 | 10.2 | 13.1 | 1.7 | 1.7 | 68.3 | 3.7 |
| SW5-30 | 1.6 | 9.3 | 7.3 | 2.7 | 2.9 | 75.7 | 7.8 |
| SW4-10 | 2.5 | 6.0 | 12.5 | 2.1 | 3.2 | 69.3 | 7.8 |
| SW4-80 | 1.6 | 5.1 | 9.2 | 2.0 | 2.1 | 81.8 | 3.7 |
| SW3-5 | - | 2.8 | 4.6 | - | 2.1 | 88.8 | 4.6 |
| SW3-110 | 1.3 | 7.1 | 18.9 | 2.4 | 4.8 | 54.4 | 6.0 |
| SW2-75 | 1.5 | 5.6 | 14.2 | 1.6 | 3.5 | 70.0 | 7.4 |
| SW1-1 | 1.9 | 9.3 | 16.5 | 1.1 | 2.3 | 64.1 | 5.3 |
| SW1-115 | 1.2 | 12.8 | 12.4 | 2.4 | 2.7 | 69.0 | 4.4 |
| Promedio | 1.6 | 7.6 | 12.1 | 2.0 | 2.8 | 71.3 | 5.6 |

5.2 Bioestratigrafía

A partir de la cuantificación de especies índice de foraminíferos planctónicos se obtuvieron sus porcentajes por muestra, determinando lo siguiente. En todo el registro sedimentario está presente la especie *Globorotalia truncatulinoides*, especie índice del Pleistoceno. Los patrones de ausencia de *Globorotalia tumida* y presencia de *Globoconella inflata* indican que el registro se encuentra en el Pleistoceno tardío, pero sin rebasar el límite Pleistoceno-Holoceno. Adicionalmente, a partir de verificar la presencia de especies como *G. inflata* y *Globorotalia crassaformis*, que no desaparecen del registro, se confirma que el núcleo no posee material del Holoceno.

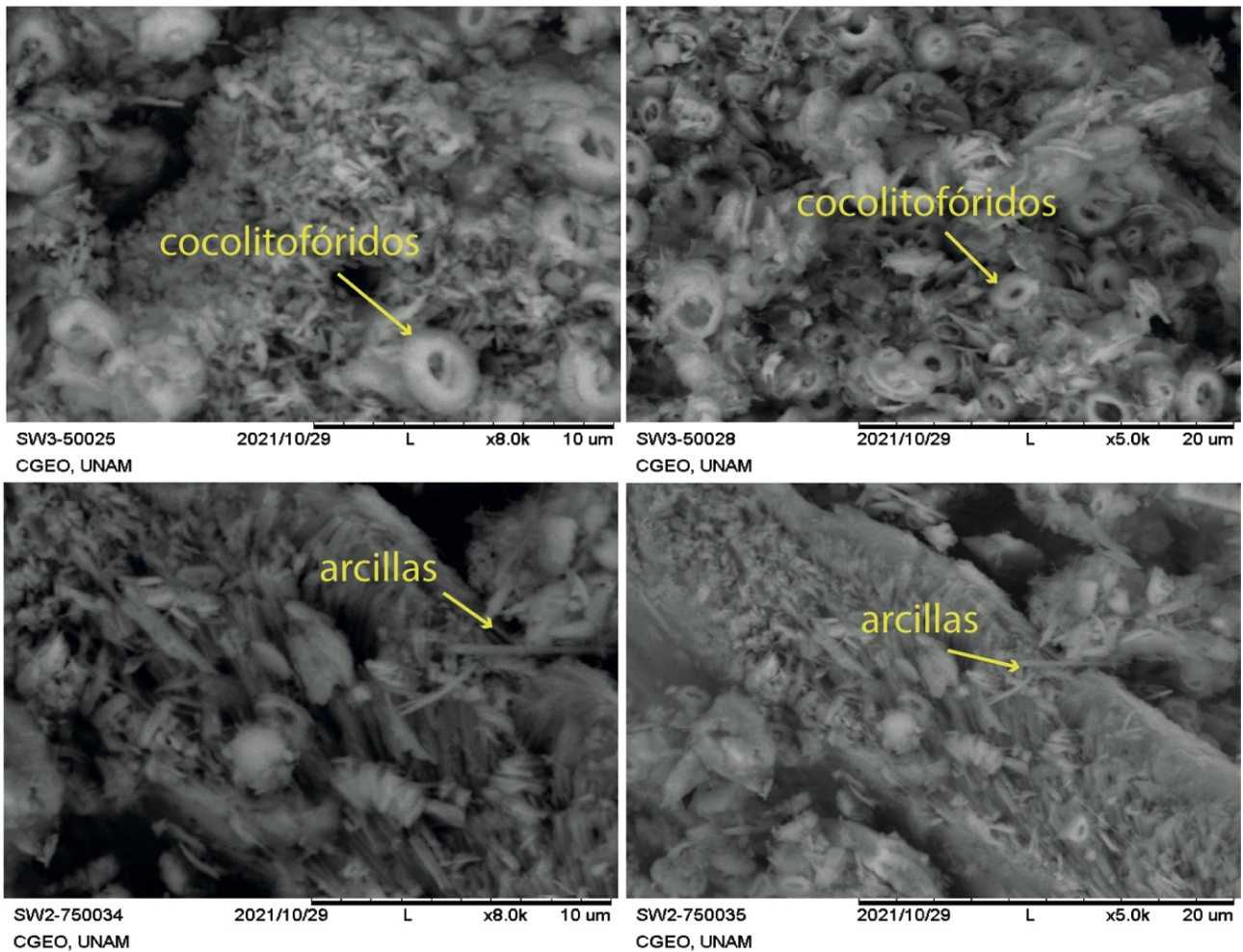


Figura 9. Fotografías tomadas por el MEB con sistema EDS. Se observa la predominancia de organismos calcáreos (cocolitofóridos) y en menor proporción arcillas.

Basándonos en las descripciones taxonómicas de Kennet y Huddlestun (1972), y los datos bioestratigráficos de Ericson y Wollin (1968), Martin *et al.* (1990) y Martínez *et al.* (2007), los intervalos en los que *G. inflata* tiene altas abundancias o máximos relativos se relacionan con periodos fríos-glaciales. Las zonas donde abunda el grupo *G. menardii* se relacionan con periodos cálidos-interglaciales. De este modo se identificaron los límites de las biozonas (Tabla 3), que en el núcleo EN-32 se distinguen 4 de ellas. La zona V (que incluye la subzona V1 y V2), la zona W (que incluye la subzona W1 y W2), la zona X y la zona Y (Fig. 10). Del mismo modo, los datos bioestratigráficos se compararon con el núcleo 625-B y el 999A localizados al norte del golfo y en el mar Caribe, respectivamente, determinando que los cambios observados son de escala regional.

5.3 Cronología

Tras determinar que el núcleo EN-32 abarca las biozonas Y, X, W, V1 y V2, los datos de las abundancias relativas de *G. menardii* y *G. inflata* se compararon con los publicadas por Martin *et al.* (1990) y Martínez *et al.* (2007) (i.e., registros ubicados en el Cañón de Soto al norte del golfo de México y mar Caribe, respectivamente). Paralelamente, los datos de $\delta^{18}\text{O}$ de nuestro núcleo se compararon con los del stack LR04 (Lisieki y Raymo, 2005) y el núcleo 999A (Martínez *et al.*, 2007). Finalmente se establecieron 8 puntos de anclaje (Fig. 11; Tabla 3) determinando que el intervalo temporal del núcleo EN-32 se ubica entre los 306 ka y hasta los 68 ka. Es decir, de finales del MIS-9 hasta inicios del MIS-4, reconociendo 2 intervalos glaciales y 2 interglaciales (Fig. 12).

Tabla 3. Modelo de edad del núcleo EN-32

| Evento | Profundidad EN-32 (cm) | Profundidad 999A (cm) | Edad LR04-stack y 999A (ka) | Tasa de sedimentación (cm/ka) |
|---------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| MIS4 | 1 | 3.08 | 68.42 | - |
| Límite Y/X (MIS5) | 40 | 3.66 | 83.86 | 2.53 |
| Límite X/W | 192 | 5.29 | 129.29 | 3.35 |
| Límite W1/W2 (MIS6) | 252 | 6.58 | 157.62 | 2.60 |
| Límite W2/V1 | 302 | 7.68 | 172.67 | 1.77 |
| Límite V1/V2 (MIS7) | 436 | 9.18 | 245.77 | 2.28 |
| Límite MIS9-8 | 580 | 10.96 | 285.89 | 3.22 |
| MIS9 | 670 | 11.78 | 306.21 | 4.43 |

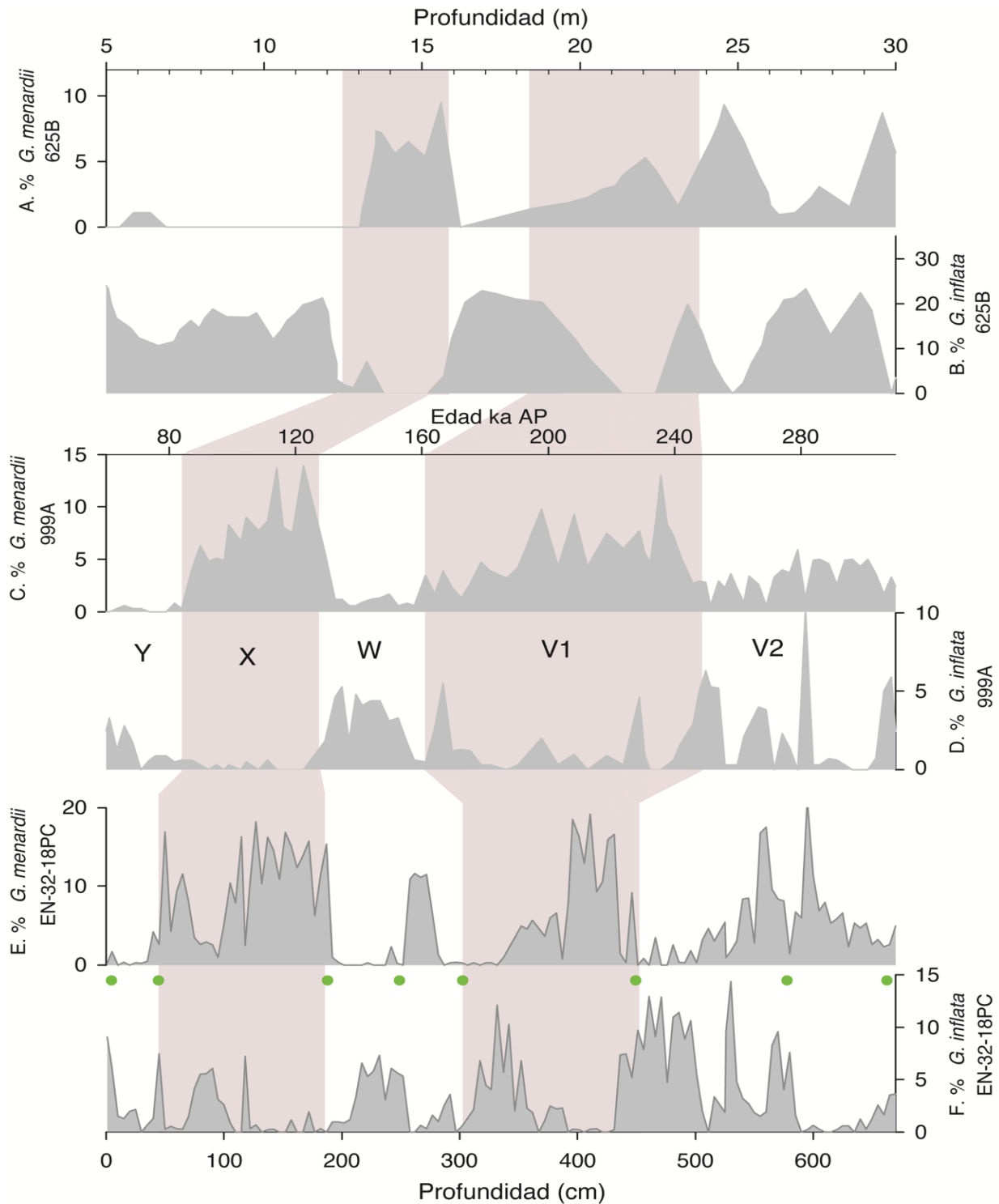


Figura 10. Gráficas de abundancia relativa (%) de las especies *G. menardii* y *G. inflata*. A. y B. Núcleo 625B localizado al NE del golfo de México (Martin et al.,1990).C. y D. Núcleo 999A localizado en el mar Caribe (Martínez et al., 2007). E. y F. Principales indicadores bioestratigráficos del núcleo EN-32-18PC. Los puntos verdes hacen referencia a los puntos de anclaje que se mencionan más adelante. Las bandas rojas representan las biozonas.

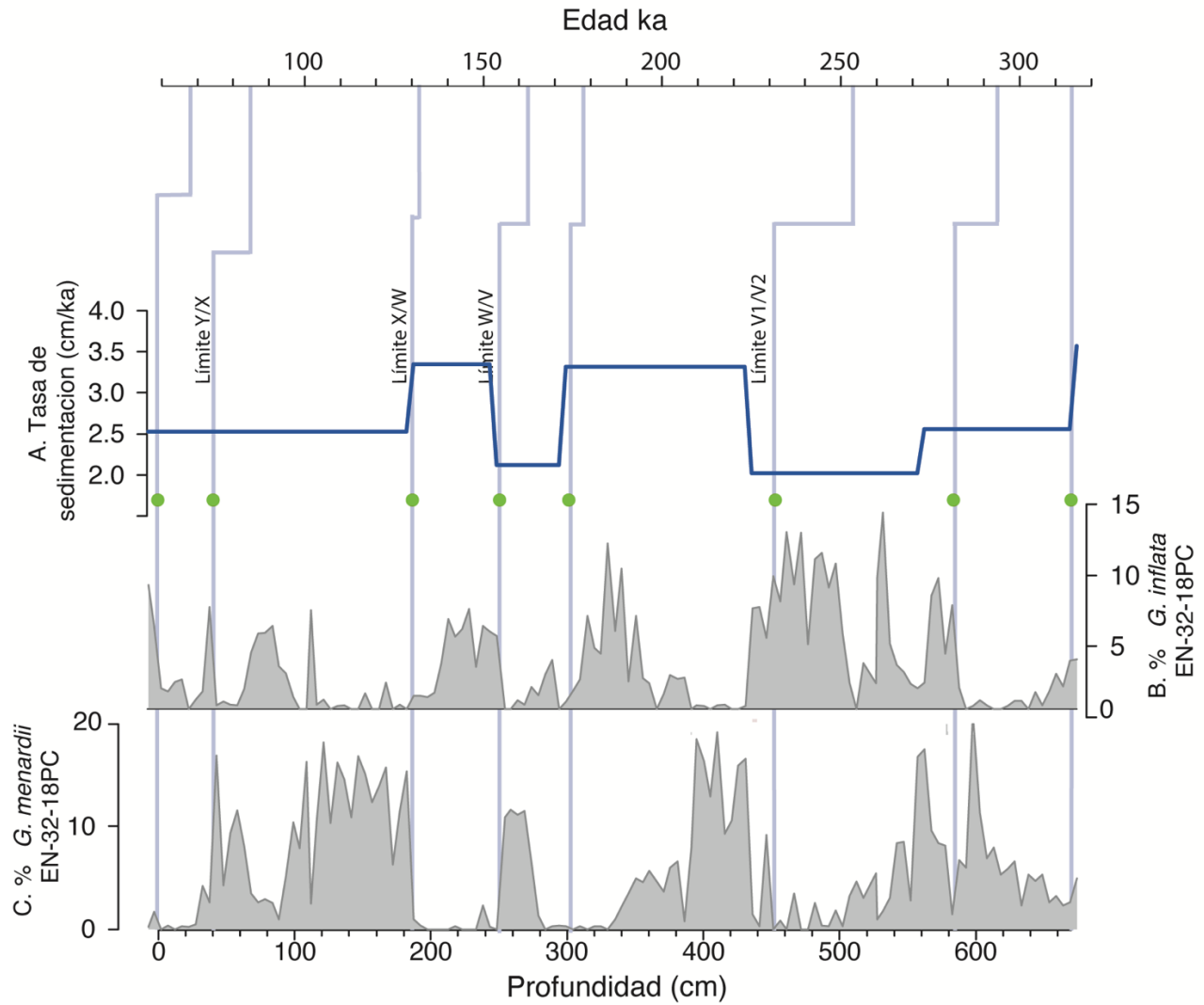


Figura 11. Modelo de edad (profundidad vs edad) del núcleo EN-32-18PC. A. Tasa de sedimentación (cm/ka). B. % *G. inflata*. C. % *G. menardii* del núcleo EN-32.

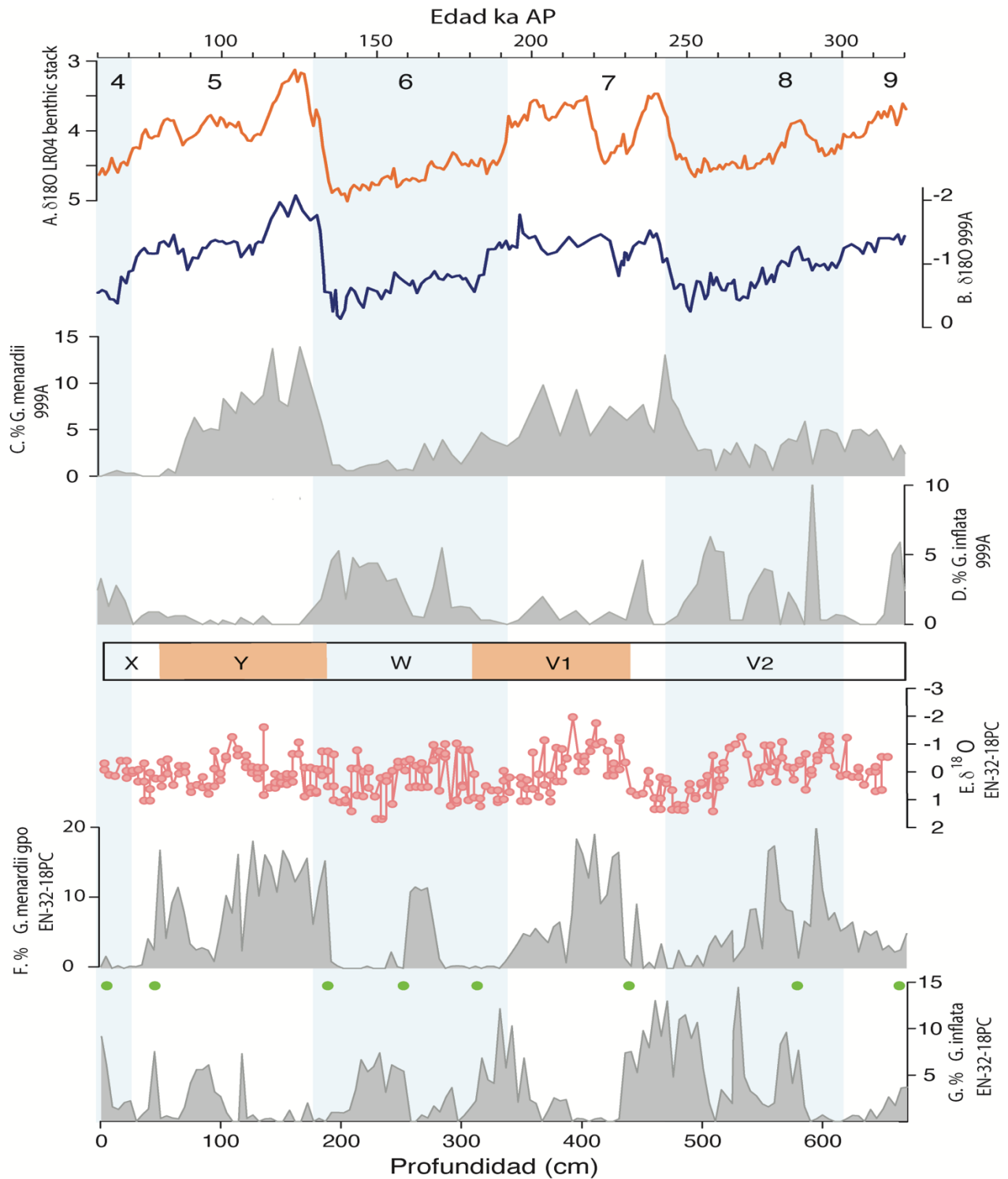


Figura 12. Comparación de datos del núcleo EN-32-18PC con datos bioestratigráficos e isotópicos de otros núcleos de referencia. A. benthic stack LR04 $\delta^{18}O$ (Lisieki y Raymo, 2005). B. $\delta^{18}O$ *G.ruber* del núcleo 999A localizado en el mar Caribe (Schmidt et al., 2006). C. % *G. menardii* y D. % *G. inflata* del núcleo 999A (Martinez et al., 2007). E. % *G. menardii* y D. % *G. inflata* del núcleo EN-32.

