



Paleotemperatura: os principais *proxies* baseados em foraminíferos planctônicos

PALEOTEMPERATURE: THE MAIN PLANKTONIC FORAMINIFERA-BASED PROXIES

TAMIRES NUNES ZARDIN^{1,2}

1 - INSTITUTO TECNOLÓGICO DE PALEOCEANOGRÁFIA E MUDANÇAS CLIMÁTICAS (ITT OCEANEON).

2 - PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA, UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS SINOS (UNISINOS), SÃO LEOPOLDO, RS, BRASIL.

E-MAIL: TAMIRESZARDIN@GMAIL.COM.

Abstract: This article is a synthesis of the main paleotemperature proxies that use planktonic foraminiferal tests: $\delta^{18}\text{O}$, Mg/Ca ratio and transfer function. These single-celled organisms appeared in the Jurassic. They are marine, eukaryotes, heterotrophs, of planktonic habit, they may or may not be carriers of photosynthetic symbionts. Planktonic foraminifera secrete a test throughout life, composed of calcite; during its synthesis, they incorporate the chemical elements/signatures present in the environment, carrying environmental signals related to climate, pH and salinity changes. These tests have an excellent preservation potential on the ocean floor. The use of these microfossils, found in the sedimentary record, creates a range of possibilities in obtaining paleoceanographic data from various oceanic zones, such as use in geochemical proxies ($\delta^{18}\text{O}$, Mg/Ca ratio) and in transfer functions. The applicability of these proxies, as well as biotic and abiotic factors that can influence the final estimates, are addressed in this theoretical review.

Citation/Citação: Zardin, T. N. (2021). Paleotemperatura: os principais *proxies* baseados em foraminíferos planctônicos. *Terra Didática*, 17(Publ. Contínua), 1-18, e021047. doi: 10.20396/td.v17i00.8667166.

Keywords: Mg/Ca Ratio, Isotopes, Oxygen 18, Proxy.

Resumo: Este artigo é uma síntese sobre os principais *proxies* de paleotemperatura baseados nas carapaças de foraminíferos planctônicos: $\delta^{18}\text{O}$, razão Mg/Ca e funções de transferência. Estes organismos unicelulares surgiram no Jurássico. São marinhos, eucariontes, heterótrofos, de hábito planctônico e podem ou não ser portadores de simbiontes fotossintetizantes. Os foraminíferos planctônicos secretam uma carapaça ao longo da vida, composta de calcita; durante sua síntese são incorporados elementos/assinaturas químicas presentes no ambiente, carregando consigo sinais ambientais relacionados às mudanças climáticas, pH e salinidade. As testas têm um excelente potencial de preservação no assoalho oceânico. O uso desses microfósseis, encontrados no registro sedimentar, cria um leque de possibilidades na obtenção de dados paleoceanográficos de várias zonas oceânicas, como o uso em *proxies* geoquímicos ($\delta^{18}\text{O}$, razão Mg/Ca) e nas funções de transferência. A aplicabilidade desses *proxies*, como também fatores bióticos e abióticos que podem influenciar as estimativas finais, são abordados na revisão.

Palavras-chave: Razão Mg/Ca, Isótopos, Oxigênio 18, Proxy. .

Manuscript/Manuscrito:

Received/Recebido: 30/09/2021

Revised/Corrigido: 15/11/2021

Accepted/Aceito: 24/11/2021



Introdução

Os foraminíferos são protozoários unicelulares extremamente abundantes nos ambientes marinhos e ocorrem desde o início da plataforma continental até a planície abissal (Boltovskoy, 1965). A farta produção e excelente preservação das carapaças de foraminíferos em sedimentos oceânicos produziu um dos melhores registros fósseis da Terra, fornecendo arquivos incomparáveis de mudanças morfológicas, variações de fauna e características do seu habitat (Kucera, 2007).