5.4 Análisis de isotopía estable de oxígeno

En el núcleo EN-32 los valores de $\delta^{18}O$ muestran gran variabilidad, oscilan entre -1.96‰ hasta 1.70‰ con un valor promedio de 0.09‰ (Fig. 13). En el intervalo entre 308 - 268 ka (MIS-8b,9), los valores de $\delta^{18}O$ se encuentran entre -1.26‰ a 0.65‰ , se observa una tendencia general por debajo del promedio dentro de los valores negativos. Mientras que entre 267 - 248 ka (MIS-8a), los valores oscilan (MIS -0.03 a 1.42‰ con una clara tendencia hacia valores positivos, aunque con menor amplitud. De los 247 - 222 ka (MIS-7d, 7e), los valores se encuentran entre -2.0 a 0.14‰ con un ligero cambio hacia valores más negativos, comparado con el intervalo anterior. De los 221 - 184 ka (MIS-6e, 7a), los valores se encuentran entre -1.13 hasta 1.09‰ con una tendencia hacia valores positivos. Durante 183-156 ka (MIS-6b-d), los valores oscilan -0.99 a 0.68‰ . De los 155 hasta los 104 ka (MIS-5c, 6a), la tendencia general es muy variable con mayores amplitudes -1.60 hasta 1.70‰ . Por último, de los 103 hasta 68 ka (MIS-5b, 4), la amplitud se reduce considerablemente entre -0.5 a 1.04‰ .

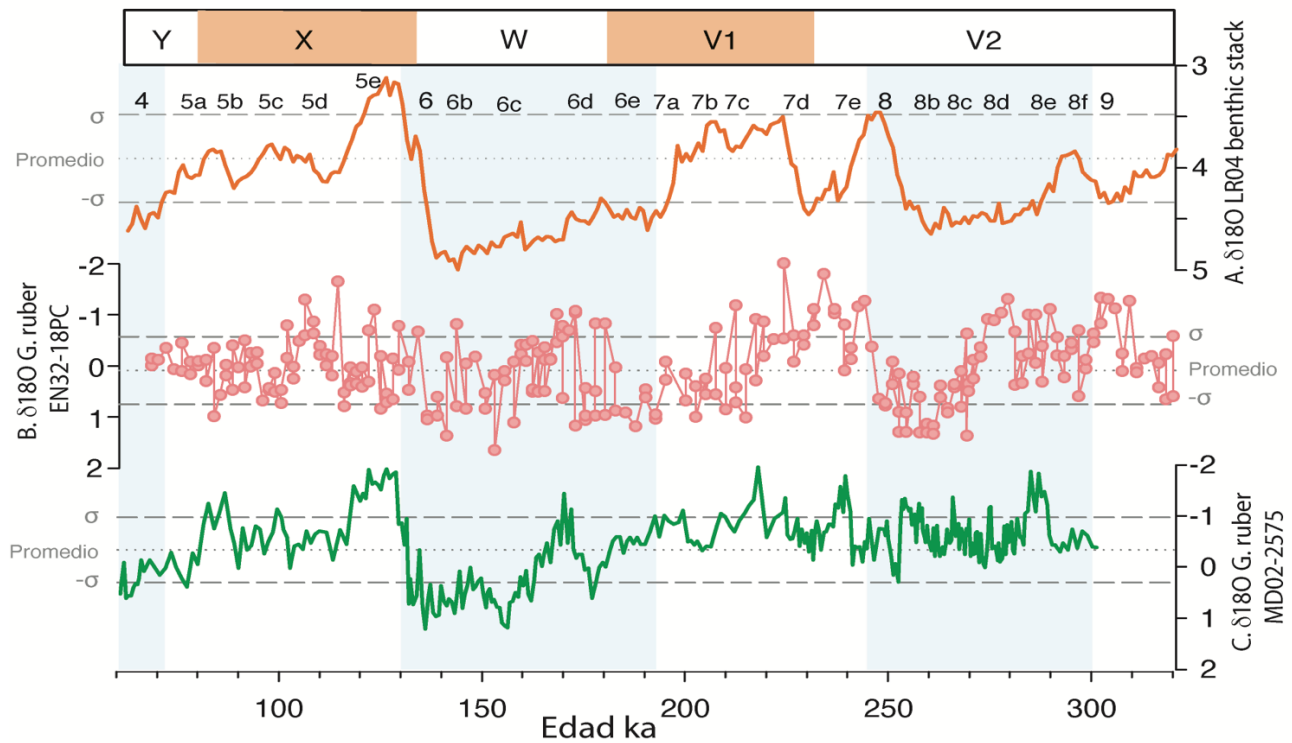


Figura 13. Valores del $\delta^{18}O$. A. stack $\delta^{18}O$ Lisieki y Raymo (2005). B. $\delta^{18}O$ del núcleo EN-32. C. $\delta^{18}O$ del núcleo MD02-2575.

5.5 Análisis de Mg/Ca

Los análisis de Mg/Ca efectuados en las 137 muestras disponibles a lo largo del núcleo se realizaron en dos etapas, con la finalidad de verificar los resultados de acuerdo con los valores regionales esperados (2 a 6 mmol/mol; Anand *et al.* (2003); Dekens *et al.* (2002); Nürnberg *et al.* (2008) y Schmidt *et al.* (2006).

En la primera etapa se analizaron 37 muestras seleccionadas cada 40 cm a lo largo de todo el núcleo (n=50). En ellas se obtuvieron valores que se encuentran entre 2.51-84.31 mmol/mol (Fig. 14A). Estos valores son más variables y altos de lo esperado y reportado en la literatura, valores de 2.5-5.5 mmol/mol Anand *et al.* (2003); de 2-5 mmol/mol Dekens *et al.* (2002); de 3-6 mmol/mol Nürnberg *et al.* (2008); y de 3-5 mmol/mol Schmidt *et al.* (2006).

En la segunda etapa, se pizaron de 15 a 20 foraminíferos planctónicos para las 137 muestras (n=1,096), las cuales fueron lavadas repitiendo los pasos (1) y (2) de la sección 3.4 por al menos 3 veces más de lo que indica la metodología de Barker *et al.* (2003). Finalmente, se obtuvieron valores de Mg/Ca para las 137 muestras analizadas entre 1.49-29.84 mmol/mol (Fig. 14B), y la gran mayoría de los datos oscilan entre 3 a 8 mmol/mol.

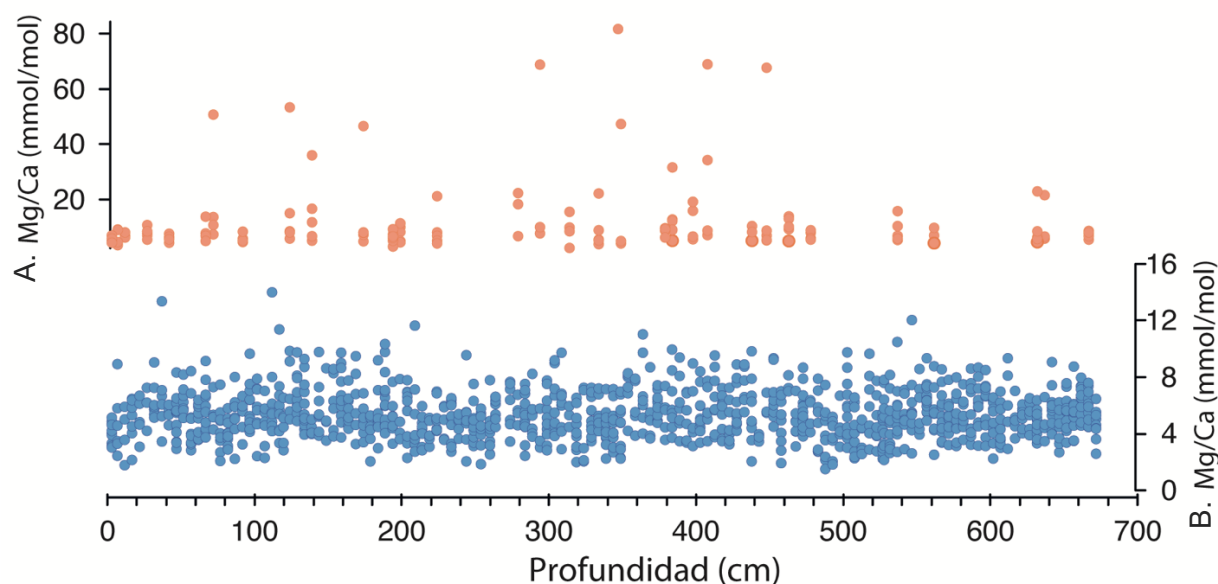


Figura 14. Proporción de Mg/Ca medida en el foraminífero planctónico *G. ruber blanco* (250-300 μ m tamaño de la fracción del núcleo EN-32). A. Círculos naranja, primera etapa se analizaron 37 muestras. B. Círculos azules, segunda etapa 137 muestras fueron analizadas.

Debido a que cada muestra tiene un número distinto de mediciones en las testas de foraminíferos realizado con el LA-ICP-MS, para obtener el registro final se decidió tomar el valor modal de cada muestra (i.e., el valor que se repite con mayor frecuencia en nuestros datos). De esta forma, la moda representa mejor al conjunto de datos de cada una de las muestras (Fig. 15). Al hacer esta reducción los datos de Mg/Ca oscilan entre 2.83 y 8.47 mmol/mol, con un promedio de 5.10 mmol/mol y los errores de las muestras entre ± 0.088 hasta ± 0.684 mmol/mol con un promedio de ± 0.256 mmol/mol.

Entre los 308 a 275 ka, el intervalo de Mg/Ca oscila entre 3.67 hasta 8.47 mmol/mol. De los 274 a 255 ka, los valores de Mg/Ca son más bajos, entre 3 a 4.12 mmol/mol. Para los 254 ka hasta 148 ka, los valores tienen mayor amplitud y oscilan entre 3.22 a 6.35 mmol/mol. De los 147 ka a 68 ka, la amplitud y variabilidad de los datos disminuye y se encuentran entre 4.73 a 6.68 mmol/mol, con cuatro valores extremos por debajo de 4 mmol/mol.

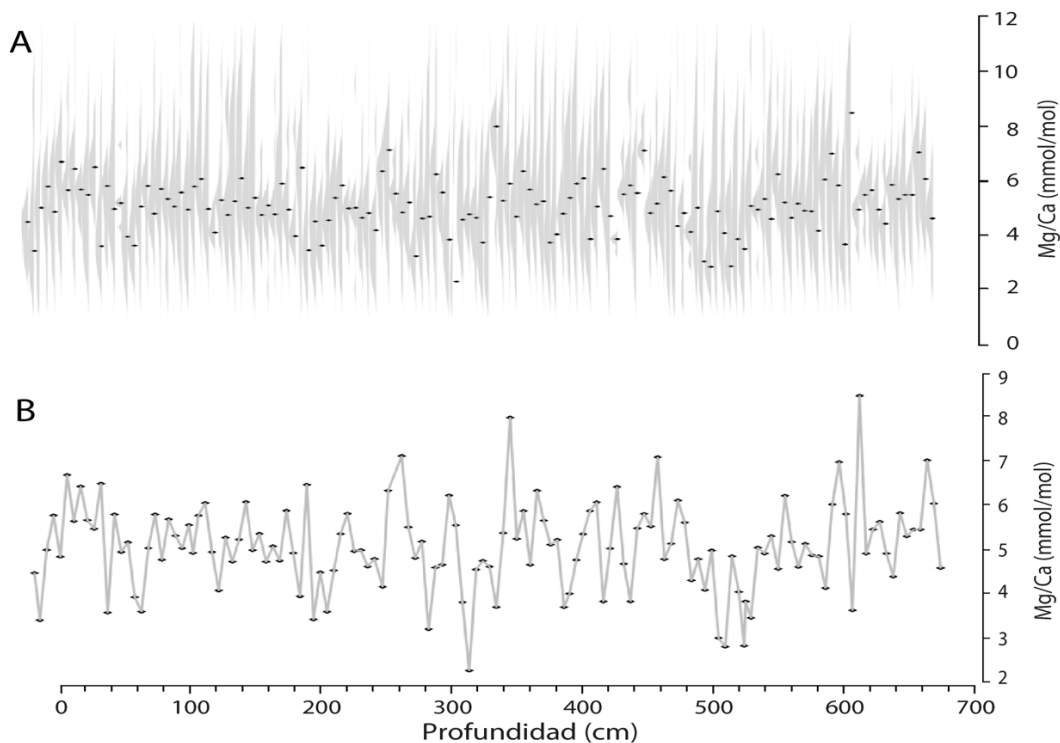


Figura 15. Distribución de la proporción de Mg/Ca. A. Función de densidad de probabilidad sombreado en color gris. Los puntos negros indican el valor modal de cada muestra, es decir el valor que más se repite. B. Gráfico de dispersión con los valores modales a lo largo de todo el núcleo.

5.6 Razones elementales

Las concentraciones de Fe y Mn se monitorearon para identificar contaminación por arcillas o recubrimientos de óxido de manganeso (MnO_2 ; *Mn-oxide coatings*), dado que estos elementos pueden cubrir o adherirse a la superficie de la testa analizada (Barker et al., 2003; Regenberget al., 2007). De esta forma, se obtuvieron las razones Mn/Ca, Mn/Fe, Fe/Ca y Sr/Ca, a las cuales se realizó el mismo procedimiento para obtener el valor modal (Fig. 16). Los valores encontrados en el núcleo EN-32 para el Fe/Ca se encuentran entre 0.234 y 3.796 mmol/mol, promedio 1.33 mmol/mol. El Mn/Ca se encuentra entre 0.029 y 2.52 mmol/mol, promedio 0.197 mmol/mol. Del mismo modo se evaluó la relación Sr/Ca cuyos valores se encuentran entre 0.641 y 15 mmol/mol, promedio 1.67 mmol/mol. Los valores de Mn/Ca mayores a 0.6 mmol/mol pueden indicar presencia de contaminación por recubrimientos de MnO_2 , por lo que se descartaron los valores de Mn/Ca >0.6 mmol/mol ($n=14$). Estas 14 muestras eliminadas coinciden con valores de Sr/Ca >6.5 mmol/mol y valores de Mg/Ca que oscilan entre 3 y 6 mmol/mol. Al final, los valores de las señales de las 5 relaciones geoquímicas (Fig. 17).

Finalmente, antes de llevar a cabo la reconstrucción de la temperatura, se calculó la correlación entre la proporción Mg/Ca con las razones Mn/Ca, Sr/Ca, Fe/Ca y Mn/Fe (Tabla 4). La correlación entre Mg/Ca – Mn/Ca es la más alta con $\tau=0.26$, le sigue la correlación entre Mg/Ca – Sr/Ca; $\tau=0.16$ y, por último, Mg/Ca – Fe/Ca con un valor de $\tau=0.14$ en todas ellas el valor de *p-value* fue menor a 0.05, por lo que la correlación es estadísticamente significativa. La única correlación que no tiene un *p-value* < 0.05 es Mg/Ca – Mn/Fe, lo cual indica que esta correlación no es estadísticamente significativa.

Tabla 4. Coeficientes de correlación de Kendall

| Correlación | p-value | Tau (τ) |
|---------------|---------|----------------|
| Mg/Ca – Mn/Ca | <0.01 | 0.26 |
| Mg/Ca – Sr/Ca | 0.01 | 0.16 |
| Mg/Ca – Fe/Ca | 0.023 | 0.14 |
| Mg/Ca – Mn/Fe | 0.4 | 0.05 |

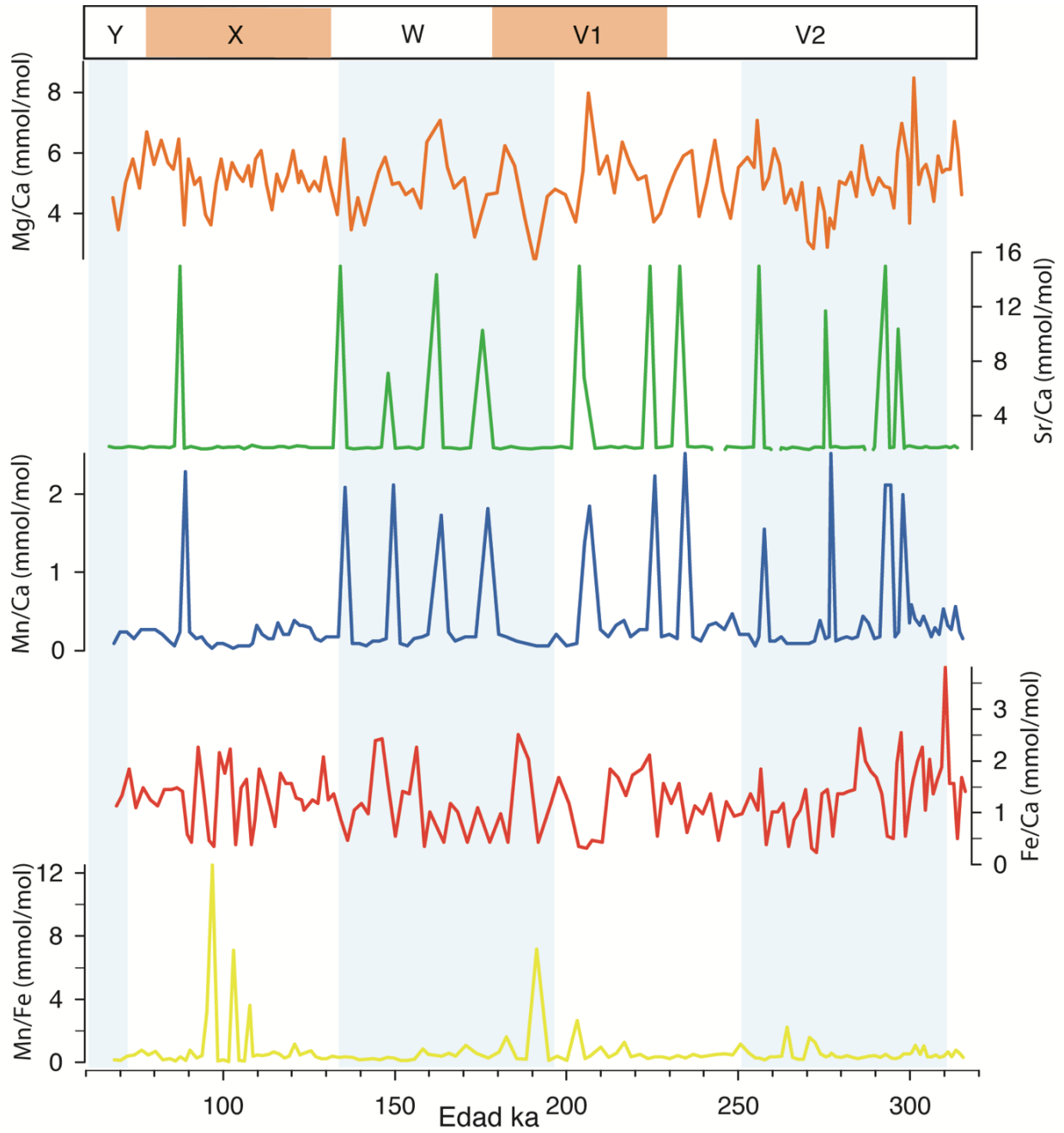


Figura 16. Relaciones geoquímicas, en 137 muestras del núcleo EN-32, mostrando datos extremos. geoquímicas Mg/Ca, Sr/Ca, Mn/Ca, Fe/Ca y Mn/Fe,

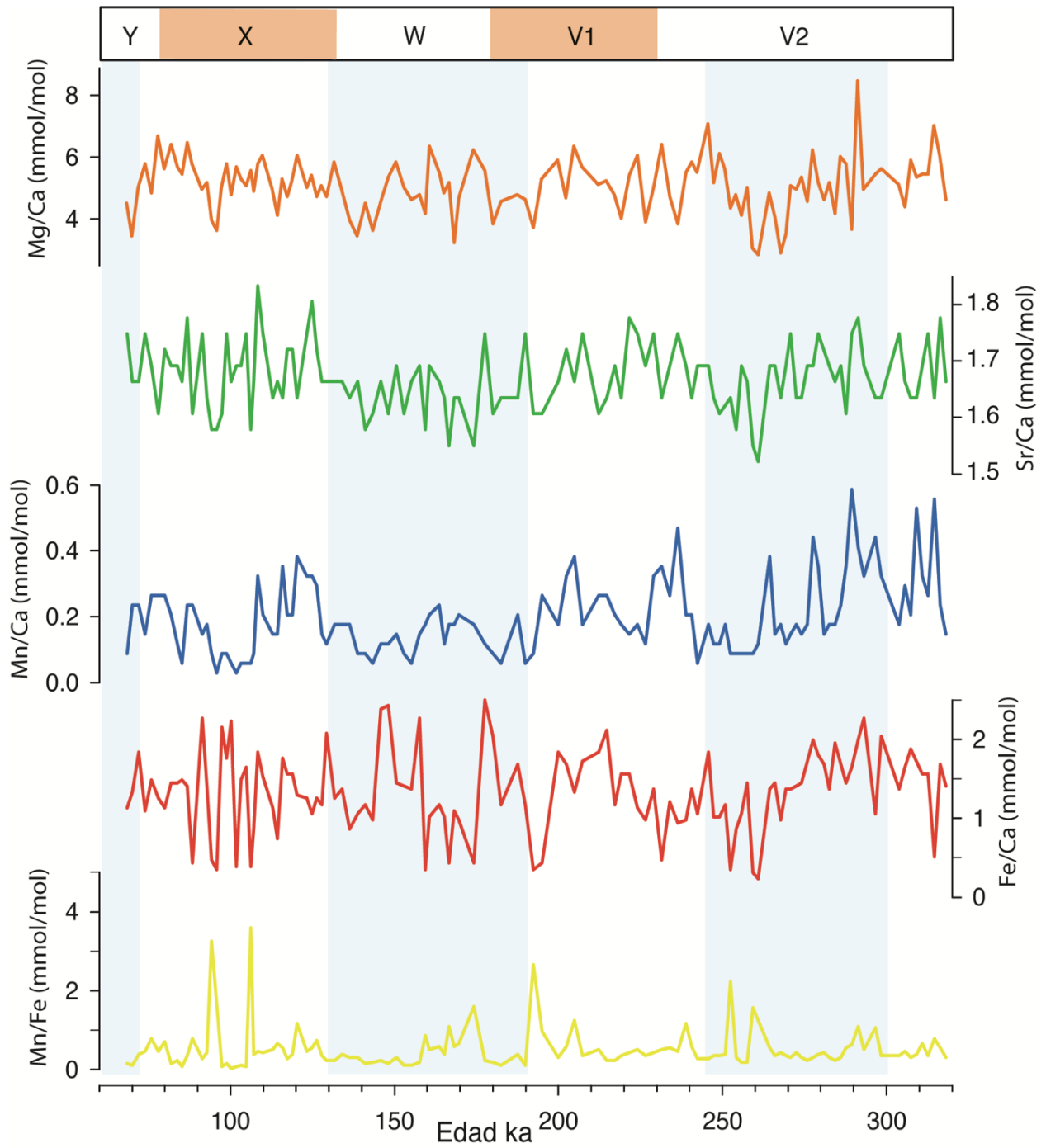


Figura 17. Relaciones geoquímicas Mg/Ca, Sr/Ca, Mn/Ca, Fe/Ca y Mn/Fe sin los datos de Mn/Ca >0.5 mmol/mol del núcleo EN-32.

5.7 Análisis de imágenes con MEB

Con la finalidad de observar daños o rasgos en las paredes de las testas de *G. ruber w* se usó MEB en 18 ejemplares seleccionados aleatoriamente a lo largo del núcleo. Los detalles microestructurales de las testas revelan que las paredes de los foraminíferos planctónicos *G. ruber w*, en general presentan una morfología impecable para determinar a las especies taxonómicamente, pero presentan material adherido en las suturas, así como algunos poros tapados (Fig. 18A y 18B). Con el propósito de observar el interior de la testa rompimos dos ejemplares, cuya pared no muestra rasgos de alteración (Fig. 18C). En las testas con los poros tapados se observan que están obstruidos por material calcáreo (Fig. 18D); en otras (Fig. 18E), el material biogénico se observa “incrustado/pegado” a la pared de la testa. Sin embargo, en ninguna de las anteriores se observa crecimiento de cristales.

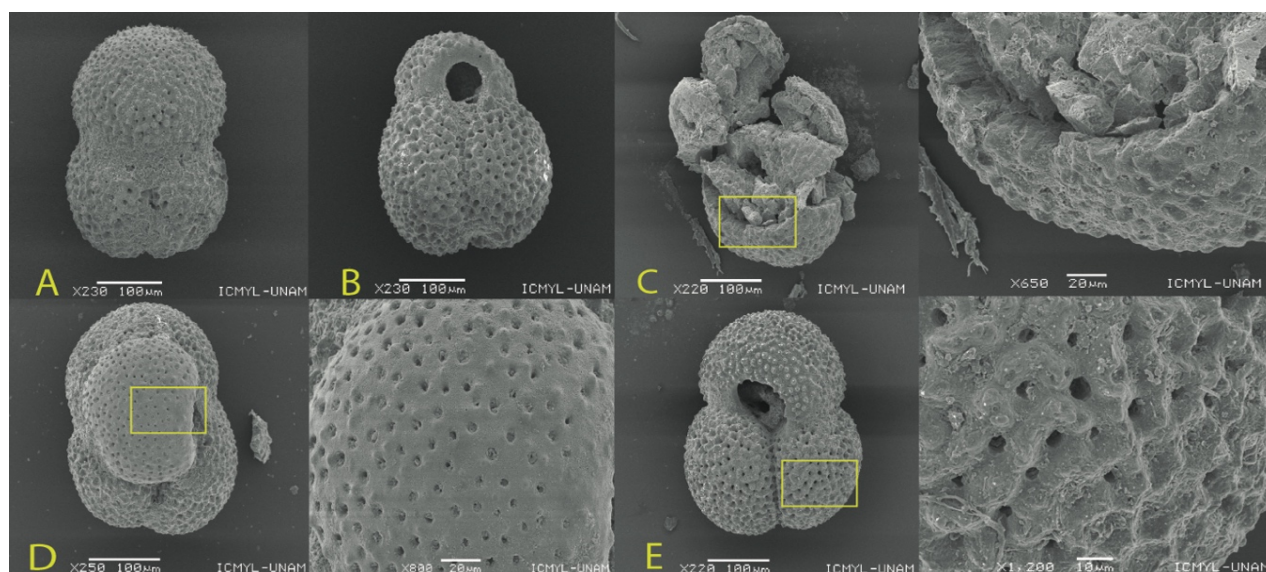


Figura 18. Imágenes del Microscopio Electrónico de Barrido de las testas de foraminíferos planctónicos *G. ruber w* lavados del núcleo EN-32. Las barras indican la escala de las imágenes. Se observan ligeras alteraciones en la pared de la testa, poros tapados y rellenos (infilling).

Es importante resaltar que las alteraciones que a continuación describiremos, no se observan en todas las cámaras de los foraminíferos. Pero elegimos imágenes donde se observan testas con mayor cantidad de material en las suturas o aperturas, y alteración evidente de las paredes (Fig. 19A, B y C). A pesar de que los poros de la testa se observan muy poco debido a que la mayoría están bloqueados, de nuevo, en ningún foraminífero se observan indicios de

crecimiento de cristales, como para relacionarlo con procesos de recristalización. Sin embargo, en ciertas testas se observan alteraciones conocidas como relleno (*infilling*) o incluso sobrecrecimiento (*overgrowth*) (Fig. 19B y 19C).

El desarrollo de sobrecrecimiento gradual se confirma tras observar el recubrimiento de una delgada capa que estrecha y rellena los poros de manera parcial (i.e., se observa obstrucción de poros específicamente por cocolitos, y/o lodo calcáreo).

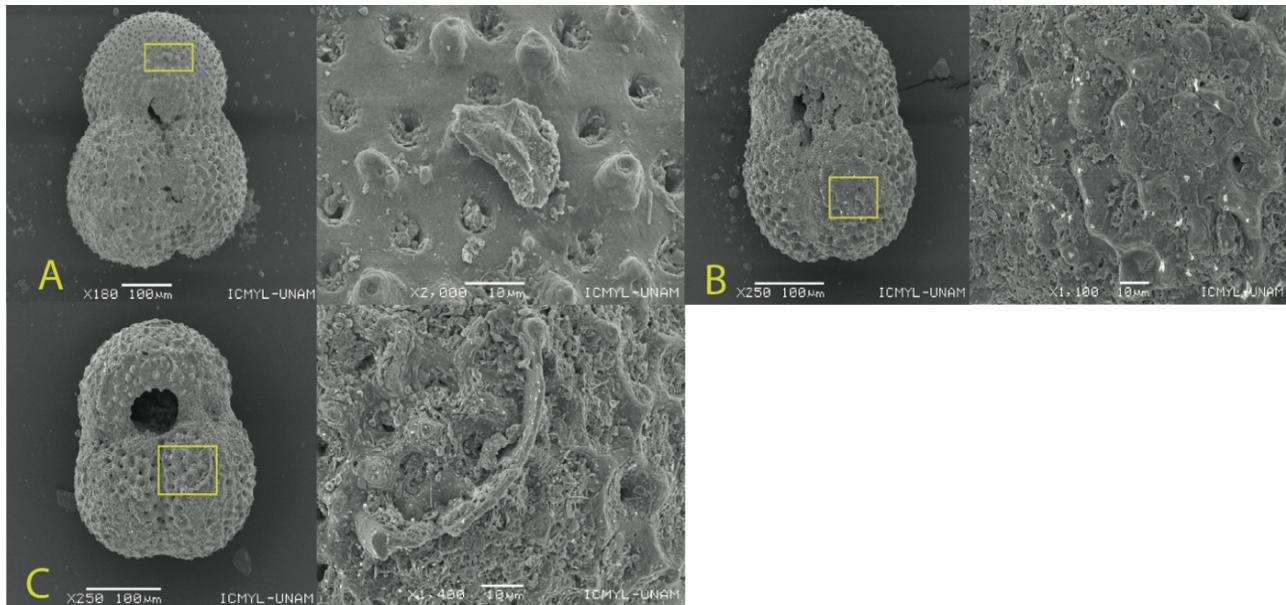


Figura 19. Imágenes del Microscopio Electrónico de Barrido de las testas de foraminíferos planctónicos *G. ruber* w no lavados del núcleo EN-32. Las barras indican la escala de las imágenes. Se observan ligeras alteraciones en la pared de la testa, poros tapados y “agregados” infilling.

Capítulo 6

Discusión

6.1 Sedimentos del núcleo

A partir del análisis realizado al grueso del sedimento (*bulk sediment*), la composición mayoritaria del núcleo EN-32-18PC está conformada por lodos calcáreos, y en menor proporción elementos asociados a arcillas. Esto coincide con estudios previos, que determinan que el constituyente principal del sedimento al este del golfo de México son los lodos calcáreos (Gould *et al.*, 1955), y que en las zonas circundantes predominan las margas sedimentarias, que son una mezcla de sedimentos calcáreos de cocolitofóridos/foraminíferos más arcillas (Fig. 7) (Balsam y Beeson, 2003).

6.2 Análisis de isotopía estable de oxígeno

Con base en la información bioestratigráfica se sabe que el registro marino abarca desde la biozona *V* hasta la biozona *Y*. De acuerdo con los trabajos de Ericson y Wollin (1954), Martin *et al.* (1990) y Martínez *et al.* (2007) la biozona *V2*, abarca el final del MIS-9, todo el MIS-8 y el inicio del MIS-7; la biozona *V1* comprende la mitad del MIS-7 y parte del MIS-6; la biozona *W* incluye todo el MIS-6; la biozona *X* la parte final del MIS-6 y gran parte del MIS-5; por último, la biozona *Y* abarca el final del MIS-5 y el inicio del MIS-4 (Tabla 4, Fig. 12). El intervalo entre finales del MIS-9 e inicios del MIS-4 abarca de los 320 ka hasta los 68 ka.

Al comparar el registro de $\delta^{18}\text{O}$ del foraminífero planctónico *G. ruber* con otros de sitios cercanos, observamos que la tendencia general de las curvas isotópicas regional es más variable para el registro isotópico planctónico que el bentónico (stack LR04) (Fig. 20). Al comparar los valores de $\delta^{18}\text{O}$ del núcleo EN-32, este varía desde -2‰ hasta 1.7‰, y los núcleos 999A ubicado en el mar Caribe y el núcleo *MD02-2575* localizado en el cañón DeSoto al norte del golfo muestran una señal de escala glacial-interglacial, con intervalos de -2.07‰ a -0.13‰ y de -1.98‰ a 1.19‰ respectivamente.

Para el intervalo que abarca de los 250 a 273 ka, la tendencia del núcleo EN-32 se asemeja más al *MD02-2575* con cambios hacia valores positivos, mientras que en el 999A no se observa dicha tendencia. La razón por la cual el núcleo EN-32 se asemeja más al *MD02-2575* se sugiere que ambos se encuentran dentro del golfo. Durante el MIS-7, entre los 240 a 220 ka la tendencia general es similar al 999A y al 2575, mientras que para los 220 hasta 180 ka los valores tienden a ser mucho más positivos ($\sim 1\%$) comparado a los otros núcleos con valores entre -1‰ a 0.3‰. Al igual que en el núcleo 2575, para el inicio del MIS-6 ~ 180 ka a 150 ka, en el núcleo EN-32 se observa un cambio hacia valores negativos del $\delta^{18}\text{O}$ y para el final del MIS-6 los valores tienden a ser positivos. Definitivamente, la transición entre MIS-6 al MIS-5 no se logra identificar en el núcleo EN-32, mientras que en el 999A o el *MD02-2575* los valores se encuentran cercanos a -2‰, donde el cambio hacia valores negativos es bastante claro (diferencia de más de 1.5 ‰, transición MIS6-MIS-5). En el núcleo EN-32, cerca de los 100 ka se observa un aumento ($\sim 1\%$). Para finales del MIS-5, la tendencia tiene mucha variabilidad, la señal no es del todo clara y hay discrepancias con los otros núcleos cercanos. De esta manera, se observa una tendencia atípica en el $\delta^{18}\text{O}$ del núcleo EN-32, que pudiera ser causado por otro factor que discutiremos más adelante. En resumen, se observa que el núcleo estudiado tiene un ligero (1 ‰) corrimiento hacia valores positivos y la señal del $\delta^{18}\text{O}$ durante el MIS-5 es diferente a lo esperado, pues la tendencia de los núcleos cercanos no coincide con lo observado en el núcleo EN-32.

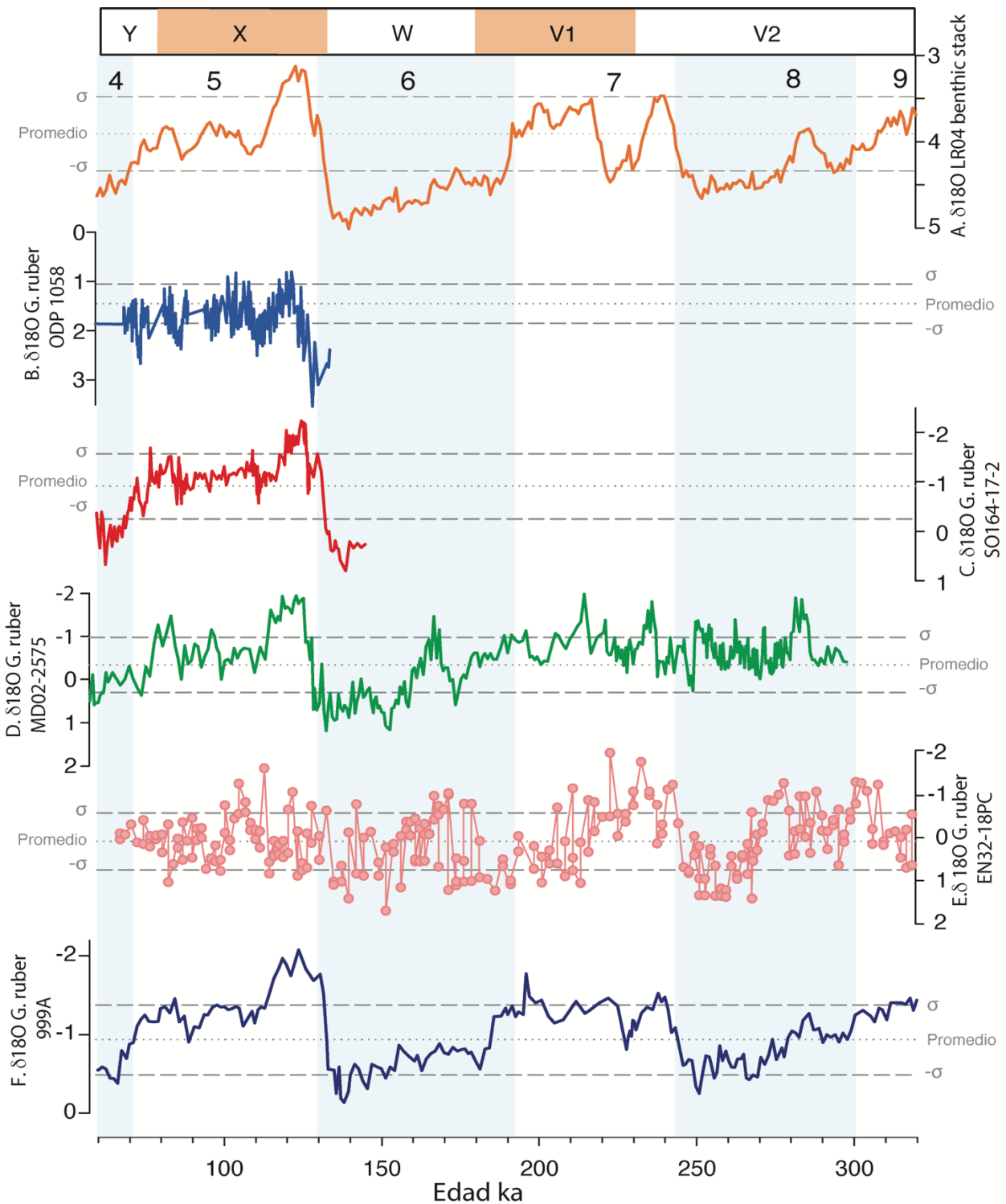


Figura 20. A. stack LRS04 $\delta^{18}O$ (Lisieki y Raymo, 2005). B. $\delta^{18}O$ del núcleo C. $\delta^{18}O$ del núcleo SO164-17-2 (Bahr et al., 2011). D. $\delta^{18}O$ del núcleo MD02-2575 ubicado al norte del golfo (Ziegler et al., 2008) E. $\delta^{18}O$ del núcleo EN-32-18PC. F. $\delta^{18}O$ del 999A localizado en el mar Caribe (Schmidt et al., 2006).

6.3 Análisis de Mg/Ca

A partir de los datos de Mg/Ca obtenidos en el LA-ICP-MS para el núcleo EN-32 los valores oscilan entre 3 a 8 mmol/mol, mientras que, en el 999A, MD02-2575 y SO164-17-2 los valores se encuentran entre 3 a 6 mmol/mol. De tal modo, que en nuestro registro se observan valores por arriba de lo reportado en los núcleos cercanos, además de que la tendencia en general es diferente (Fig. 21).

Los valores más altos de Mg/Ca en el núcleo EN-32 corresponden a la edad de 303 ka con valores de 7.02 mmol/mol; 288 ka con 8.47 mmol/mol, 251 ka con 7.07 mmol/mol, y del intervalo que abarca los 78 a 87 ka entre 6.68 a 6.46 mmol/mol. El intervalo entre el MIS-9 al MIS-7 es donde se encuentran valores > 6 mmol/mol. De esta manera, las reconstrucciones de temperatura basadas en Mg/Ca pueden generar estimaciones alejadas de la realidad. Existe la posibilidad de que las testas de foraminíferos tuvieran sobre-crecimiento (Bahr *et al.*, 2011) debido a dos posibles procesos que analizaremos dos secciones más adelante.

Evidencia de valores de Mg/Ca >6 mmol/mol en foraminíferos planctónicos (incluyendo *G. ruber*) han sido reportados en núcleos del mar Caribe y Atlántico noroccidental. En particular, Regenberg *et al.* (2007) observaron valores de Mg/Ca >6 mmol/mol para el MIS-5 y estadios anteriores, donde los elevados valores de Mg/Ca coincidían con valores altos de $\delta^{18}\text{O}$ y Sr/Ca <1.3 mmol/mol. cuyos autores sugieren que pueden relacionarse con sobrecrecimiento inorgánico diagenético. En otro trabajo, Groenenveld *et al.* (2008) concluyen que la diagénesis puede ser responsable de los valores anómalamente altos de Mg/Ca, de hasta 7 mmol/mol. De la misma manera, estudios previos en el *Little Bahama Bank* mostraron valores de Mg/Ca en foraminíferos planctónicos entre 6 y 12 mmol/mol (Rosenthal *et al.*, 2000; Reuning *et al.*, 2005).

En nuestro registro del núcleo EN-32, cabe destacar que los valores de Sr/Ca se encuentran por arriba de 1.5 mmol/mol en los intervalos donde la proporción Mg/Ca >6 mmol/mol, además de que la curva de $\delta^{18}\text{O}$ coincide con el rango de valores esperado. Sin embargo, es claro que los valores de $\delta^{18}\text{O}$ no muestran el comportamiento esperado, ni tampoco muestra valores altos durante intervalos de Mg/Ca >6 mmol/mol. Entonces, para terminar de evaluar

una posible contribución por contaminación con minerales arcillosos o recubrimientos con alto contenido de magnesio, hierro y/o manganeso, adicional a las proporciones Mg/Ca y Sr/Ca, se determinaron las proporciones de Fe/Ca y Mn/Ca, que se discutirán en el siguiente apartado.