O ambiente marinho é como uma piscina natural de elementos químicos resultantes principalmente da erosão e do hidrotermalismo. Os foraminíferos constroem suas carapaças agregando

os elementos químicos presentes no ambiente, carregando consigo sinais ambientais como mudanças climáticas, pH e salinidade (Shiebel & Hemleben, 2017). O uso destes microfósseis, encontrados no registro sedimentar, cria um leque de possibilidades na obtenção de dados paleoceanográficos de vários estratos oceânicos, pois diferentes espécies de foraminíferos habitam diferentes profundidades da coluna d'água. Foraminíferos planctônicos habitam profundidades próximas à termoclina, proporcionando a reconstrução de características da superfície dos oceanos, por sua vez os foraminíferos bentônicos vivem no assoalho oceânico, junto a superfície dos sedimentos e armazenam dados da água de fundo (Mulitza et al., 1997, Katz et al., 2010)

A bioquímica da carapaça calcária dos foraminíferos planctônicos tem sido analisada e assumida como *proxy* para reconstrução paleoceanográfica em trabalhos desde a década de 50 (Epstein et al., 1951, Emiliani, 1955), bem como suas características físicas, como morfologia da testa e padrão de abundância das espécies (Guiot & Vernal, 2007). Esta síntese comentada tem como objetivo permear os principais *proxies* de paleotemperatura que podem ser extraídos da assinatura geoquímica e/ou do conjunto de carapaças dos foraminíferos planctônicos, de forma didática e em português, abordando a exequibilidade e limitações deles.

Foraminíferos

Os foraminíferos (do latim *foramen* = orifício, *ferre* = possuir) são organismos unicelulares, eucariontes (Fig. 1), predominantemente marinhos, podendo viver em ambiente bentônico ou planctônico, heterótrofos, onívoros e pertencentes ao reino Protista (Sen Gupta, 1999). Alimentam-se de microalgas, pequenos moluscos, crustáceos, radiolários, detritos orgânicos e alguns indivíduos são considerados canibais. Os alimentos são capturados por seus pseudópodes e transportados até a abertura principal da carapaça, onde são digeridos e armazenados como lipídeos e amidos em vacúolos especializados (Boltovskoy, 1965, Hemleben et al., 1989).

Estes organismos secretam ao longo da vida uma carapaça (também denominada testa), que pode ser formada por uma (uniloculares) ou várias câmaras (multiloculares), ligadas por uma ou mais aberturas, chamadas de forâmen. Espécies multiloculares, assim como as uniloculares, iniciam a vida com uma única câmara, denominada de prolóculo. Ao longo da vida dos organismos multiloculares as câmaras aumentam de número e tamanho, de acordo com o seu crescimento. As características morfológicas da testa são a base para a classificação taxonômica e diferenciação entre os taxa. Os caracteres morfológicos utilizados como critério podem ser a composição da parede, o número de câmaras, o arranjo e a forma, o número e posição das aberturas e ornamentação, entre outros. Estas carapaças são facilmente preservadas no fundo oceânico, produzindo um dos melhores registros fósseis do planeta (Kucera, 2007, Anjos-Zerfass & Andrade, 2008).

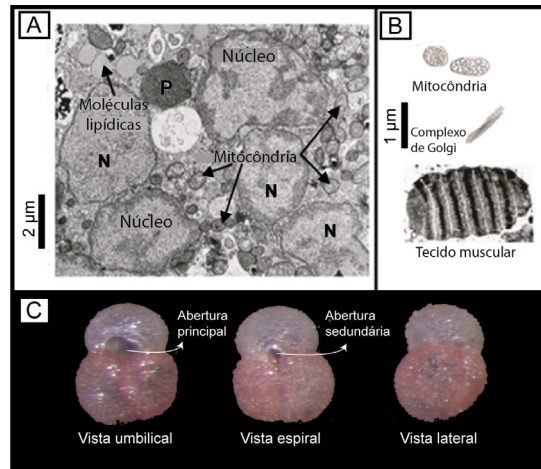


Figura 1. Imagem obtida por microscópio óptico da célula de um foraminífero planctônico e suas organelas. A. N: núcleo da célula; P: peroxissomo. B. Detalhe morfológico da mitocôndria, complexo de Golgi e tecido muscular, respectivamente. C. Fotos nas vistas umbilical, espiral e lateral do foraminífero planctônico *Globigerinoides ruber pink*, destacando as aberturas principal e secundária. Adaptada de Shiebel & Hemleben (2005)

Os primeiros registros de foraminíferos são do Cambriano (Fig. 2), sendo formas bentônicas, com carapaças uniloculares e aglutinantes. No limite Devoniano–Carbonífero observa-se o surgimento das primeiras carapaças multiloculares e um aumento na biodiversidade. É somente durante o período Jurássico que os primeiros foraminíferos planctônicos são registrados. O início do Cenozoico é marcado por um evento significativo de especiação e expansão, após a ocorrência do evento de extinção em massa no final do Cretáceo, seguido de um *boom* populacional. A mudança nos mares propiciou a disseminação das formas planctônicas, que se distribuíram e diversificaram até o presente (Shiebel & Hemleben 2005, Kucera, 2007).

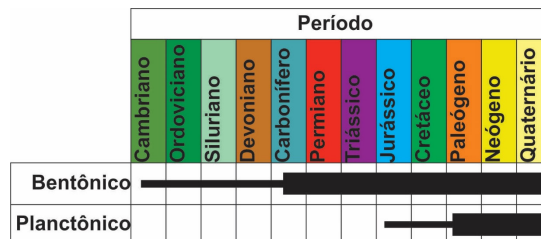


Figura 2. Esquema simplificado mostrando o período de surgimento dos foraminíferos bentônicos e planctônicos. A diferença na espessura das barras representa a abundância populacional ao longo do tempo (idades representadas fora da escala). Adaptada de Gradstein (2012) e Kucera (2007)

Foraminíferos planctônicos

As formas mais complexas e especializadas de foraminíferos planctônicos são registradas durante o Cretáceo, originando uma microfauna extremamente diversificada. Com a extinção em massa ocorrida no limite Cretáceo-Paleógeno, a maioria das espécies planctônicas desapareceu e, das cinco espécies restantes, somente três deram origem às formas planctônicas do Cenozoico. As formas atuais evoluíram a partir do Paleoceno, quando surgiram também os primeiros indivíduos espinhosos. À vista disso, aproximadamente 35% do assoalho oceânico atual está coberto por vasas formadas por carapaças de foraminíferos planctônicos (Kucera, 2007, Shiebel & Hemleben, 2017).

A carapaça secretada pelos organismos planctônicos é constituída de carbonato de cálcio (CaCO_3) e interfere na flutuação dos mesmos. Considerando que a testa dos foraminíferos planctônicos é mais densa que a água do mar, estes possuem certos mecanismos para deixar a carapaça mais leve e auxiliar na flutuação. Um deles é a presença de poros, que diminuem o peso da carapaça. O tamanho dos poros pode variar de menores que $1\ \mu\text{m}$ (micro poros) até $8,5\ \mu\text{m}$ (macro poros) e está relacionado com a fluabilidade, onde, quanto maior os poros, maior será sua fluabilidade (Boltovskoy, 1965, Kucera, 2007). Em alguns foraminíferos que vivem em simbiose com fitoplâncton, os simbiontes ficam perto dos poros, a fim de facilitar a fotossíntese e trocas gasosas (Burke et al., 2018).

Outro dispositivo que auxilia a maior fluabilidade dos foraminíferos está relacionado ao aumento da superfície corpórea. As adaptações se dão de forma diferente nas diferentes espécies planctônicas. Em algumas espécies as carapaças são achatadas, outras são arredondadas e espinhosas. A presença de espinhos está sempre vinculada com a forma arredondada e sua função é basicamente auxiliar na flutuação, além de portar simbiontes em algumas espécies. Os espinhos também são excelentes para sustentação do ectoplasma, este pode expandir-se pelos espinhos, aumentando assim sua superfície de contato (Boltovskoy, 1965, Shiebel & Hemleben, 2017).

A distribuição dos foraminíferos planctônicos no oceano moderno tende a correlacionar-se com a temperatura, onde determinadas espécies são mais abundantes em águas quentes, enquanto outras se sobressaem em águas frias (Bè, 1977, Katz et al., 2010). Semelhante à dinâmica dos ecossistemas,

a maior diversidade de espécies de foraminíferos planctônicos está nos trópicos. A diversidade diminui em direção aos polos, com associações polares dominadas por *Neoglobobulimina pachyderma* (Hillaire-Marcel et al., 2004, Kucera, 2007).

Similar à diversidade, o tamanho corporal também varia de acordo com a faixa latitudinal em que o foraminífero planctônico habita. Espécies que vivem em altas latitudes geralmente apresentam o tamanho corporal diminuto, enquanto em latitudes baixas o tamanho da carapaça varia entre mediano e grande (Hsiang et al., 2016). Schmidt et al. (2004) concluíram que o tamanho da carapaça nas associações estudadas triplica dos polos aos trópicos.