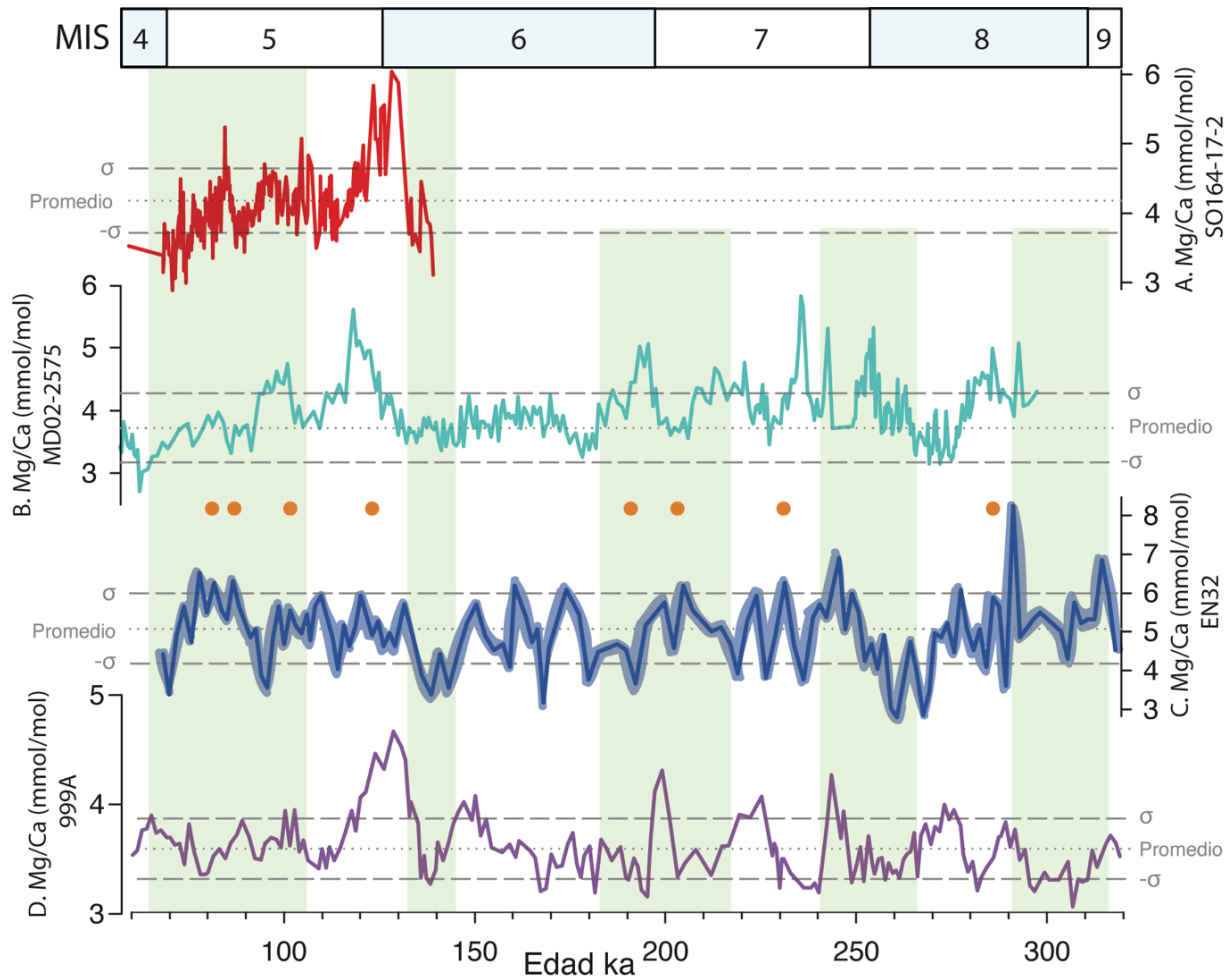


Figura 21. A. Mg/Ca del núcleo SO164-17-2 ubicado en el estrecho de Florida (Bahr et al., 2011). B. Mg/Ca del núcleo MD02-2575 ubicado al norte del golfo (Ziegler et al., 2008) C. Mg/Ca del núcleo EN-32-18PC, azul sombreado indica el rango de error en las mediciones de Mg/Ca. D. Mg/Ca del 999A localizado en el mar Caribe (Schmidt et al., 2006). Franjas verdes indican los intervalos en los que la señal del núcleo EN-32 se asemeja a los núcleos cercanos. Círculos naranjas indican las muestras en las que se tomaron imágenes MEB.

6.4 Razones elementales

Debido a que en el registro sedimentario EN-32 se encontraron valores atípicos de Mg/Ca (>6 mmol/mol) y una gran variabilidad en los valores de $\delta^{18}\text{O}$, analizamos las relaciones de Sr/Ca, Mn/Ca, Mn/Fe y Fe/Ca para determinar si existe evidencia de diagénesis temprana (Fig. 22). De acuerdo con Barker *et al.* (2003) y Regenberg *et al.* (2007), las testas de foraminíferos con razones Fe/Ca > 0.2 mmol/mol y Mn/Ca > 0.6 mmol/mol, indican respectivamente contaminación por arcillas y recubrimientos. Dado que nuestros datos se encuentran por arriba de ambos valores límite, deducimos que las arcillas no pudieron ser totalmente eliminadas de las testas, a pesar de realizar enjuagues mucho más exhaustivos que los que establece el propio método (Fig. 22).

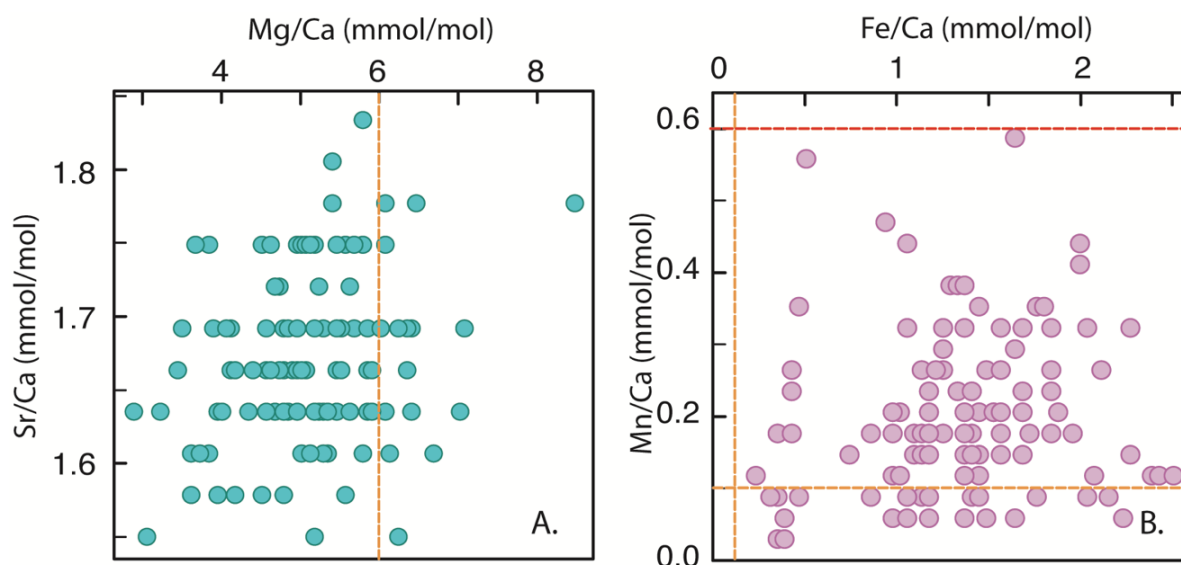


Figura 22. Relaciones geoquímicas. A. Mg/Ca vs Sr/Ca línea naranja representa los valores esperados o típicos de Mg/Ca=6 mmol/mol para la región. B. Fe/Ca vs Mn/Ca la línea naranja representa los valores límite para determinar que las muestras no poseen contaminación por arcillas o recubrimientos de óxido de Mn 0.2 mmol/mol y 0.1 mmol/mol, respectivamente. La línea roja indica valores máximos con evidencia de sobre-crecimiento asociado al Mn.

También se evaluó la relación Sr/Ca de la calcita en los foraminíferos, la cual recientemente se ha establecido como indicador de diagénesis, ya que distingue entre individuos alterados y prístinos. La calcita de los foraminíferos se considera inalterada si el Sr/Ca es >0.9

mmol/mol durante el Holoceno (Regenberg *et al.*, 2007), y los valores de Sr/Ca <1.2 mmol/mol indican que los foraminíferos plantónicos han sido alterados por procesos de recristalización (Edgar *et al.*, 2015). En el núcleo EN-32, los valores de Sr/Ca se encuentran por arriba de 1.5 mmol/mol con un promedio de 1.67 mmol/mol, con lo que se puede descartar la presencia de procesos de recristalización en las testas de *G. ruber w*. Sin embargo, los valores de Sr/Ca en los foraminíferos planctónicos modernos oscilan entre 1.25-1.70 mmol/mol, por lo que valores >1.7 mmol/mol se consideran anómalos. Recientemente se ha observado que los procesos de recristalización de carbonatos en la peri-plataforma, especialmente de la aragonita rica en Sr, suele producir un incremento en el Sr disuelto, así como en la proporción Sr/Ca (Swart and Guzikowski, 1988; Swart and Burns, 1990; Eberli *et al.*, 1997a). El estudio de Groenenveld *et al.* (2008) explica entonces, que los valores altos pueden ser consecuencia de crecimiento excesivo, disolución y reprecipitación de aragonita. Sin embargo, en las muestras del núcleo EN-32 no pudimos verificar su presencia dado que no realizamos análisis para determinar la presencia de aragonita.

Al correlacionar la proporción de Mg/Ca y de Mn/Ca ($\tau = 0.26$), ambos tienen una ligera correlación positiva, lo cual podría indicar que el Mg/Ca se relaciona con los recubrimientos (*coatings*) de Mn (Kasper-Zubillaga *et al.*, 2019), es decir que a pesar de que las muestras se lavaron más de lo establecido por Barker *et al.* (2003) aún hay indicios de una leve contaminación. Asimismo, la correlación de Mg/Ca y de Fe/Ca ($\tau = 0.14$) indica que las muestras tienen ya sea contaminación por arcillas, o bien, una relación con recubrimientos de óxidos de Fe. A pesar de que los valores de Fe/Ca en general son mucho más altos (0.5-2.5 mmol/mol) que lo establecido como límite en 0.2 mmol/mol (Barker *et al.*, 2003), el Mn/Ca muestra valores entre 0-0.6 mmol/mol, con una mayoría de datos cercanos al límite de 0.1 mmol/mol. La correlación más fuerte se obtuvo entre la proporción Mg/Ca y Mn/Ca, esto indica que las testas de los foraminíferos planctónicos *G. ruber w* pueden tener recubrimientos de Mn, generando que los valores de la proporción Mg/Ca sean altos.

En el núcleo EN-32 aún no es clara la razón por la cual los valores de Fe/Ca son tan altos. Una posibilidad se relaciona con la presencia de glauconita, un mineral arcilloso del grupo de los silicatos ($\text{KMg(Fe,Al)(Si}_3\text{O}_6)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) reportado dentro del golfo (Balsam y Beeson, 2003). Los valores más altos de glauconita se ubican en los bordes de las plataformas carbonatadas frente al sur de Florida y Yucatán (Balsam y Beeson, 2003). En estas regiones, se favorece la formación de glauconita porque es un área poco profunda, con bajas tasas de sedimentación y bajo suministro de material terrígeno. Otra posibilidad, es que el Fe presente esté relacionado con el transporte de material eólico o fluvial que llega hasta el escarpe de Campeche, que no fue posible eliminar de las testas después de tantos enjuagues y lavados (Kasper-Zubillaga et al., 2019). Lo anterior entonces, podría ser evidencia de diagénesis temprana, dado que es un hecho, el excelente grado de preservación en la morfología de las testas. En este punto podemos sugerir que, para aclarar esta idea se requerirá de un análisis que determine el tipo de arcillas presentes, situación que queda fuera de los objetivos de este trabajo. Finalmente, lo que si se realizó para tratar de dar explicación a los valores atípicos de Mn/Ca (>0.1 mmol/mol), Sr/Ca (>1.7 mmol/mol), y Fe/Ca (>0.2 mmol/mol) fue observar con imágenes de MEB, testas de foraminíferos que presentaban indicios de un sobre-crecimiento de material carbonatado, como se discutirá a continuación.

6.5 Análisis de imágenes con MEB: ¿alteración diagenética?

En las testas de organismos *G. ruber w*, algunas de las paredes de las últimas y penúltimas cámaras presentan material calcáreo adherido a las suturas y poros, e incluso evidencia de relleno de testas. Por lo anterior, se decidió comparar diversas imágenes de artículos previamente publicados. En primer lugar, observamos las imágenes del trabajo de Regenberg et al. (2007), quienes dicen que, el sobre-crecimiento gradual se puede confirmar siempre y cuando se observe el recubrimiento de una capa lisa delgada de calcita que estreche y rellene los poros de manera parcial o total, incluso como obstrucción de poros por cocolitos (ooze calcáreo).

En el núcleo EN-32, las Figs. 23B y 23D muestran gran parecido con las imágenes publicadas por Regenber *et al.* (2007), en especial cuando comparamos las muestras con valores de Mg/Ca dentro de los valores esperados (<6 mmol/mol) (ver Fig. 22A) y aquellas con valores anómalos (>6 mmol/mol) (Fig 23C). En la Fig. 23C, la pared se observa ligeramente perturbada, los poros se estrechan y la pared no es del todo lisa. Aunque no en todos los foraminíferos se observan dichas estructuras, definitivamente a ningún ejemplar del núcleo EN-32 se le observan cristales euhédricos de precipitados secundarios que cubren o rellenan la parte externa de las crestas y poros. Por ejemplo, en la Fig. 23B la estructura de la pared se ve casi intacta debido a que el tamaño de los poros no se ve reducido, aunque con una gran cantidad de material obstruyendo los poros anchos.

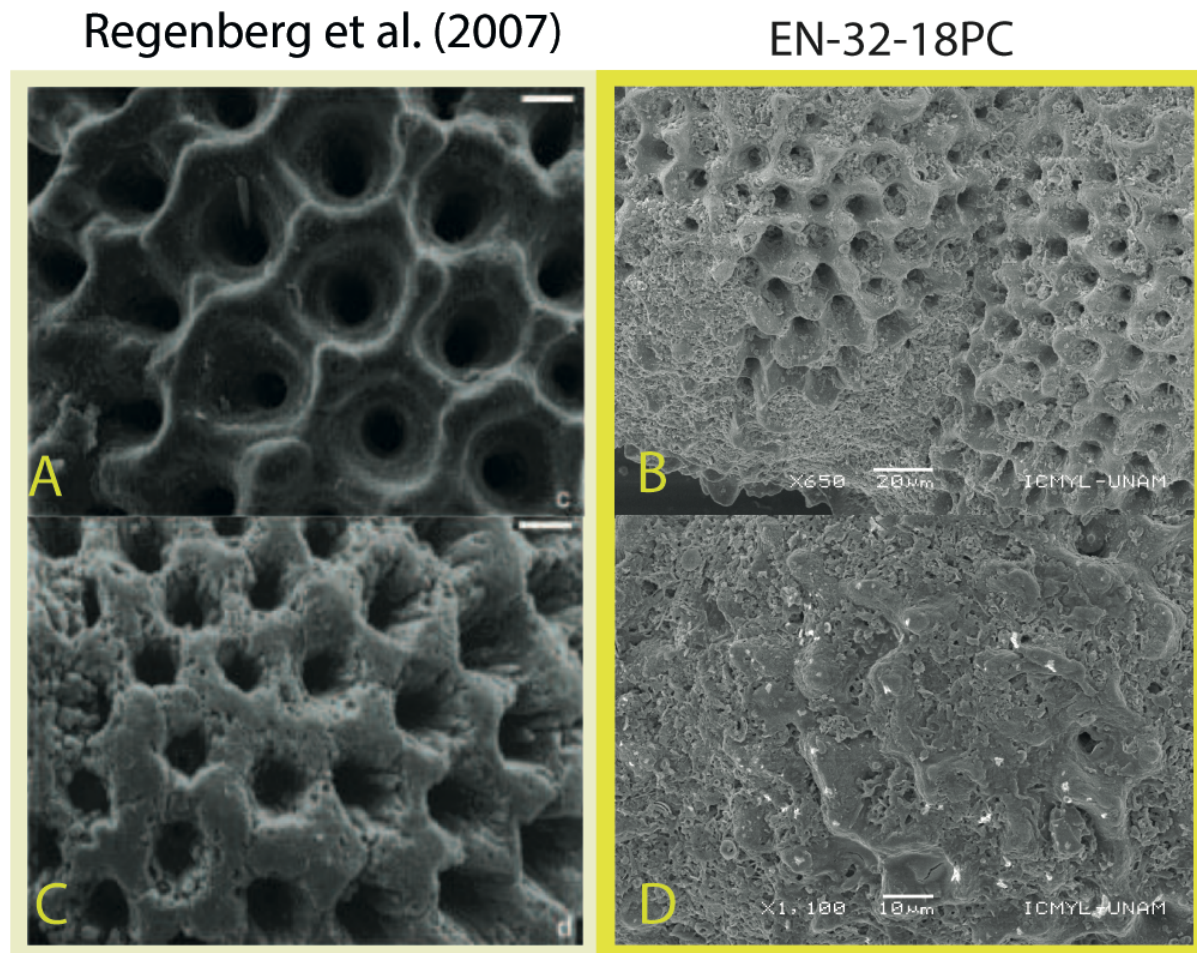


Figura 23. A y C Testa de *G. ruber w.* Escala de la barra=10 μm (Regenber *et al.*, 2007). B y D *G. ruber w.* en el núcleo EN-32.

Luego, en la Fig. 24A, en las secciones transversales de la pared de la cámara, se observa la textura microgranular de calcita biogénica, donde la estructura de la pared se muestra intacta, con poros anchos en toda la pared y superficies internas lisas, sin evidencia de sobrecrecimiento. Para ilustrar el caso contrario, la Fig. 24B muestra las secciones transversales de la pared de la cámara con sobrecrecimiento, y presencia de cristales euhédricos en el interior de la testa que estrechan los poros, y casi los cierran por dentro. En la Fig. 24C se muestra la sección transversal de la pared de la cámara de un foraminífero del núcleo EN-32, en el cual se observan los poros anchos en toda la pared, sin presencia de microcristales, pero de nuevo se observa material en el interior, a pesar de que se enjuagó exhaustivamente.

Regenberg et al. (2007)

EN-32-18PC

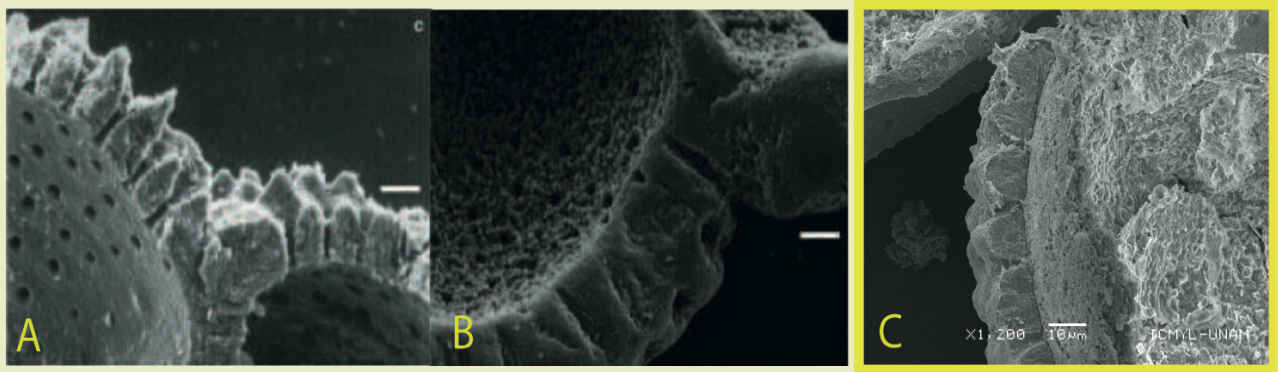


Figura 24. Imágenes MEB de secciones transversales de paredes de cámaras de los foraminíferos planctónicos abiertas. A. *G. ruber w* del núcleo EN-32. B. *G. ruber w* con valores de Mg/Ca anómalo sin limpiar. C. *G. ruber w* con valores de Mg/Ca anómalo lavado. (Regenberg et al., 2007).

Ya que la calcita inorgánica contiene más de un orden de magnitud de Mg comparado con la calcita ontogénica de los foraminíferos planctónicos, solo una pequeña cantidad de remanente de sobre-crecimiento en las testas podría ser suficiente para aumentar la proporción de Mg/Ca en la calcita (Regenberg et al., 2007). Hoogakker et al. (2009) observaron que el recubrimiento rico en Mg en *G. ruber* tampoco pudo ser removido completamente durante el proceso de limpieza, y con ello explican sus valores altos y dispersos de Mg/Ca. Evidencia similar es presentada por Groeneveld et al. (2008) en muestras del Caribe

durante el Plioceno. Por otro lado, Nürnberg *et al.* (1996) y Ferguson *et al.* (2008) reportan que la señal elemental de las testas no se altera de manera significativa, debido a que es removida fácilmente con el protocolo de limpieza y que la calcita rica en Mg es lábil.

Kontakiotis *et al.* (2011) en un estudio en el mar Egeo (este del mar Mediterráneo), mencionan que cuando *G. ruber w* se encuentra en condiciones de muy alta evaporación con salinidades entre $37 < S < 38.5$ UPS, precipitados secundarios se hayan juntos en toda la periferia de las testas (Fig. 25a-d). Frecuentemente en sus testas, se observa que la extensión del sobrecrecimiento disminuye con la posición de la última vuelta del enrollamiento del foraminífero, paralelo a la apertura (Fig. 25d). En el núcleo EN-32, un sobre-crecimiento similar se aprecia en las imágenes de algunas paredes de las testas de los foraminíferos (Fig. 25g-j). Antonaraku *et al.* (2016) describe el sobrecrecimiento como un agrandamiento de diferentes partes de la testa (Fig. 25e-f). Los cristales euhédricos y los orificios de las espinas se van modificando conforme la superficie externa de las testas (bases de las espinas y poros) y las paredes de la cámara se engrosan.