Os foraminíferos planctônicos secretam sua carapaça agregando elementos químicos presentes na água do mar no momento da síntese, carregando consigo sinais ambientais, como alterações de temperatura e salinidade (Shiebel & Hemleben, 2017). Sua ampla distribuição em águas superficiais e a mineralogia calcítica da sua testa os tornam um grupo atraente para análises geoquímicas. Porém, existem grandes gradientes químicos e físicos nos primeiros metros da coluna d'água, sendo necessário conhecimento prévio de preferência de habitat, de profundidade e/ou tendências sazonais das espécies para interpretar corretamente os dados geoquímicos (Katz et al., 2010).

Proxies

As propriedades físicas e químicas das carapaças dos foraminíferos planctônicos fornecem diversos paleo *proxies*, desde composição química e morfologia da concha, até o padrão de abundância das espécies (Kucera, 2007). Uma combinação de parâmetros como a química da água, processos biológicos e preferências de habitat, determinam as assinaturas geoquímicas registradas na calcita foraminiferal (Katz et al., 2010). As análises de isótopos estáveis nas carapaças de foraminíferos têm desempenhado um papel central na paleoceanografia desde a década de 50 (Tab. 1). Estudos pioneiros como Epstein et al. (1951) e Emiliani (1955), interpretaram o registro isotópico de testemunhos marinhos como *proxy* para uma série de ciclos de clima/temperatura para o Pleistoceno (Rohling & Cooke, 1999).

De acordo com Hillaire-Marcel & Vernal (2007), *proxy* é uma variável que se pode medir no registro ambiental/geológico e que nos permite estimar, por meio de tratamento matemático ou

Tabela 1. *Proxies* geoquímicos aplicados a foraminíferos calcários e as variáveis que eles permitem estimar. Adaptada de Katz et al. (2010)

	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{11}\text{B}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Mg/ Ca	Cd/ Ca	Ba/ Ca	Zn/ Ca	B/ Ca	U/ Ca	$\delta^{11}\text{Nd}$	$\delta^{26}\text{Mg}$
Volume de gelo	x											
Temperatura	x				x							
Circulação		x				x	x	x			x	
Produtividade		x										
Saturação de carbonato								x	x	x		
pH			x									
Quimioestratigrafia	x	x		x								
Água do mar (Mg)												x

estatístico, variáveis ambientais, químicas e biológicas que não foram preservadas.

Usa-se um algoritmo específico para converter cada *proxy* na variável desejada. Porém, deve-se levar em conta que um *proxy* não é controlado apenas por uma variável ambiental, mas por um conjunto de parâmetros (Broecker, 2002). Rosenthal (2007) descreve que para obter o algoritmo que relaciona o *proxy* com a variável de interesse deve-se realizar a calibração, que pode ser feita por diferentes métodos, cada um com suas vantagens e desvantagens.

Proxies paleoclimáticos

A formação da carapaça dos foraminíferos está intimamente ligada ao equilíbrio de carbonato na água do mar. Logo, as razões isotópicas e o teor de elementos traço das testas são *proxies* paleoceanográficos amplamente aplicados na reconstrução de paleotemperatura, produtividade primária, salinidade entre outros, bem como uso de conjuntos de microfósseis para reconstrução de parâmetros paleoclimáticos (Rohling & Cooke, 1999, Schiebel & Helemben, 2017).

Razão isotópica de oxigênio ($\delta^{18}\text{O}$)

A molécula de água é formada por átomos de hidrogênio e oxigênio unidos por uma ligação covalente. Ambos os elementos existem no nosso planeta como isótopos (elementos com o mesmo número atômico, mas com massas diferentes), sendo eles ^1H , ^2H e ^3H e ^{16}O , ^{17}O e ^{18}O . As combinações das moléculas isotópicas de água que mais interessam nas geociências são $^1\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$, $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$ e $^1\text{H}^3\text{H}^{16}\text{O}$. Uma molécula de água contendo o isótopo radioativo ^3H ou qualquer um dos isótopos estáveis (^2H e ^1H), juntamente com ^{18}O é mais

pesada do que a molécula de água $^1\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$, que, por sua vez, é de longe a mais abundante na natureza dentre as possíveis combinações isotópicas de H_2O . Quando há evaporação da molécula de água, a taxa de transferência entre os meios (líquido-gasoso) é distinta para cada isótopo (Urey, 1947, Paul et al., 1999).

Os isótopos estáveis de oxigênio utilizados em estudos paleoceanográficos são ^{16}O e ^{18}O , os quais compreendem à 99,63% e 0,199% do oxigênio disponível no planeta, respectivamente (Faure, 1986). O fracionamento termodinâmico dos isótopos de oxigênio desempenha um papel importante na paleoclimatologia, fornecendo informações sobre temperatura e volume de gelo no passado (Broecker, 2002). A molécula de água produzida com ^{18}O (isótopo pesado) tem uma pressão de vapor 1% menor do que as moléculas de água ricas em ^{16}O (isótopo leve). Assim, o vapor da superfície oceânica é rico em ^{16}O em relação à água do mar, enquanto a água precipitada como chuva é rica em ^{18}O em comparação ao vapor das nuvens. No momento em que as massas de ar atingem as regiões frias das calotas polares, essa escassez de isótopos pesados já aumentou significativamente. Logo, o gelo gerador das calotas é empobrecido em ^{18}O . Esses isótopos pesados são armazenados no oceano, dando a ele uma razão ligeiramente maior de ^{18}O em relação ao ^{16}O (Fig. 3). Consequentemente, quanto maior o volume de gelo retido nos continentes, maior será a proporção de ^{18}O para ^{16}O na água do mar. Portanto, sempre que moléculas de água passam por uma transição de fase (como condensação ou evaporação), ocorre o fracionamento isotópico dependente da temperatura (Paul et al., 1999, Broecker, 2002).

Urey (1947) descreveu as propriedades termodinâmicas e o fracionamento isotópico, lançando a base para estudos geoquímicos de isótopos estáveis.

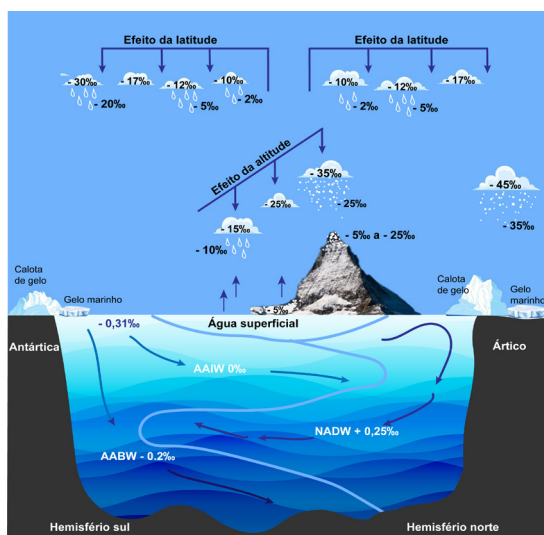


Figura 3. Ilustração simplificada representando o ciclo global de $\delta^{18}\text{O}$, por meio dos processos de precipitação e evaporação. Os valores presentes na figura representam a razão entre $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ atmosférico, oceânico e presente no gelo e calotas polares, esta razão ($\delta^{18}\text{O}$) tem unidades de concentração por mil, ou “per mil” (‰). Quanto menor o valor de $\delta^{18}\text{O}$ maior será a temperatura e vice-versa. AAIW: água intermediária da Antártica, AABW: água de fundo da Antártica, NADW: águas profundas do Atlântico Norte. Adaptada de Paul et al. (1999)

Simultaneamente, houve o desenvolvimento das técnicas de espectrometria de massa, permitindo a medição de mínimas diferenças nas composições isotópicas. Dando seguimento ao trabalho inicial de McCrea (1950), Urey e seus alunos de pós graduação desenvolveram o uso da composição isotópica de oxigênio da calcita como um paleotermômetro, com aproximação matemática da relação entre $\delta^{18}\text{O}$ e temperatura em material carbonático. Um de seus alunos foi Cesare Emiliani, o primeiro a usar a paleotermometria baseada em isótopos de oxigênio para reconstrução das oscilações glaciais/interglaciais pleistocênicas e responsável pelo uso inicial dos Estágios Isotópicos Marinheiros (*Marine Isotope Stages, MIS*) (Emiliani, 1955, Ravelo & Hillaire-Marcel, 2007).