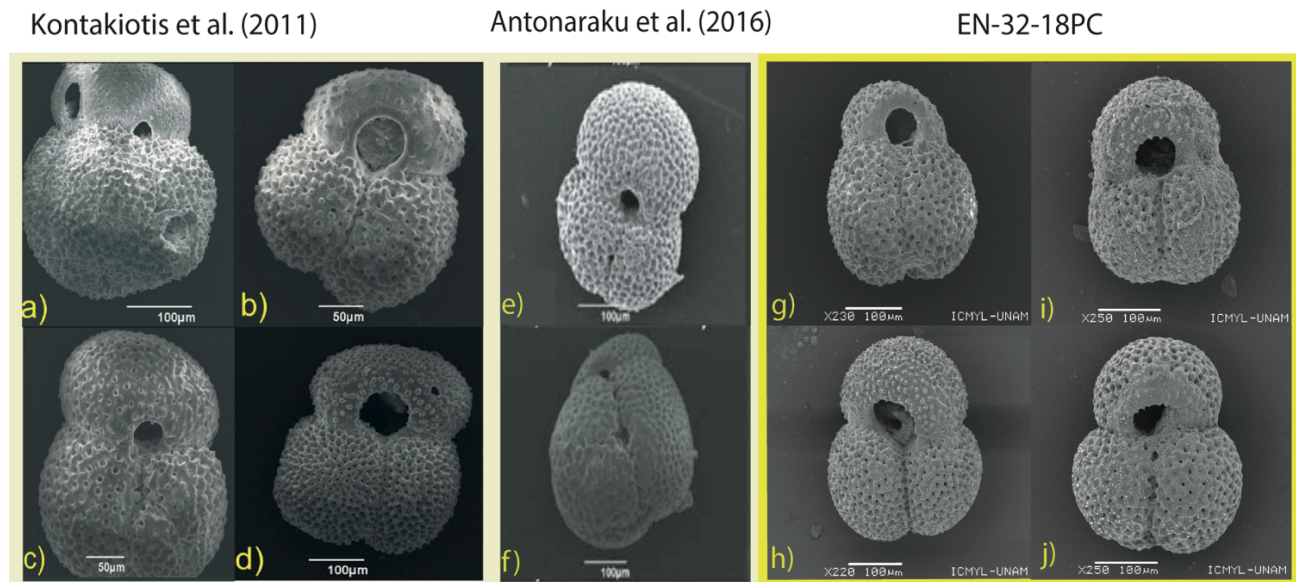


Figura 25. Comparación de imágenes a partir de la Microscopia Electrónica de Barrido en ambientes con salinidades mayores al promedio oceánico de 35 UPS. a-b ($35 < S < 37$ UPS); c-d ($37 < S < 38.5$ UPS) (Kontakiotis *et al.*, 2011). e-f $S 38.5$ UPS (Antonaraku *et al.*, 2016). g-j ($35.5 < S > 37$ UPS), este estudio.

Del mismo modo, Kontakiotis *et al.* (2011) describen y muestran detalladamente las características de la morfología de la parte externa de la testa (Fig. 26a-d) y confirman que gran parte de sus testas no están formadas por calcita ontogénica si no por calcita post-depósito con indicios de una diagénesis temprana, con cristales romboédricos entre 2 a 5 mm. Cuando el sobre-crecimiento se observa como cristales euhédricos que se desarrollan hacia afuera desde la pared externa forman una capa casi lisa de calcita (Fig. 26a). Las paredes externas cubiertas de micro-cristales euhédricos, cuando cubren las crestas externas y, a veces, estrechan los poros, pueden llenarlos desde dentro, e incluso casi cerrarlos por completo. En estos casos, se observa un patrón poligonal bien desarrollado de crestas entre los poros (Fig. 26b), formados por placas planas de calcita durante la calcificación ontogénica, mientras que los cristales euhédricos y los agujeros de las espinas aumentan su topografía en la superficie externa de las testas (Fig. 26c-d).

En el mar Egeo, considerado un caso particular y extremo en comparación con lo identificado en el núcleo EN-32, incluso se han definido estadios de sobre-crecimiento llamados OGA1, OGA2, OGA3, por su grado de severidad (Antonaraku *et al.*, 2016; Kontakiotis *et al.*, 2017). Kontakiotis *et al.* (2017) describen el sobre-crecimiento como un proceso gradual que forma una capa de calcita lisa que cubre la parte externa de las crestas. Se considera esta clasificación, al comparar las testas del núcleo EN-32 se observa que las testas se semejan al estadio OGA1, o hasta OGA2, debido a que coinciden con las descripciones mencionadas (Fig. 27). Y definitivamente, el grado de mayor severidad OGA3, se puede descartar, debido a que en ninguna muestra se observa la presencia de microcristales, o de una capa adicional de calcita que haga referencia a procesos de diagénesis avanzada.

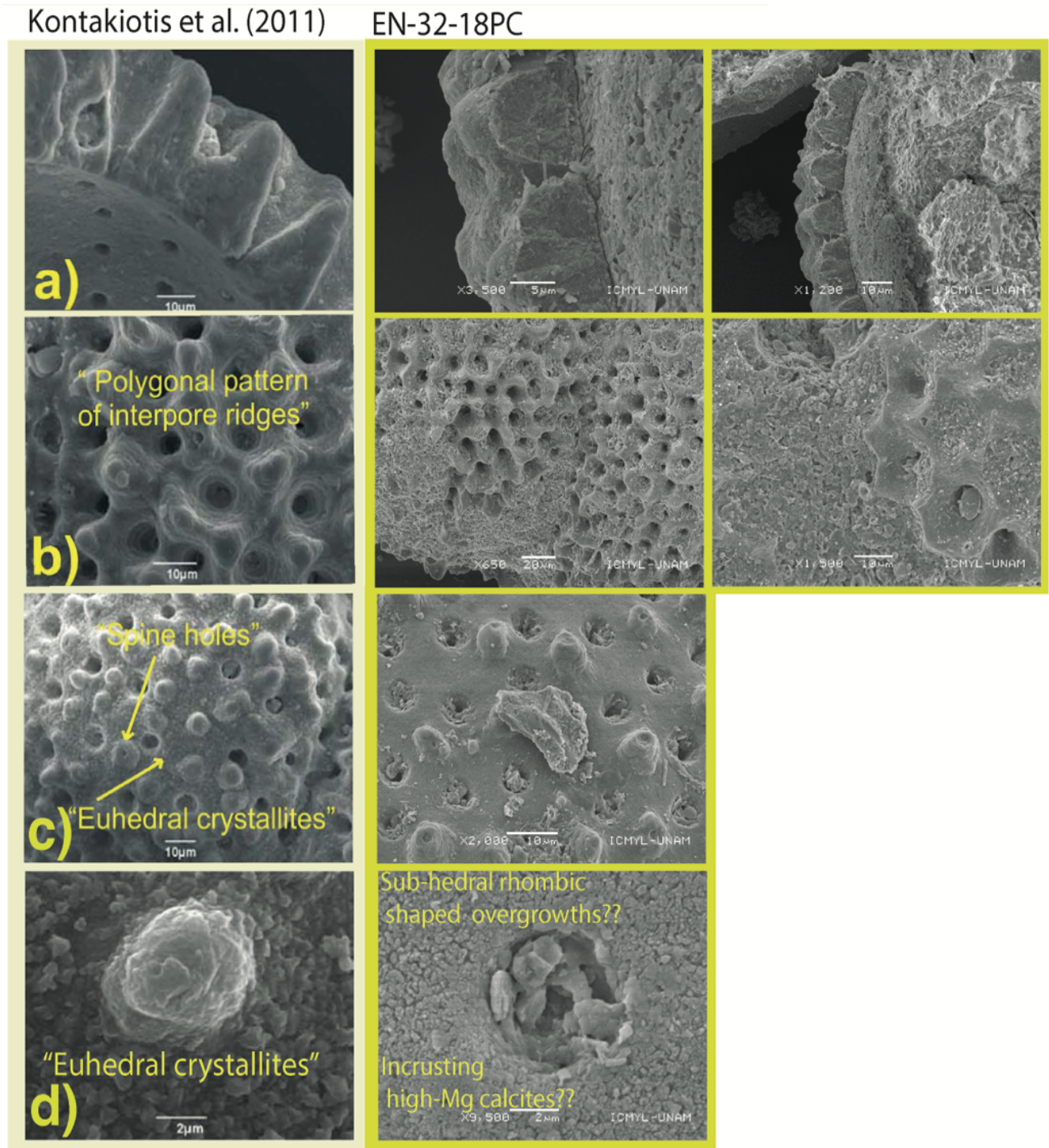


Figura 26. Comparación de distintas estructuras de la parte externa de la testa, imágenes de la primera columna de la izquierda (a-d) Kontakiotis et al. (2011). Segunda y tercera columna en núcleo EN-32 (Kontakiotis et al. 2017).

Kontakiotis et al. (2017)

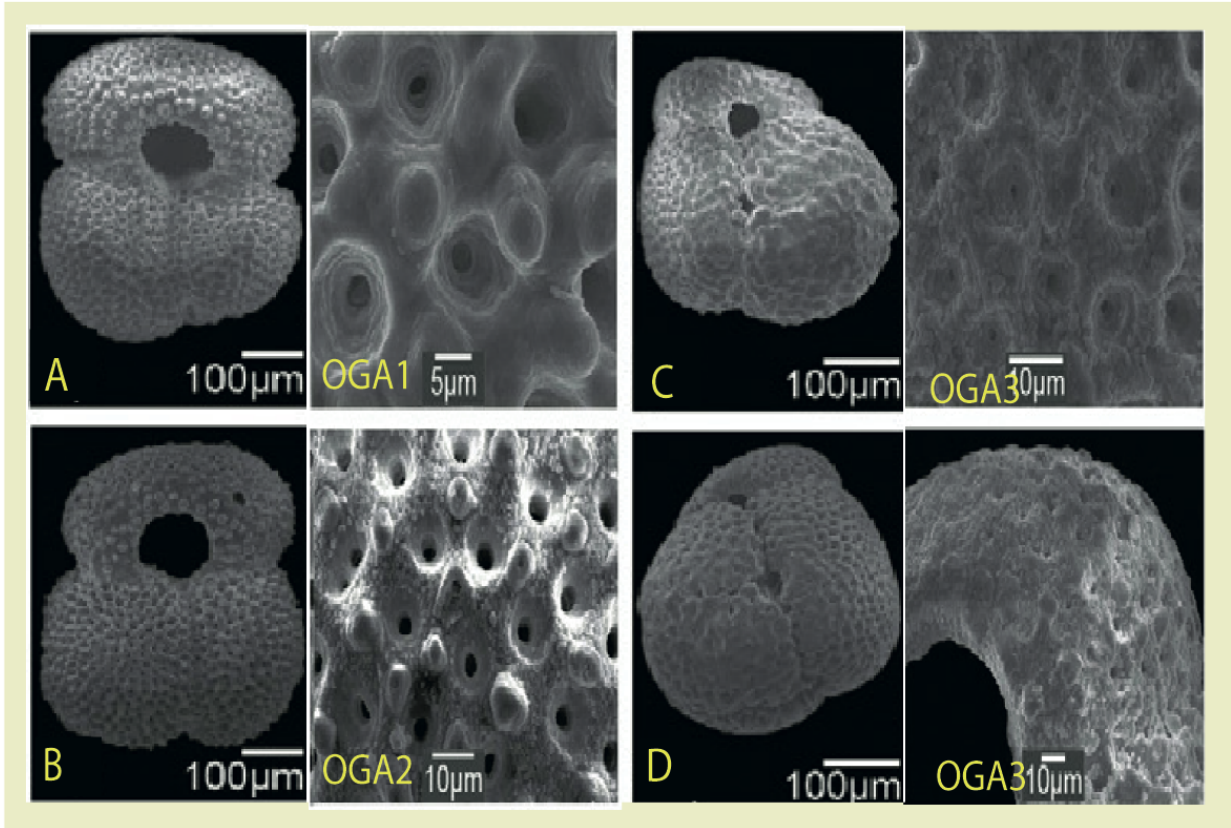


Figura 27. Clasificación de los estadios de sobre-crecimiento en el mar Egeo (OGA1, OGA2 y OGA3) desde las etapas de diagénesis tempranas a intermedias y finalmente diagénesis avanzada (Kontakiotis et al. 2017).

El proceso de incorporación de Mg en la calcita inorgánica no está totalmente caracterizado, aunque se sabe que el Mg inhibe la precipitación de la calcita (Davis *et al.*, 2000). El bajo coeficiente de partición de Mg en la calcita de los foraminíferos, en comparación con la calcita inorgánica, indica una fuerte influencia biológica en la incorporación de Mg. De hecho, otros estudios de alta resolución que utilizan ablación láser han demostrado gran heterogeneidad en la composición dentro de una sola testa de foraminífero (Eggins *et al.*, 2003).

Con la finalidad de que las observaciones y las comparaciones con otros trabajos tengan la mayor certeza posible, se decidió que a los mismos 18 ejemplares se les tomaron fotografías de MEB, poniendo atención en el área donde se realizó la ablación y así, determinar si los intervalos en donde la señal está más alterada ($Mg/Ca > 6$ mmol/mol) corresponde a disparos en las testas de *G. ruber w* con un grado mayor de alteración. Se observa que, las muestras que corresponden a los 278 ka y 123 ka (Fig. 28A-C) tienen menor grado de alteración, poros anchos y sin una reducción aparente, donde la cantidad de material que rellena los poros se ve reducida en la zona donde se realizó el disparo. Para el ejemplar que corresponde a los 224 ka (Fig. 28D) se observa mayor cantidad de material que rellena y reduce los poros en la zona ablacionada y también se observa un ligero patrón poligonal entre poros. Por último, el foraminífero que pertenece a los 101 ka (Fig. 28E-F) posee paredes muy engrosadas con la gran mayoría de los poros reducidos en tamaño, lo que sugiere que el grado de alteración es mayor. Esto coincide con el intervalo con mayor variabilidad y discrepancias en comparación con otros registros regionales de Mg/Ca y $\delta^{18}O$.

Finalmente, resulta complicado identificar si en las muestras del núcleo EN-32 estos valores altos en la proporción Mg/Ca están efectivamente relacionados al sobrecrecimiento, o a algo más. Por ejemplo, desconocemos si es posible que, con la limpieza hayamos removido cualquier remanente de sobrecrecimiento, o bien, si la alteración en las paredes de las testas en *G. ruber w* era originalmente incipiente. Para finalizar el análisis de las imágenes de la MEB se realizaron algunas mediciones al tamaño de los poros para diferentes testas de *G. ruber w*. Se encontraron dos intervalos de tamaño distintos (Fig. 29). En el primero, los poros miden en promedio entre 9–10 μm , probablemente estos intervalos puedan estar relacionados con testas ligeramente alteradas, donde el proceso diagenético sea tan incipiente que aún no logra reducir su tamaño, o bien, es prácticamente nulo. En el segundo, el intervalo entre 5–6 μm pudiera estar relacionado con un mayor grado de alteración, y hay material creciendo dentro del poro o bien rellenándolo.

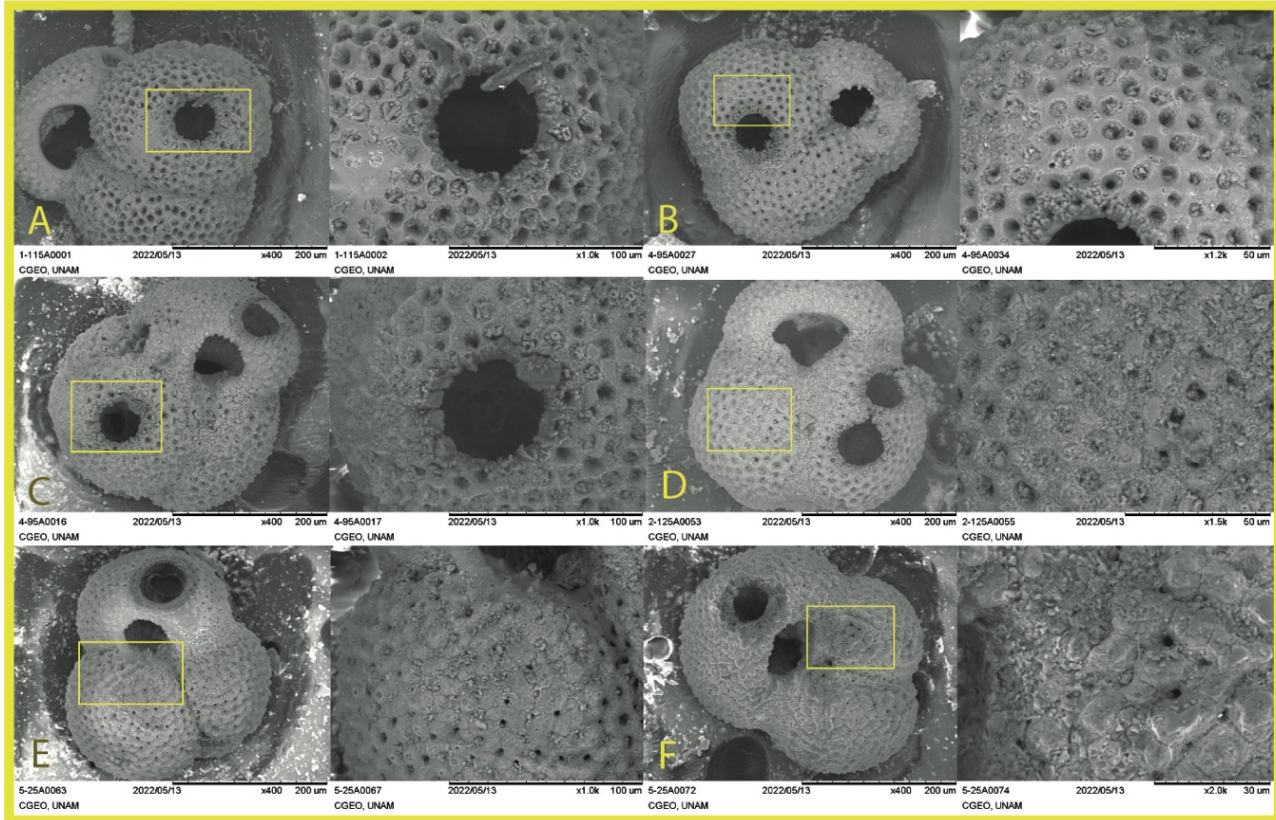


Figura 28. Imágenes de la microscopía electrónica de barrido del núcleo EN-32-18PC se observan diferentes grados de alteración en la pared de la testa de *G. ruber w*. Fig. A-C sin aparente alteración diagenética. Fig. D alteración diagenética incipiente. Fig. E-F alteración diagenética avanzada engrosamiento de la pared y reducción del tamaño de los poros.

6.6 Factores diagenéticos asociados al ambiente de depósito

Hasta el momento, se ha descrito y comparado el grado de alteración que presentan las testas de *G. ruber w* en el núcleo EN-32. Ahora se mencionarán y discutirán algunas ideas que intentarán dar explicación al sobre-crecimiento rico en Mg encontrado.

Hoogakker *et al.* (2009) en un estudio en el mar Rojo (cuenca evaporítica rica en carbonatos) mencionan que los valores altos de Mg/Ca (7 a 13 mmol/mol), no son causados por una mayor absorción de Mg en la calcita de foraminíferos en condiciones de alta salinidad, sino que resultan de sobre-crecimientos de calcita secundaria con alto contenido en Mg. En el mar

Rojo, el sobre-crecimiento probablemente se formó cerca de la interfaz sedimento-agua de mar, a partir del agua de mar intersticial sobresaturada en carbonato de calcio.