O uso da razão isotópica de oxigênio como *proxy* para paleotemperatura é baseado no fracionamento termodinâmico entre ^{16}O e ^{18}O precipitados ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$), obtida a partir da comparação da amostra com um padrão conhecido. A diferença entre a razão isotópica da amostra em comparação ao padrão é expressa por delta (δ) (Rohling & Cooke, 1999, Ravelo & Hillaire-Marcel, 2007, Katz et al., 2010) na seguinte equação:

$$\delta^{18}\text{O} = \frac{^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{amostra}} - ^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{padrão}}}{^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{padrão}}} \times 1000$$

Os valores de $\delta^{18}\text{O}$ tem unidades de concentração por mil, ou “per mil” (‰). Assim, valores maiores de $\delta^{18}\text{O}$ indicam um enriquecimento de isótopos pesados em relação ao padrão, enquanto valores menores indicam sua escassez. A oscilação na temperatura é inversamente proporcional ao $\delta^{18}\text{O}$, logo, quanto menor o valor de $\delta^{18}\text{O}$ maior será a temperatura e vice-versa (Paul et al., 1999, Ravelo & Hillaire-Marcel, 2007, Katz et al., 2010).

O ponto de partida para a análise da composição isotópica de oxigênio (o mesmo método é usado para análise isotópica de carbono) é produzir o gás dióxido de carbono (CO_2), sem deslocamento ou com deslocamento isotópico conhecido em relação à amostra; o método utilizado depende da matriz. Para foraminíferos planctônicos, as testas são dissolvidas em uma determinada temperatura embebidas em ácido fosfórico (H_3PO_4) para produzir o CO_2 (Burman et al., 2005). Para determinar o $\delta^{18}\text{O}$ da água do mar ($\delta^{18}\text{O}_w$), o CO_2 é isotopicamente equilibrado com a água do mar, mantendo constância na temperatura, de acordo com o protocolo original de Epstein & Mayeda (1953). Uma vez isolado, o CO_2 é ionizado pelo espectrômetro de massa e as razões isotópicas ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) são quantificadas, usando como referência um CO_2 padrão de composição isotópica conhecida. Só então o valor de $\delta^{18}\text{O}$ pode ser calculado (Paul et al, 1999, Rohling & Cooke, 1999, Ravelo & Hillaire-Marcel, 2007).

Independente do padrão usado nos laboratórios, todos são calibrados para padrões de referência internacionais. Atualmente os valores são expressos como VPDB (*Vienna Pee Dee Belemnite*) e VSMOW (*Vienna Standard Mean Ocean Water*). Essas diretrizes foram estabelecidas em 1996 na Agência Internacional de Energia Atômica de Viena (Ravelo & Hillaire-Marcel, 2007). A conversão de VPDB em VSMOW é feita por meio de uma correção de + 0,27‰, devido a diferentes razões dos padrões (Hut, 1997).

A carapaça dos foraminíferos é composta por CaCO_3 e os átomos de O usados na síntese vêm do oxigênio disponível na água do mar (Broecker, 2002, Kucera, 2007, Shiebel & Hemleben, 2017), assim, a composição isotópica da testa reflete a composição de $\delta^{18}\text{O}$ da água do mar ($\delta^{18}\text{O}_w$) na qual o foraminífero calcifica, bem como o fracionamento, que depende da temperatura durante o processo de calcificação. A análise de $\delta^{18}\text{O}$ é considerada uma das ferramentas centrais para reconstruções paleoceanográficas, sendo ampla-

mente utilizada como indicador de volume de gelo, nível do mar e paleotermômetro (Katz et al., 2010). Embora várias equações de paleotemperatura foram desenvolvidas para foraminíferos bentônicos e planctônicos, todas são baseadas na equação original de Epstein et al. (1953):

$$T = 16,5 - 4,3 \times (\delta^{18}\text{O}_{\text{calcita}} - \delta^{18}\text{O}_W) + 0,14 \times (\delta^{18}\text{O}_{\text{calcita}} - \delta^{18}\text{O}_W)^2$$

Registros de $\delta^{18}\text{O}$ em foraminíferos bentônicos podem ser usados para reconstruir mudanças globais de volume de gelo e a paleotemperatura do fundo oceânico (Lisiecki & Raymo, 2005, Katz et al., 2010). A curva 'LR04 Stack', de Lisiecki & Raymo (2005), foi construída por meio da correlação gráfica de 57 registros de $\delta^{18}\text{O}$ bentônicos globalmente distribuídos. Atualmente é a curva global padrão aplicada para correlação de dados $\delta^{18}\text{O}$ para os últimos 5,2 Ma. Lisiecki & Stern (2016) apresentaram curvas específicas para determinadas profundidades em 8 regiões oceânicas para os últimos 150 mil anos, também baseados em $\delta^{18}\text{O}$ dos bentônicos, que levam em conta as diferenças regionais. Dados de $\delta^{18}\text{O}$ de foraminíferos planctônicos podem ser correlacionados com as ambas as curvas para a construção gráfica de um modelo de idade. A diferença entre as razões de $\delta^{18}\text{O}$ entre bentônicos e planctônicos resultam de efeitos bióticos e abióticos, como ausência e presença de simbiontes e a variação isotópica entre corpos d'água superficiais e profundos, respectivamente (Shiebel & Hemleben, 2017).

Variações de temperatura glacial/interglacial são relativamente pequenas no oceano profundo em comparação com as mudanças na temperatura superficial oceânica (SST) na maioria das latitudes, portanto, a amplitude de $\delta^{18}\text{O}$ glacial/interglacial pode ser maior em foraminíferos planctônicos do que em bentônicos, consequentemente, os bentônicos são usados para estimar

variações no volume de gelo. O uso de $\delta^{18}\text{O}$ em planctônicos pode ser uma boa ferramenta para a reconstrução da SST, se algumas questões forem levadas em consideração. Diferentes espécies na mesma amostra podem apresentar desvios de $\delta^{18}\text{O}$ de até 1,5 ‰. Este deslocamento é imposto em parte por efeitos vitais específicos, como variação metabólica inerente da espécie no fracionamento isotópico, mas também pode se dar por diferenças na profundidade do habitat ou variações de temperatura sazonais (Niebler et al., 1999, Katz et al., 2010, Shiebel & Hemleben, 2017).

Foraminíferos planctônicos tendem a migrar verticalmente na coluna d'água durante seu ciclo de vida, logo, o gradiente de temperatura da superfície para a profundidade pode resultar em diferenças no sinal de $\delta^{18}\text{O}$ entre as câmaras externas e internas da carapaça, dependendo da profundidade de calcificação. Como as diferenças sazonais de temperatura somadas aos diferentes habitats de profundidade afetam o sinal isotópico de oxigênio dos planctônicos, a análise de multiespécies nos permite reconstruir a estratificação da coluna d'água e o gradiente de temperatura nas primeiras centenas de metros dos oceanos. O conhecimento do comportamento biológico de cada espécie é, portanto, crítico para a interpretação das razões de isótopos de oxigênio em foraminíferos planctônicos. (Mulitza et al., 1997, Niebler et al., 1999, Katz et al., 2010).

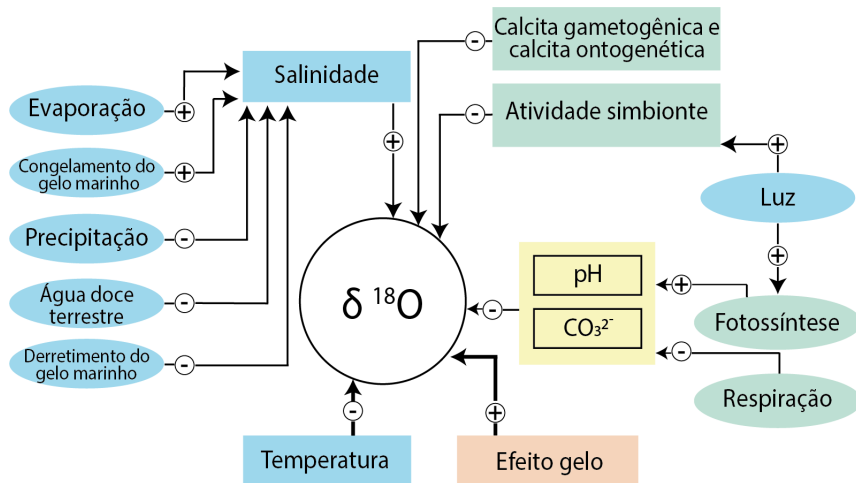


Figura 4. Efeitos sobre a incorporação de isótopos estáveis de oxigênio na carapaça em foraminíferos planctônicos. A composição isotópica é resultado de uma combinação entre efeitos globais (laranja), regionais (azul), químicos (amarelo) e biológicos (verde). Os efeitos predominantes são indicados com setas em negrito. O acoplamento positivo e negativo é marcado por (+) e (-), respectivamente. Adaptada de Shiebel & Hemleben (2017)