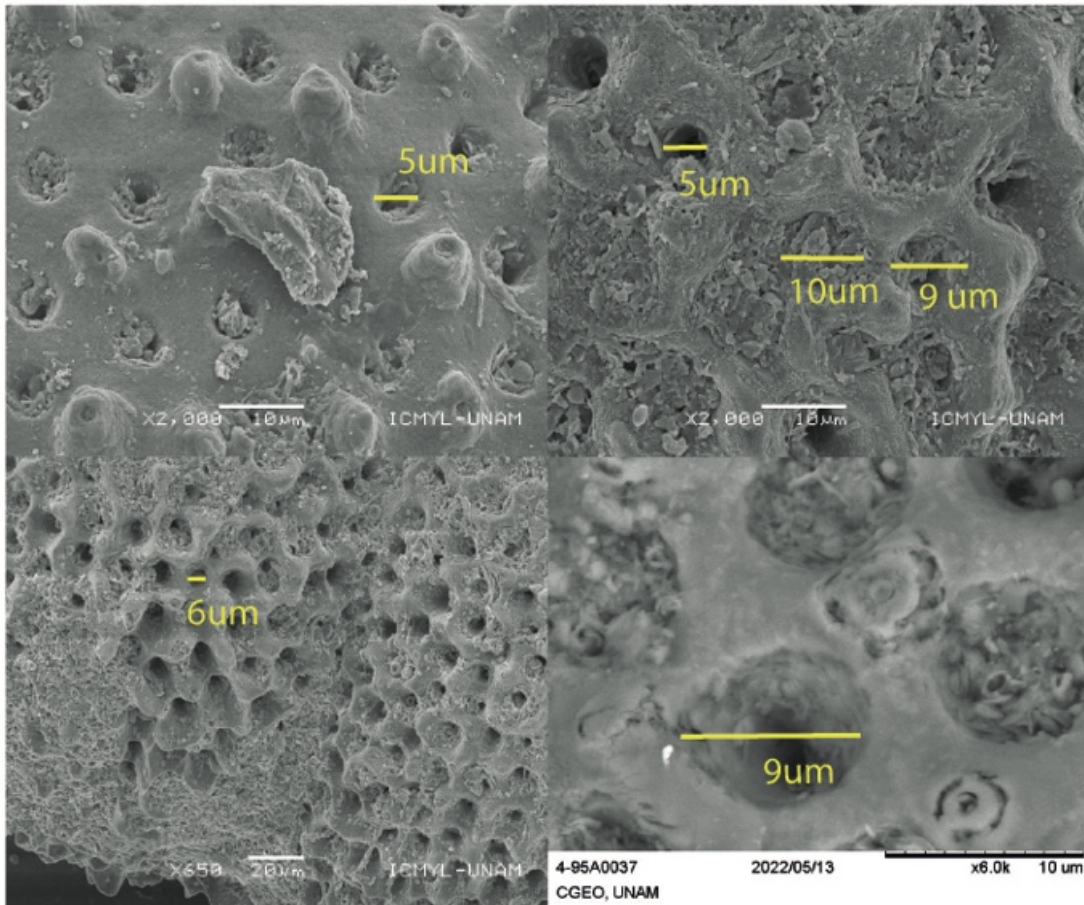


Figura 29. Imágenes de la microscopía electrónica de barrido del núcleo EN-32-18PC. Se observan diferentes tamaños de poros

Sabatini *et al.* (2011) realizaron observaciones en la MEB y análisis de difracción de Rayos X (DRX) al centro y este del mar Mediterráneo, donde encontraron la presencia de un recubrimiento de calcita rico en Mg (10–12% $MgCO_3$) y puede representar hasta ~20 % del total de la calcita de *G. ruber*. Tal calcita rica en Mg es típica de la deposición de calcita asociada a procesos de diagénesis temprana, que están en equilibrio con la composición de Mg y Ca del agua de mar.

De acuerdo con Kontakiotis *et al.* (2011) en la cuenca hipersalina del mar Egeo, los valores relativamente altos de temperatura y salinidad se espera que generen aguas sobresaturadas en CaCO_3 , facilitando la precipitación de calcita inorgánica. Al haber un estado alto de saturación, el número de iones y fuerzas iónicas aumentan. En consecuencia, el incremento de la salinidad combinado con condiciones altamente saturadas conduce a una tasa de sustitución más rápida de Ca^{2+} por Mg^{2+} en la calcita. El radio iónico relativamente pequeño de Mg^{2+} distorsiona la red coordinada séxtuple de la calcita y favorece la creación de una nueva, representada por la aparición de crecimientos excesivos con alto contenido de Mg (Zhang y Dawe, 2000). Estas observaciones parecen confirmar que existe una fuerte relación entre la composición del CO_3 en la columna de agua, la salinidad en aguas intersticiales, y la producción de sobre-crecimientos ricos en Mg en testas de *G. ruber*. Estas ideas se basan en el hecho de que el proceso de la alteración diagenética en los depósitos de la periplataforma, tal como el Egeo, suele ser más rápido y extenso comparado a los sedimentos monoplágicos de aguas profundas, debido a que las fases metaestables (calcita rica en Mg) tienen un mayor potencial diagenético (Melim *et al.*, 2002).

De acuerdo con Sigurdsson *et al.* (1997), dentro del mar Caribe se encuentran plataformas carbonatadas poco profundas que pueden suministrar grandes cantidades de aragonita. Dado que la aragonita en los sedimentos es susceptible a la disolución también puede ocurrir re-precipitación en forma de calcita inorgánica, o bien, los sedimentos puedan estar alterados por diagénesis de carbonatos (Groenenveld *et al.*, 2008).

Entonces, el sobrecrecimiento puede estar relacionado al ambiente de depósito en el que se colectan los núcleos. Los sedimentos con alto contenido de CaCO_3 son más propensos a la sobreimpresión (*overprinting*), disolución y reprecipitación diagenética, especialmente cuando el carbonato está presente como aragonita metaestable o calcita con alto contenido de Mg (Swart y Guzikowski, 1988; Melim *et al.*, 2002). Esto parece coincidir con Sexton *et al.* (2006) quienes mencionan que, en el Mar Mediterráneo, los procesos de diagénesis temprana se caracterizan por la deposición de calcita rica en Mg, que contiene gran cantidad de MgCO_3 .

Tras realizar todas las observaciones y comparaciones anteriores, es evidente que las testas de foraminíferos planctónicos *G. ruber w* presentes en el núcleo EN-32, no sufrieron un proceso de alteración diagenético avanzado (recristalización) sino más bien una diagénesis muy temprana (sobrecrecimiento). Tanto los análisis geoquímicos con ayuda de la ablación laser, como las imágenes tomadas del MEB, coinciden en que el grado de alteración en las testas es incipiente. Pero también es importante mencionar que el protocolo de limpieza descrito por Barker *et al.* (2003) para el análisis de Mg/Ca fue insuficiente para remover y limpiar nuestras testas, de acuerdo con lo obtenido a partir de los análisis por LA-ICP-MS.

6.7 Reconstrucción paleoceanográfica

Finalmente, y a pesar de la evidencia de diagénesis temprana en todas las muestras estudiadas, decidimos realizar la reconstrucción de la paleotemperatura, para determinar el grado de afectación a la señal paleoceanográfica.

Tras aplicar la ecuación de Anand *et al.* (2003) en los valores de Mg/Ca en *G. ruber w* se obtuvieron valores de temperatura entre 20.8°C y 31.52°C (Fig. 30). Lo cual coincide parcialmente con los intervalos oceanográficos esperados para la región, que actualmente presenta valores entre 25°C y 31°C (Romero-Centeno *et al.*, 2021). Además, coincide con lo reconstruido el núcleo 2575 en el cañón DeSoto, que presenta los mismos intervalos de TSM (Ziegler *et al.*, 2008), mientras que para el núcleo 999A del mar Caribe (Schmidt *et al.*, 2006), su intervalo es más estrecho y en general sus valores son más altos (24°C y 30°C) cuando se comparan con el golfo de México.

Puntualmente, el intervalo del núcleo EN-32 que va desde los 320 ka hasta 210 ka (MIS-9 a MIS-7) tiene mayor similitud respecto al núcleo 2575, ya que ambos coinciden con los intervalos más cálidos. En general, entre los 320 ka a 280 ka (MIS-9 a MIS-8) la TSM se encuentra por arriba de los 25°C dentro del golfo y el Caribe. A partir de los 280 ka hasta 265 ka, las condiciones se vuelven templadas, por debajo de 24°C. Después de los 265 ka hay un

cambio abrupto hacia temperaturas de hasta 30°C, seguido de un descenso de ~25°C a los 240 ka. Desafortunadamente, entre 240 ka a 210 ka (MIS-7), la señal paleoclimática es muy variable y difícil de describir, con aumentos y disminuciones de la TSM (entre 24°C a 28°C) diferentes en los tres núcleos. Aproximadamente a los 200 ka hay un incremento en las temperaturas ~29°C en el núcleo 999A y 2575, pero en el núcleo EN-32, el aumento de solo 28°C parece desfasado 10 ka, lo cual oceanográficamente sería difícil de ocurrir dado que las señales superficiales se sincronizan para estas escalas de tiempo. El inicio del MIS-6, a los ~195 ka se identifica por una disminución de la TSM por debajo de los 24°C en el núcleo EN-32, mientras que para el 999A y 2575 los valores se encuentran 25°C y 26°C respectivamente. Posteriormente, las temperaturas aumentan gradualmente alcanzando hasta 28°C. A partir de los 160 ka la TSM incrementa, llegando a su máximo cerca de los 150 ka (28°C), en el núcleo 2575 ese aumento se ve reducido en el registro. Se observa otro mínimo en la temperatura a los 135 ka, seguido de un aumento ~130 ka, inicio del MIS-5, con valores cercanos a los 30°C para el núcleo 999A y 2575. En nuestro registro ese máximo no es claro debido a que los valores oscilan ~28.5°C y se esperaba que los valores estuvieran cerca de los 30°C, dado que el agua caribeña es la que le da origen.

De tal forma, se sugiere que en el núcleo EN-32, el intervalo que comprende desde los 130 ka a 80 ka es el que tiene mayor grado de alteración diagenética en la señal de Mg/Ca, dado que presenta mucha variabilidad en intervalos de tiempo muy cortos. Otro tramo alterado se ubica a los 90 ka, que registra que la TSM es de ~29°C pero los núcleos cercanos definitivamente no rebasan 27°C. Lo que sí es coincidente con una afectación diagenética temprana, es que las imágenes del MEB y la isotopía estable de oxígeno ($\delta^{18}\text{O}$) muestran que las testas de foraminíferos en esta zona son las más alteradas por sobre-crecimiento y relleno arcilloso dentro de los poros y las cámaras. A partir de los 80 ka, la tendencia se vuelve similar a los núcleos cercanos dada la disminución en los valores de la TSM, que alcanza valores menores a 23°C al inicio del MIS-4 (~70 ka).

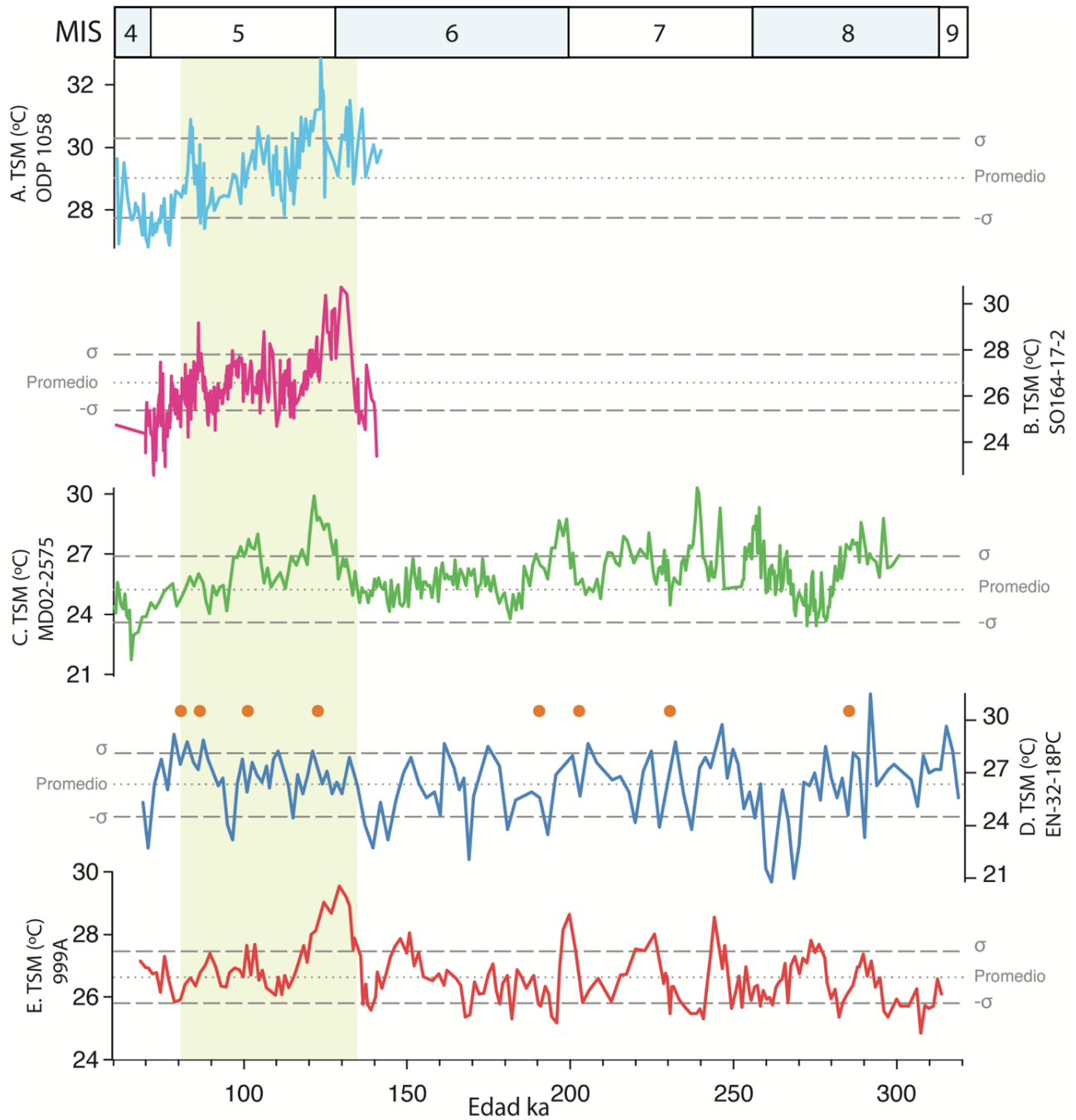


Figura 30. Temperatura Superficial del Mar (TSM). A. TSM del núcleo ODP 1058 ubicado en el Atlántico norte (Bahr et al., 2013). B. TSM del núcleo SO164-17-2 ubicado en el estrecho de Florida (Bahr et al., 2011). C. TSM del núcleo MD02-2575 ubicado al norte del golfo (Ziegler et al., 2008). D. TSM del núcleo EN-32-18PC. E. TSM del núcleo 999A (Schmidt et al., 2006). Área sombreada amarillenta indica periodo en el cual la señal está afectada. Círculos naranjas indican las muestras en las con imágenes de MEB.

Finalmente, para identificar la variabilidad intrínseca en la señal de la TSM, se realizó un análisis de *wavelets* (ondículas, en español) para reconocer la periodicidad que se observa en las señales. El análisis *wavelets* es útil para analizar variaciones de intensidad (poder) dentro de una serie de tiempo. Al descomponer una serie de tiempo en espacio tiempo-frecuencia, se puede determinar los modos dominantes de la variabilidad y cómo varían en el tiempo. La transformada *wavelet* tiene varias ventajas frente al análisis de Fourier, caracterizando eficientemente señales locales no estacionarias y de rápida transitoriedad (Weng y Lau, 1994). Se decidió hacer este análisis tanto en el núcleo EN-32 como en los dos núcleos más cercanos el 999A y el 2575, para reconocer si la periodicidad entre los diferentes núcleos es similar o si registran la misma intensidad regionalmente hablando.

Los rangos de la escala de las periodicidades (ka - *kilo anum*) oscilan entre 2 ka y 145 ka. En el núcleo EN-32 se obtuvo una banda entre 19 ka y 23 ka, para el núcleo 999A se identificó una banda que comprende entre 21 ka a 14 ka, y para el núcleo MD02-2575 se identificó una que abarca desde 25 ka a 36 ka (Fig. 31). En estos registros, todos los periodos se encuentran por arriba del 95% del intervalo de confianza. En ellos se observa que, de los tres ciclos orbitales o de Milankovitch (precesión, oblicuidad y excentricidad) que se relacionan a los ciclos glaciales, predomina el ciclo de precesión (~20 ka). El cual coincide en los tres núcleos e indica un cambio gradual en la orientación del eje de la Tierra (similar al bamboleo de un trompo), a su vez relacionado con el cambio de estaciones, y de insolación para el hemisferio norte (Feng *et al.*, 2015).

En particular para el núcleo MD02-2575, la banda que alcanza hasta los 36 ka pudiera estar relacionado con el ciclo de oblicuidad (~40 ka), que describe el movimiento de inclinación del eje de la Tierra en relación con su plano orbital, que pudiera asociarse a la periodicidad presente dentro de los ciclos glaciales. Y para el núcleo 999A, observamos un periodo de 14 ka, que pudiera estar relacionado con cambios en la insolación. En la Fig. 32 se muestran las dos *wavelets* realizadas para determinar el comportamiento de la insolación a 30°N de verano e invierno, en los meses de junio y diciembre respectivamente. En ellas se observan

dos bandas principales para la insolación de invierno: la primera entre 26 ka a 20 ka; y la segunda entre 48 ka a 37 ka. Esto indica que la insolación de invierno se vincula a los ciclos de precesión y oblicuidad (20 ka/ciclo y 40 ka/ciclo, respectivamente). Finalmente, para la insolación de verano se observa una banda que abarca entre 20 ka a 26 ka, que coincide con la presencia del ciclo de precesión (Fig. 32).

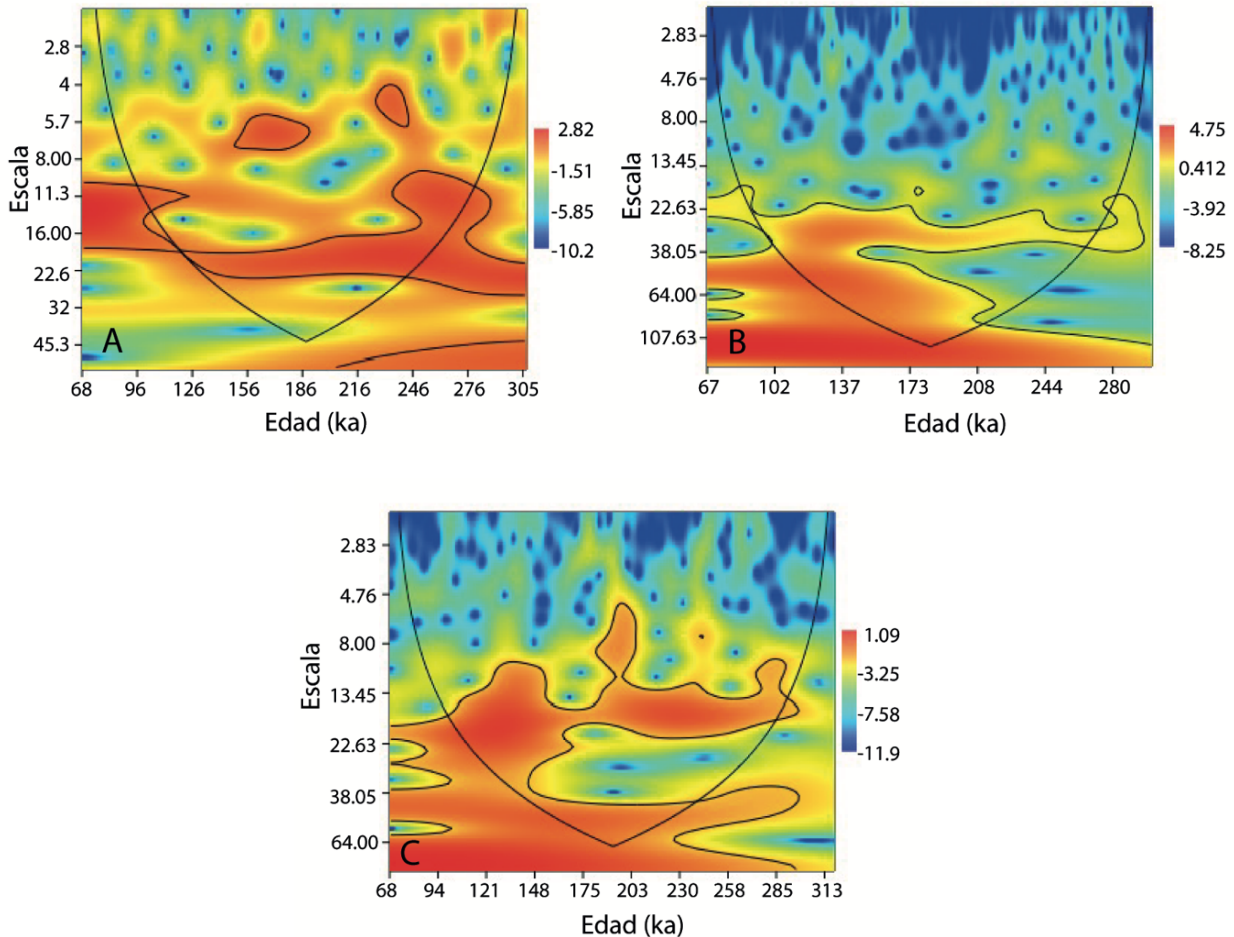


Figura 31. Wavelets. A. Núcleo EN-32-18PC. B. Núcleo MD02-2575 ubicado al norte del golfo (Ziegler et al., 2008). C. Núcleo 999A mar caribe (Schmidt et al., 2006). Zonas dentro de la línea negra (cono de influencia) indican que se encuentran dentro del 95% del intervalo de confianza.

Lo anterior indica que el núcleo EN-32 está fuertemente influenciado por los cambios orbitales que a su vez controlan los cambios en la insolación de verano del hemisferio norte, que juegan un papel importante en el ritmo de los ciclos glaciales-interglaciales, tal y como se registra en el $\delta^{18}\text{O}$ y Mg/Ca (Fig. 33). Es importante destacar que a pesar de la alteración

en la pared de las testas de *G. ruber* y en consecuencia la afectación en la señal de la proporción Mg/Ca para reconstruir temperatura, se logran observar periodicidades asociadas a la variabilidad natural del sistema climático. Lo cual apoya que el sobrecrecimiento es un proceso diagenético incipiente y no logró alterar la variabilidad intrínseca registrada en las testas de los foraminíferos planctónicos.

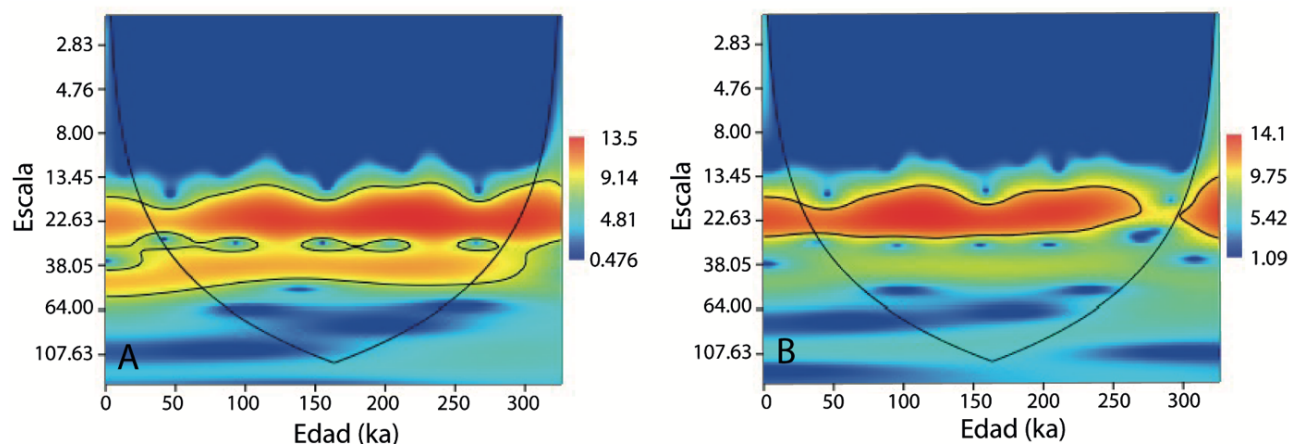


Figura 32. Wavelets para los registros de insolación a los 30°N. A Invierno; B. Verano (Berger y Loutre, 1991).

Por consiguiente, la proporción Mg/Ca parece reconstruir la señal climática general a escala glacial-interglacial, que responde con los cambios de los estadios isotópicos marinos (MIS). Sin embargo, también es apreciable que ni la señal de Mg/Ca ni la de $\delta^{18}\text{O}$ son claras y precisas para discutir o reconstruir eventos suborbitales y cambios de escala regional, justo como marcan las proporciones de Mn/Ca y Fe/Ca, que se encuentran por arriba de los valores determinados por estudios previos (Barker *et al.*, 2003; Regenberg *et al.*, 2007). Es decir, la señal reconstruida definitivamente muestra evidencias físicas, y geoquímicas de alteración, probablemente causado por contaminación de arcillas, o bien, por el recubrimiento de MnO_2 en la pared de la testa de *G. ruber w.*

Queda evidenciado cualitativa y cuantitativamente, que los procesos de diagénesis temprana afectan la señal paleoclimática ($\delta^{18}\text{O}$ y Mg/Ca), la composición elemental de las testas de *G. ruber w.*, y las señales isotópicas. Sin embargo, aún queda por resolver la interrogante: ¿Qué

tan importantes son estos sesgos o variaciones en la proporción Mg/Ca y por lo tanto, en la temperatura? Esto quedara por resolverse en futuros estudios.

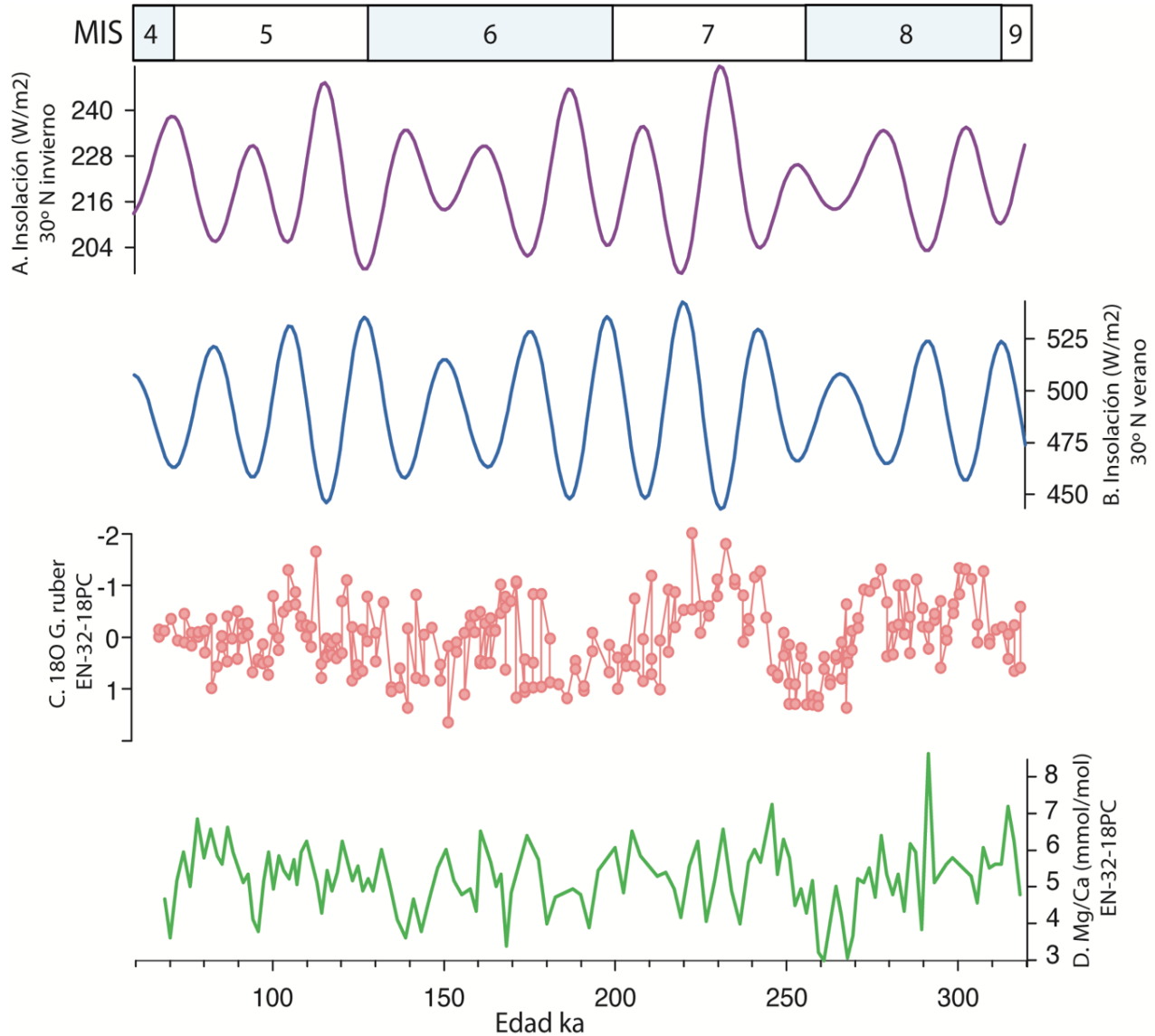


Figura 33. A. Insolación de invierno a 30°N B. Insolación de verano a 30°N Berger y Loutre (1991). C. $\delta^{18}O$ del núcleo EN-32-18PC. D. Proporción elemental Mg/Ca del núcleo EN-32-18PC.

A pesar de que hubo dificultades al reconstruir la paleotemperatura en el golfo , se logró ampliar el conocimiento del paleotermómetro Mg/Ca al este del golfo de México, y logramos detallar la descripción de la alteración en las testas de *G. ruber* w estableciendo al fin, que fueron afectadas por un proceso diagenético incipiente (sobre-crecimiento) vinculado a las

plataformas carbonatas donde se depositaron. Esta idea se confirma tras comparar con otros trabajos realizados en el mar Caribe (Bathurst, 1983; Regenberg *et al.*, 2007) en los que ya se habían reportado alteraciones de las testas por procesos diagenéticos.

Por todo lo anterior, resulta fundamental considerar los aspectos que se enlistan a continuación, antes de reconstruir la paleotemperatura de una localidad o región: (1) la geoquímica del agua, (2) salinidad, (3) estado de saturación de la calcita, (4) profundidad de colecta, (5) tipo de sedimento que llega a la zona de estudio, (6) tamaño y ciclo de vida de la especie en que se hará la medición, (7) equipo que se utilizará para analizar y cuantificar la proporción Mg/Ca y (8) mediciones elementales que nos indiquen evidencia de contaminación. Coincidimos en que la paleotermometría por análisis de Mg/Ca es una excelente herramienta para reconstruir la temperatura del mar tropical y subtropical por su grado de precisión, y porque no tiene el efecto del volumen de hielo o ni ningún otro relacionado al ciclo hidrológico. Sin embargo, al ser una técnica con el potencial de realizarse a diferentes escalas temporales y espaciales, es importante seguir investigando las consecuencias y efectos que pueden alterar las proporciones de Mg/Ca. Aunque la mayoría de los trabajos se han desarrollado en el mar Mediterráneo, el mar Rojo y el mar Caribe, el golfo de México es un lugar que requiere de mayores esfuerzos para comprender su dinámica paleoceanográfica y geoquímica dentro del ambiente de depósito que lo caracteriza, y de acuerdo con la escala temporal que se quiera estudiar.

Capítulo 7

Conclusiones

Los análisis de isotopía estable $\delta^{18}\text{O}$ y la razón elemental Mg/Ca realizados en testas de *Globigerinoides ruber* presentes en el núcleo EN32-18PC, localizado al oriente del golfo de México, revelaron valores variables y atípicos en ambos indicadores geoquímicos. Por lo anterior, se analizaron las proporciones elementales de Mn/Ca, Sr/Ca y Fe/Ca con la finalidad de identificar alteraciones diagenéticas en las señales geoquímicas. Se encontró que las testas de *G. ruber* presentan recubrimientos de óxidos de Mn y contaminación por arcillas ricas en Mg^{2+} , como se evidencia por los valores altos de Mn/Ca y Fe/Ca, respectivamente. Se observa que las testas analizadas no sufrieron diagénesis intensa (recristalización) debido a que valores de Sr/Ca se mantienen por arriba de 1.2 mmol/mol. El análisis visual con MEB no reveló presencia de cristales euhédricos asociados a precipitados inorgánicos en las testas, pero sí una reducción de poros (*infilling*), patrones poligonales entre poros, engrosamiento de las paredes de las testas y una muy baja alteración de la estructura de la pared. Por tanto, se confirma que el proceso de alteración diagenética temprana es incipiente y nombrado sobre-crecimiento (*overgrowth*). El cual está caracterizado por calcita rica en Mg, con limitados procesos de disolución y re-precipitación de CaCO_3 , y la vez, por una fluctuación en de valores de $\delta^{18}\text{O}$.

El sobre-crecimiento en las testas de *G. ruber* ha sido analizado muy escasamente para las regiones del golfo de México y mar Caribe, pudiendo ser favorecido por el ambiente de depósito (i.e., con plataformas carbonatadas, sedimentos poco profundos, bajas tasas de

sedimentación). Se sugiere realizar otros trabajos en la región para identificar los procesos que intervienen en alteración diagenética. Además, hace falta complementar este estudio con un análisis de difracción de rayos x para determinar la procedencia de las arcillas en la región.

En el núcleo EN-32, el intervalo temporal que abarca el final del MIS-6 y gran parte del MIS-5, es el que está más alterado diagenéticamente, como lo demuestra la evidencia geoquímica, las imágenes de MEB y las comparaciones gráficas descritas por estudios previos. Sin embargo, su causa particular aún se desconoce.

Para evaluar el grado de alteración de la señal paleoclimática, se reconstruyeron las paleotemperaturas, a pesar de las alteraciones antes mencionados y se observó una gran similitud en la variabilidad de las paleotemperaturas del núcleo EN-32 respecto a otros núcleos de la región. La señal reconstruida de paleo-temperatura y su variabilidad cambian de acuerdo con el ciclo de precesión, determinados por cambios en la insolación del hemisferio norte, como se observó en el análisis de *wavelets*. Los periodos identificados entre los 19 ka/ciclo y 23 ka/ciclo, parecen relacionarse con el ciclo de precesión de Milankovitch, y coinciden con la periodicidad esperada a escala glacial-interglacial.

Capítulo 8

Referencias

- Anand, P., Elderfield, H., & Conte, M. H. (2003). Calibration of Mg/Ca thermometry in planktonic foraminifera from a sediment trap time series. *Paleoceanography*, 18(2).
- Antonarakou, A., Kontakiotis, G., Karageorgis, A. P., Besiou, E., Zarkogiannis, S., Drinia, H., ... & Tripsanas, E. (2019). Eco-biostratigraphic advances in late Quaternary geochronology and palaeoclimate: the marginal Gulf of Mexico analogue. *Geological Quarterly*, 63
- Antonarakou, A., Kontakiotis, G., Mortyn, P. G., Drinia, H., Sprovieri, M., Besiou, E., & Tripsanas, E. (2015). Biotic and geochemical ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$, Mg/Ca, Ba/Ca) responses of *Globigerinoides ruber* morphotypes to upper water column variations during the last deglaciation, Gulf of Mexico. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 170, 69-93.
- Antonarakou, A., Kontakiotis, G., Triantaphyllou, M. V., Mortyn, P. G., & Martínez-Botí, M. A. (2016). *Globigerinoides ruber*: Key-species of carbonate diagenesis for Mg/Ca paleothermometry in high salinity settings.
- Árcega, F., Dotó, A., Herguera, J. P., Sedimentos, Peters, E. M., Zaragoza Álvarez, R. A., Herzka, Sharon Z., y Herguera García, J. C. (Eds.) (2021). Introducción. En S. Z. Herzka, R. A. Zaragoza Álvarez, E. M. Peters y G. Hernández Cárdenas. (Coord. Gral.). Atlas de línea base ambiental del golfo de México, México: Consorcio de Investigación del Golfo de México.
- Arellano-Torres, E., & Machain-Castillo, M. L. (2017). Late Pleistocene-Holocene variability in the southern Gulf of Mexico surface waters based on planktonic foraminiferal assemblages. *Marine Micropaleontology*, 131, 44-58.
- Bahr, A., Nürnberg, D., Schönfeld, J., & Garbe-Schönberg, D. (2011). Hydrological variability in Florida straits during Marine isotope stage 5 cold events. *Paleoceanography*, 26(2).
- Balsam, W. L., & Beeson, J. P. (2003). Sea-floor sediment distribution in the Gulf of Mexico. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 50(12), 1421-1444.
- Barker, S., Cacho, I., Benway, H., & Tachikawa, K. (2005). Planktonic foraminiferal Mg/Ca as a proxy for past oceanic temperatures: a methodological overview and data compilation for the Last Glacial Maximum. *Quaternary Science Reviews*, 24(7-9), 821-834
- Barker, S., Greaves, M., & Elderfield, H. (2003). A study of cleaning procedure used for foraminiferal Mg/Ca paleothermometry. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 4(9).
- Bathurst, R.G.C. (1983). Early Diagenesis of Carbonate Sediments. In: Parker, A., Sellwood, B.W. (eds) *Sediment Diagenesis*. NATO ASI Series, vol 115. Springer, Dordrecht. https://doi.org/10.1007/978-94-009-7259-9_7
- Berger, A., & Loutre, M. F. (1991). Insolation values for the climate of the last 10 million years. *Quaternary Science Reviews*, 10(4), 297-317.

- Biostratigraphy. Subcommission on Quaternary Stratigraphy <http://quaternary.stratigraphy.org/stratigraphic-guide/biostratigraphy/>
- Blinderman, C., Joyce, D., 2001. On some of the results of the expedition of H.M.S. challenger. The Contemporary Review (1875), Collected Essays VIII. WWW Page, <http://aleph0.clarku.edu/huxley/CE8/ExChal.html>.
- BouDagher-Fadel, M. K. (2012). Biostratigraphic and geological significance of planktonic foraminifera (Vol. 22). Newnes.
- Brown, S. J., & Elderfield, H. (1996). Variations in Mg/Ca and Sr/Ca ratios of planktonic foraminifera caused by postdepositional dissolution: Evidence of shallow Mg-dependent dissolution. *Paleoceanography*, 11(5), 543-551.
- Calvert, E. S. y Pedersen T.H. Elemental proxies for paleoclimatic and paleoceanographic variability in marine sediments: interpretation and application. Hillaire-Marcel, C. y De Vernal, A. (eds) 2007. Proxies in Late Cenozoic Paleocyanography. Developments in Marine Geology Series Volume 1. xviii 843 pp. Amsterdam, Boston, Heidelberg, London: Elsevier (518-595).
- Candela, J., Ochoa, J., Sheinbaum, J., Lopez, M., Perez-Brunius, P., Tenreiro, M., ... & Arriaza-Oliveros, L. (2019). The flow through the gulf of Mexico. *Journal of Physical Oceanography*, 49(6), 1381-1401.
- Centurioni, L. R., & Niiler, P. P. (2003). On the surface currents of the Caribbean Sea. *Geophysical Research Letters*, 30(6).
- Cléroux, C., Cortijo, E., Anand, P., Labeyrie, L., Bassinot, F., Caillon, N., & Duplessy, J. C. (2008). Mg/Ca and Sr/Ca ratios in planktonic foraminifera: Proxies for upper water column temperature reconstruction. *Paleoceanography*, 23(3).
- Davis Jr, R. A. (2017). Sediments of the Gulf of Mexico. En C. H. Ward (Ed.), *Habitats and Biota of the Gulf of Mexico: Before the Deepwater Horizon Oil Spill* (Vol. 1, pp. 1353- 1488). New York: Springer-Verlag.
- Davis, K. J., Dove, P. M., & De Yoreo, J. J. (2000). The role of Mg²⁺ as an impurity in calcite growth. *Science*, 290(5494), 1134-1137.
- Dekens, P. S., Lea, D. W., Pak, D. K., y Spero, H. J. (2002). Core top calibration of Mg/Ca in tropical foraminifera: Refining paleotemperature estimation. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 3(4), 1-29.
- Döös, K., Nilsson, J., Nycander, J., Brodeau, L., & Ballarotta, M. (2012). The world ocean thermohaline circulation. *Journal of Physical Oceanography*, 42(9), 1445-1460.
- Eberli, G. P., Swart, P. K., McNeill, D. F., Kenter, J. A. M., Anselmetti, F. S., Melim, L. A., & Ginsburg, R. N. (1997, February). A synopsis of the Bahamas Drilling Project: results from two deep core borings drilled on the Great Bahama Bank. In *Proceedings of the ocean drilling program, initial reports* (Vol. 166, pp. 23-41). Ocean Drilling Program, Texas A&M University.
- Edgar, K. M., Anagnostou, E., Pearson, P. N., & Foster, G. L. (2015). Assessing the impact of diagenesis on $\delta^{11}\text{B}$, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, Sr/Ca and B/Ca values in fossil planktic foraminiferal calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 166, 189-209.
- Eggins, S., De Deckker, P., & Marshall, J. (2003). Mg/Ca variation in planktonic foraminifera tests: implications for reconstructing palaeo-seawater temperature and habitat migration. *Earth and Planetary Science Letters*, 212(3-4), 291-306
- Eide, E. A. (2005). *Analytical Methods| Geochronological Techniques*.

- Elderfield, H., & Ganssen, G. (2000). Past temperature and $\delta^{18}\text{O}$ of surface ocean waters inferred from foraminiferal Mg/Ca ratios. *Nature*, 405(6785), 442-445.
- Elderfield, H., Vautravers, M., & Cooper, M. (2002). The relationship between shell size and Mg/Ca, Sr/Ca, $\delta^{18}\text{O}$, and $\delta^{13}\text{C}$ of species of planktonic foraminifera. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 3(8), 1-13.
- Emiliani, C. (1955). Pleistocene temperatures. *The journal of geology*, 63(6), 538-578.
- Emiliani, C. (1966). Paleotemperature Analysis of Caribbean Cores P6304-8 and P6304-9 and a Generalized Temperature Curve for the past 425,000 Years. *The Journal of Geology*, 74(2), 109-124. Retrieved May 18, 2021, from <http://www.jstor.org/stable/30065682>
- Epstein, S., Buchsbaum, R., Lowenstam, H. A., & Urey, H. C. (1953). Revised carbonate-water isotopic temperature scale. *Geological Society of America Bulletin*, 64(11), 1315-1326.
- Ericson, D.B., & Wollin, G. (1968). Pleistocene climates and chronology in deep-sea sediments. *Science*, 162 3859, 1227-34.
- Ewing, M., & Antoine, J. (1966). New seismic data concerning sediments and diapiric structures in Sigsbee Deep and upper continental slope, Gulf of Mexico. *AAPG Bulletin*, 50(3), 479-504.
- Feng, F., & Bailer-Jones, C. A. (2015). Obliquity and precession as pacemakers of Pleistocene deglaciations. *Quaternary Science Reviews*, 122, 166-179.
- Ferguson, J. E., Henderson, G. M., Kucera, M., & Rickaby, R. E. M. (2008). Systematic change of foraminiferal Mg/Ca ratios across a strong salinity gradient. *Earth and Planetary Science Letters*, 265(1-2), 153-166.
- Flower, B. P., Hastings, D. W., Hill, H. W., & Quinn, T. M. (2004). Phasing of deglacial warming and Laurentide Ice Sheet meltwater in the Gulf of Mexico. *Geology*, 32(7), 597-600.
- Goldberg, E. D. (1963). Mineralogy and chemistry of marine sedimentation. In: F. P. Shepard (Ed.), *Submarine geology* (pp. 436-466). New York: Harper and Row.
- Gould, H. R., & Stewart, R. H. (1955). Continental terrace sediments in the northeastern Gulf of Mexico.
- Gray, W. R., Weldeab, S., Lea, D. W., Rosenthal, Y., Gruber, N., Donner, B., & Fischer, G. (2018). The effects of temperature, salinity, and the carbonate system on Mg/Ca in *Globigerinoides ruber* (white): A global sediment trap calibration. *Earth and Planetary Science Letters*, 482, 607-620.
- Groeneveld, J., Nürnberg, D., Tiedemann, R., Reichert, G. J., Steph, S., Reuning, L., ... & Mason, P. (2008). Foraminiferal Mg/Ca increase in the Caribbean during the Pliocene: Western Atlantic Warm Pool formation, salinity influence, or diagenetic overprint?. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 9(1).
- Hoogakker, B. A., Klinkhammer, G. P., Elderfield, H., Rohling, E. J., & Hayward, C. (2009). Mg/Ca paleothermometry in high salinity environments. *Earth and Planetary Science Letters*, 284(3-4), 583-589.
- Hooghiemstra, H. (2006). Workshop Tectonics, Circulation, and Climate in the Caribbean Gateway of the Integrated Ocean Drilling Programme (IODP) in Austin (Texas), 30 March-1 April 2006. Report to NWO.
- Hughes, P. D., & Gibbard, P. L. (2018). Global glacier dynamics during 100 ka Pleistocene glacial cycles. *Quaternary Research*, 90(1), 222-243.
- Hughes, P. D., Gibbard, P. L., & Ehlers, J. (2020). The “missing glaciations” of the Middle Pleistocene. *Quaternary Research*, 96, 161-183.

- Hubb, J. L. *Morfología del golfo de México*. Peters, E. M., Zaragoza Álvarez, R. A., Herzka, Sharon Z., y Herguera García, J. C. (Eds.) (2021). Introducción. En S. Z. Herzka, R. A. Zaragoza Álvarez, E. M. Peters y G. Hernández Cárdenas. (Coord. Gral.). Atlas de línea base ambiental del golfo de México, México: Consorcio de Investigación del Golfo de México.
- Imbrie, J., Hays, J. D., Martinson, D. G., McIntyre, A., Mix, A. C., Morley, J. J., ... & Shackleton, N. J. (1984). The orbital theory of Pleistocene climate: support from a revised chronology of the marine $\delta^{18}O$ record.
- Imbrie, J., & Kipp, N. (1971). A new micropaleontological method for quantitative paleoclimatology: Application to a late Pleistocene Caribbean core. In: K. K. Turekian (Ed.), *The late Cenozoic glacial ages* (pp. 71–181). New Haven, CT: Yale University Press.
- Jentzen, A., Nürnberg, D., Hathorne, E. C., & Schönfeld, J. (2018). Mg/Ca and $\delta^{18}O$ in living planktic foraminifers from the Caribbean, Gulf of Mexico and Florida Straits. *Biogeosciences (BG)*, 15(23), 7077-7095.
- Kasper-Zubillaga, J. J., Arellano-Torres, E., & Armstrong-Altrin, J. S. (2019). Physical degradation and early diagenesis in foraminiferal tests after subaerial exposure in terrigenous-depleted beaches of Yucatan, Mexico. *Carbonates and Evaporites*, 34(3), 1175-1189.
- Kennett, J. P., & Huddleston, P. (1972). Late Pleistocene paleoclimatology, foraminiferal biostratigraphy and tephrochronology, western Gulf of Mexico. *Quaternary Research*, 2(1), 38-69.
- Kısakürek, B., Eisenhauer, A., Böhm, F., Garbe-Schönberg, D., & Erez, J. (2008). Controls on shell Mg/Ca and Sr/Ca in cultured planktonic foraminiferan, *Globigerinoides ruber* (white). *Earth and Planetary Science Letters*, 273(3-4), 260-269.
- Kontakiotis, G., Mortyn, P. G., Antonarakou, A., Martínez-Botí, M. A., & Triantaphyllou, M. V. (2011). Field-based validation of a diagenetic effect on *G. ruber* Mg/Ca paleothermometry: Core top results from the Aegean Sea (eastern Mediterranean). *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 12(9).
- Kontakiotis, G., Antonarakou, A., Mortyn, P. G., Drinia, H., Anastasakis, G., Zarkogiannis, S., & Möbius, J. (2017). Morphological recognition of *Globigerinoides ruber* morphotypes and their susceptibility to diagenetic alteration in the eastern Mediterranean Sea. *Journal of Marine Systems*, 174, 12-24.
- Kucera, M. Planktonic foraminifera as tracers of past oceanic environments. Hillaire-Marcel, C. y De Vernal, A. (eds) 2007. *Proxies in Late Cenozoic Paleoceanography*. *Developments in Marine Geology Series Volume 1*. xviii 843 pp. Amsterdam, Boston, Heidelberg, London: Elsevier (518-595) (220-269).
- Kucera, M. (2019). Determination of past sea surface temperatures. *Encyclopedia of Ocean Sciences* (3rd Edn), edited by John H. Steele, Academic Press, 2009, pp. 98–113.
- Lambeck, K. & J. Chappell. (2001). Sea level change through the last glacial cycle. *Science* 27; 292 (5517): 679-686. DOI 10.1126/science.1059549
- Lea, D. W., Mashiotta, T. A., & Spero, H. J. (1999). Controls on magnesium and strontium uptake in planktonic foraminifera determined by live culturing. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(16), 2369-2379.
- Lea, D. W., Pak, D. K., & Spero, H. J. (2000). Climate impact of late Quaternary equatorial Pacific sea surface temperature variations. *Science*, 289(5485), 1719-1724
- Lisiecki, L. E., & Raymo, M. E. (2005). A Pliocene-Pleistocene stack of 57 globally distributed benthic $\delta^{18}O$ records. *Paleoceanography*, 20(1).
- Liu, Y., Lee, S. K., Muhling, B. A., Lamkin, J. T., & Enfield, D. B. (2012). Significant reduction of the Loop Current in the 21st century and its impact on the Gulf of Mexico. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 117(C5).

- Locarnini, R. A., Mishonov, A. V., Antonov, J. I., Boyer, T. P., Garcia, H. E., Baranova, O. K., ... & Hamilton, M. (2013). World ocean atlas 2013. Volume 1, Temperature.
- Lucas, S. G. (2020). Biostratigraphy. Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences. doi:10.1016/b978-0-08-102908-4.00076-x
- Malevich, S. B., Vetter, L., & Tierney, J. E. (2019). Global Core Top Calibration of $\delta^{18}\text{O}$ in Planktic Foraminifera to Sea Surface Temperature. *Paleoceanography and Paleoclimatology*, 34(8), 1292-1315.
- Martin, R. E., Johnson, G. W., Neff, E. D., & Krantz, D. W. (1990). Quaternary planktonic foraminiferal assemblage zones of the northeast Gulf of Mexico, Colombia Basin (Caribbean Sea), and tropical Atlantic Ocean: Graphic correlation of microfossil and oxygen isotope datums. *Paleoceanography*, 5(4), 531-555.
- Martín-Chivelet, J. & Muñoz-García, M. B. (2015). Oxygen isotope stratigraphy and the reconstruction of past climate changes. *Enseñanza de las Ciencias de la Tierra*, edición electrónica: 2385-3484.
- Martin, R. E., Neff, E. D., Johnson, G. W., & Krantz, D. E. (1993). Biostratigraphic expression of Pleistocene sequence boundaries, Gulf of Mexico. *Palaios*, 8(2), 155-171.
- Martinez, J. I., Mora, G., & Barrows, T. T. (2007). Paleooceanographic conditions in the western Caribbean Sea for the last 560 kyr as inferred from planktonic foraminifera. *Marine Micropaleontology*, 64(3-4), 177-188.
- Martinson, D. G., Pisias, N. G., Hays, J. D., Imbrie, J., Moore, T. C., & Shackleton, N. J. (1987). Age dating and the orbital theory of the ice ages: Development of a high-resolution 0 to 300,000-year chronostratigraphy 1. *Quaternary research*, 27(1), 1-29.
- Meissner K. J., A. Montenegro y C. Avis. (2009) Paleooceanography. En Hunt, C. (Ed). *Encyclopedia of Paleoclimatology and Ancient Environments. Reference Reviews.* (pp 690-695).
- Melim, L. A., Westphal, H., Swart, P. K., Eberli, G. P., & Munnecke, A. (2002). Questioning carbonate diagenetic paradigms: evidence from the Neogene of the Bahamas. *Marine Geology*, 185(1-2), 27-53.
- Mills, N. T., Reece, J. S., & Tice, M. M. (2021). Clay minerals modulate early carbonate diagenesis. *Geology*, 49(8), 1015-1019.
- Molinari, R. L., & Morrison, J. (1988). The separation of the Yucatan Current from the Campeche Bank and the intrusion of the Loop Current into the Gulf of Mexico. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 93(C9), 10645-10654.
- Mortyn, P. G., & Martínez-Botí, M. A. (2007). Planktonic foraminifera and their proxies for the reconstruction of surface-ocean climate parameters. *Contributions to science*, 371-383.
- Nürnberg, D., Bijma, J., & Hemleben, C. (1996). Assessing the reliability of magnesium in foraminiferal calcite as a proxy for water mass temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(5), 803-814.
- Nürnberg, D., Müller, A., & Schneider, R. R. (2000). Paleo-sea surface temperature calculations in the equatorial east Atlantic from Mg/Ca ratios in planktic foraminifera: A comparison to sea surface temperature estimates from $U^{37}\text{K}'$, oxygen isotopes, and foraminiferal transfer function. *Paleoceanography*, 15(1), 124-134.
- Nürnberg, D., Ziegler, M., Karas, C., Tiedemann, R., & Schmidt, M. W. (2008). Interacting Loop Current variability and Mississippi River discharge over the past 400 kyr. *Earth and Planetary Science Letters*, 272(1-2), 278-289.
- Oomori, T., Kaneshima, H., Maezato, Y., & Kitano, Y. (1987). Distribution coefficient of Mg^{2+} ions between calcite and solution at 10–50 C. *Marine Chemistry*, 20(4), 327-336

- Parkin, D. W., & Shackleton, N. J. (1973). Trade wind and temperature correlations down a deep-sea core off the Sahara Coast. *Nature*, 245, 455-457.
- Pearson, P. N., & Burgess, C. E. (2008). Foraminifer test preservation and diagenesis: comparison of high latitude Eocene sites. *Geological Society, London, Special Publications*, 303(1), 59-72.
- Peters, E. M., Zaragoza Álvarez, R. A., Herzka, Sharon Z., y Herguera García, J. C. (Eds.) (2021). Introducción. En S. Z. Herzka, R. A. Zaragoza Álvarez, E. M. Peters y G. Hernández Cárdenas. (Coord. Gral.). *Atlas de línea base ambiental del golfo de México*, México: Consorcio de Investigación del Golfo de México.
- Poore, R. Z., Dowsett, H. J., Verardo, S., & Quinn, T. M. (2003). Millennial to century scale variability in Gulf of Mexico Holocene climate records. *Paleoceanography*, 18(2).
- Poore, R. Z., Quinn, T. M., & Verardo, S. (2004). Century-scale movement of the Atlantic Intertropical Convergence Zone linked to solar variability. *Geophysical Research Letters*, 31(12).
- Poore, R. Z., Tedesco, K. A., & Spear, J. W. (2013). Seasonal flux and assemblage composition of planktic foraminifers from a sediment-trap study in the northern Gulf of Mexico. *Journal of Coastal Research*, (63 (10063)), 6-19.
- Portela, E., Tenreiro, M., Pallàs-Sanz, E., Meunier, T., Ruiz-Angulo, A., Sosa-Gutiérrez, R., & Cusí, S. (2018). Hydrography of the central and western Gulf of Mexico. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 123(8), 5134-5149.
- Railsback, L. B., Gibbard, P. L., Head, M. J., Voarintsoa, N. R. G., & Toucanne, S. (2015). An optimized scheme of lettered marine isotope substages for the last 1.0 million years, and the climatostratigraphic nature of isotope stages and substages. *Quaternary Science Reviews*, 111, 94-106.
- Regenberg, M., Nürnberg, D., Steph, S., Groeneveld, J., Garbe-Schönberg, D., Tiedemann, R., & Dullo, W. C. (2006). Assessing the effect of dissolution on planktonic foraminiferal Mg/Ca ratios: Evidence from Caribbean core tops. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 7(7).
- Regenberg, M., Nürnberg, D., Schönfeld, J., & Reichert, G. J. (2007). Early diagenetic overprint in Caribbean sediment cores and its effect on the geochemical composition of planktonic foraminifera. *Biogeosciences*, 4(6), 957-973.
- Richey, J. N., Poore, R. Z., Flower, B. P., & Quinn, T. M. (2007). 1400 yr multiproxy record of climate variability from the northern Gulf of Mexico. *Geology*, 35(5), 423-426.
- Richey, J. N., Poore, R. Z., Flower, B. P., & Hollander, D. J. (2012). Ecological controls on the shell geochemistry of pink and white Globigerinoides ruber in the northern Gulf of Mexico: Implications for paleoceanographic reconstruction. *Marine Micropaleontology*, 82, 28-37.
- Romero Centeno, R., Zavala Hidalgo, J., y Osuna Cañedo, J.P. (Eds.) (2021). Circulación oceánica y oleaje. En S. Z. Herzka, R. A. Zaragoza Álvarez, E. M. Peters y G. Hernández Cárdenas. (Coord. Gral.). *Atlas de línea base ambiental del golfo de México (tomo II)*, México: Consorcio de Investigación del Golfo de México."
- Rosenthal, Y., & Boyle, E. A. (1993). Factors controlling the fluoride content of planktonic foraminifera: An evaluation of its paleoceanographic applicability. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(2), 335-346.
- Rosenthal, Y., Lohmann, G. P., Lohmann, K. C., & Sherrell, R. M. (2000). Incorporation and preservation of Mg in Globigerinoides sacculifer: Implications for reconstructing the temperature and 180/160 of seawater. *Paleoceanography*, 15(1), 135-145.
- Rosenthal, Y., Perron-Cashman, S., Lear, C. H., Bard, E., Barker, S., Billups, K., ... & Elderfield, H. (2004). Interlaboratory comparison study of Mg/Ca and Sr/Ca measurements in planktonic foraminifera for paleoceanographic research. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 5(4).

- Russell, A. D., Hönisch, B., Spero, H. J., & Lea, D. W. (2004). Effects of seawater carbonate ion concentration and temperature on shell U, Mg, and Sr in cultured planktonic foraminifera. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(21), 4347-4361.
- Sabbatini, A., Bassinot, F., Boussetta, S., Negri, A., Rebaubier, H., Dewilde, F., ... & Morigi, C. (2011). Further constraints on the diagenetic influences and salinity effect on *Globigerinoides ruber* (white) Mg/Ca thermometry: Implications in the Mediterranean Sea. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 12(10).
- Sadekov, A. Y., Eggins, S. M., Klinkhammer, G. P., & Rosenthal, Y. (2010). Effects of seafloor and laboratory dissolution on the Mg/Ca composition of *Globigerinoides sacculifer* and *Orbulina universa* tests—A laser ablation ICPMS microanalysis perspective. *Earth and Planetary Science Letters*, 292(3-4), 312-32
- Saenger, C. P., & Evans, M. N. (2019). Calibration and validation of environmental controls on planktic foraminifera Mg/Ca using global core-top data. *Paleoceanography and Paleoclimatology*, 34(8), 1249-1270.
- Schiebel, R., & Hemleben, C. (2005). Modern planktic foraminifera. *Paläontologische Zeitschrift*, 79(1), 135-148.
- Schmidt, M. W., Vautravers, M. J., & Spero, H. J. (2006). Western Caribbean sea surface temperatures during the late Quaternary. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 7(2).
- Schmidt, M. W., Weinlein, W. A., Marcantonio, F., & Lynch-Stieglitz, J. (2012). Solar forcing of Florida Straits surface salinity during the early Holocene. *Paleoceanography*, 27(3).
- Schmitz Jr, W. J., & McCartney, M. S. (1993). On the north Atlantic circulation. *Reviews of Geophysics*, 31(1), 29-49.
- Schulz, M., & Mudelsee, M. (2002). REDFIT: estimating red-noise spectra directly from unevenly spaced paleoclimatic time series. *Computers & Geosciences*, 28(3), 421-426.
- Sea, C., & Gallegos, A. (1996). *Descriptive Physical Oceanography of the Small Islands: Marine Science and Sustainable Development*, 51, 36-55
- Sexton, P. F., Wilson, P. A., & Pearson, P. N. (2006). Microstructural and geochemical perspectives on planktic foraminiferal preservation: "Glassy" versus "Frosty". *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 7(12)
- Shackleton, N. (1967). Oxygen Isotope Analyses and Pleistocene Temperatures Re-assessed. *Nature*, 215(5096), 15-17. doi:10.1038/215015a0
- Shackleton, N. J., & Opdyke, N. D. (1973). Oxygen isotope and palaeomagnetic stratigraphy of Equatorial Pacific core V28-238: Oxygen isotope temperatures and ice volumes on a 105 year and 106 year scale. *Quaternary research*, 3(1), 39-55.
- Shackleton, N., Wiseman, J. & Buckley, H. (1973). Non-equilibrium Isotopic Fractionation between Seawater and Planktonic Foraminiferal Tests. *Nature* 242, 177-179 <https://doi.org/10.1038/242177a0>
- Sheinbaum, J., Candela, J., Badan, A., & Ochoa, J. (2002). Flow structure and transport in the Yucatan Channel. *Geophysical Research Letters*, 29(3), 10-1.
- Sigurdsson, H., Leckie, R. M., Acton, G. D., Miller, C. M., & Maddox, E. M. (1997). Caribbean volcanism, Cretaceous/Tertiary impact, and ocean climate history: Synthesis of Leg 165. In *Proc. Ocean Drill. Program Initial Rep (Vol. 165, pp. 377-400)*.
- Sionneau, T., Bout-Roumazielles, V., Biscaye, P. E., van Vliet-Lanoë, B., & Bory, A. (2008). Clay mineral distributions in and around the Mississippi River watershed and Northern Gulf of Mexico: sources and transport patterns. *Quaternary Science Reviews*, 27(17-18), 1740-1751.

- Smith, Lee Anderson; McNeely, Blake W. (1970): Summary of Leg 10, biostratigraphy. Texas A & M University, Ocean Drilling Program, College Station, TX, United States, In: Worzel, J. Lamar, Bryant, William, Beall, Arthur O., Jr., Capo, Roy, Dickinson, Kendall, Foreman, Helen P., Laury, Robert, McNeely, Blake W., Smith, Lee A., Initial reports of the Deep Sea Drilling Project; covering Leg 10 of the cruises of the drilling vessel Glomar Challenger, Galveston, Texas to Miami, Florida, February-April 1970, 10, 731-736, georefid:1983-020142
- Spero, H. J. (1998). Life history and stable isotope geochemistry of planktonic foraminifera. *Paleontological Society Papers*, 4, 7-36.
- Stuiver, M., Reimer, P. J., & Reimer, R. W. (2017). CALIB 7.1. WWW program] Retrieved from: <http://calib.org>, accessed, 5-25.
- Swart, P. K., & Burns, S. J. (1990). Pore-water chemistry and carbonate diagenesis in sediments from Leg 115: Indian Ocean. In *Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering* (pp. 629-645). Springer Wien.
- Swart, P. K., & Guzikowski, M. (1988). Interstitial-water chemistry and diagenesis of periplatform sediments from the Bahamas, ODP Leg 101. In *Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering* (pp. 363-380). Springer Wien.
- Taylor, M. A., Enfield, D. B., Chen, A. A., Alfaro, E. J., & Oliver, J. E. (2005). *Encyclopedia of World Climatology*.
- Thirumalai, K., Quinn, T. M., & Marino, G. (2016). Constraining past seawater $\delta^{18}\text{O}$ and temperature records developed from foraminiferal geochemistry. *Paleoceanography*, 31(10), 1409-1422.
- Thirumalai, K., Quinn, T. M., Okumura, Y., Richey, J. N., Partin, J. W., Poore, R. Z., & Moreno-Chamarro, E. (2018). Pronounced centennial-scale Atlantic Ocean climate variability correlated with Western Hemisphere hydroclimate. *Nature communications*, 9(1), 1-11.
- Thirumalai, K., Richey, J. N., & Quinn, T. M. (2021). Holocene Evolution of Sea-Surface Temperature and Salinity in the Gulf of Mexico. *Paleoceanography and Paleoclimatology*, 36(8), e2021PA004221.
- Thurman, H. V., & Trujillo, A. P. (2004). *Introductory Oceanography*, (Upper Saddle River).
- Wang, C., & Enfield, D. B. (2001). The tropical Western Hemisphere warm pool. *Geophysical research letters*, 28(8), 1635-1638.
- Weng, H., & Lau, K. M. (1994). Wavelets, period doubling, and time-frequency localization with application to organization of convection over the tropical western Pacific. *Journal of Atmospheric Sciences*, 51(17), 2523-2541.
- Zhang, Y., & Dawe, R. A. (2000). Influence of Mg^{2+} on the kinetics of calcite precipitation and calcite crystal morphology. *Chemical Geology*, 163(1-4), 129-138.
- Ziegler, M., Nürnberg, D., Karas, C., Tiedemann, R., & Lourens, L. J. (2008). Persistent summer expansion of the Atlantic Warm Pool during glacial abrupt cold events. *Nature Geoscience*, 1(9), 601-605.