Efeitos vitais em $\delta^{18}\text{O}$

Os efeitos biológicos inerentes de cada espécie, chamados de efeitos vitais, têm impacto na composição isotópica e nas taxas de calcificação das carapaças dos foraminíferos planctônicos (Fig. 4), além dos efeitos regionais e globais (Billups & Spero, 1995, Shiebel & Hemleben, 2017). Demandas tróficas e variações na profundidade do habitat também podem afetar os sinais isotópicos regionais e sazonais. Simbiontes fotossintéticos tendem a aumentar a razão de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ ao mesmo passo que diminuem de $\delta^{18}\text{O}$ na testa dos foraminíferos planctônicos, de acordo com nível de irradiância e fotossíntese, em até 1‰ (Zeebe et al., 1999, Ezard et al., 2015).

O efeito ontogenético diferencia o equilíbrio isotópico entre formas juvenis e adultas da mesma espécie. Indivíduos juvenis crescem mais rapidamente e tem uma atividade metabólica constantemente mais alta que os espécimes adultos (Ezard et al., 2015, Shiebel & Hemleben, 2017). Ademais, foraminíferos planctônicos deslocam a profundidade de seu habitat durante a ontogenia por vários motivos (como disponibilidade de alimentos ou reprodução) e podem residir em massas d'água de diferentes composições isotópicas e temperaturas. Consequentemente, a razão de $\delta^{18}\text{O}$ aumenta em até 1‰ durante a ontogenia. A calcita gametogênica (GAM, formada na reprodução sexuada) pode também adicionar um efeito de até 1‰ em $\delta^{18}\text{O}$ em comparação à testa pré gametogênica. O efeito pode variar dependendo da espécie e da proporção de calcita GAM adicionada à carapaça (Duplessy et al., 1981, Shiebel & Hemleben, 2017). Alguns foraminíferos planctônicos que vivem na superfície perdem seus espinhos e afundam na coluna d'água durante a gametogênese (Katz et al., 2010). Mudanças metabólicas durante a ontogenia são mais fortes em foraminíferos juvenis, com alta atividade metabólica e rápida formação de câmaras, do que em indivíduos adultos com atividade metabólica geralmente lenta (Spero & Lea, 1996, Mulitz et al., 1997).

Devido a essas circunstâncias, deve-se ter cautela ao fazer medições nos trópicos, onde as SST podem ser 10 a 15°C mais quentes do que as águas da termoclina, nas quais os foraminíferos afundam. Em latitudes médias a altas, as variações de temperaturas mais pronunciadas ocorrem na superfície e abaixo dela as alterações verticais são pequenas. As maiores oscilações de temperatura são sazonais e geralmente restritas aos 50 m superiores (Katz et al., 2010).

Fatores de correção devem ser aplicados aos valores isotópicos de diferentes espécies de foraminíferos planctônicos, para amenizar o ruído dos efeitos vitais (Tab. 2), que são a soma dos efeitos ecológicos e biológicos; bem como deve-se restringir uma faixa estreita de tamanho de carapaças na coleta para estudos geoquímicos, com finalidade de selecionar os indivíduos adultos (Niebler et al., 1999, Shiebel & Hemleben, 2017). Observe na Tabela 2 que espécies que vivem na superfície, como *Globigerinoides ruber*, apresentam uma variação isotópica mais alta do que espécies que calcificam em maiores profundidades, como *Globorotalia crassaformis*.

Tabela 2. Compilação do desequilíbrio de isótopos de oxigênio para cada espécie de foraminíferos planctônico investigada. Adaptada de Niebler et al. (1999)

Espécies de foraminíferos planctônicos	Faixa de desequilíbrio de $\delta^{18}\text{O}$
<i>G. aequilateralis</i>	-0.4 to \pm 0.0 ‰
<i>G. bulloides</i>	\pm 0.0 to + 0.5 ‰
<i>G. calida</i>	-0.2 to \pm 0.0 ‰
<i>N. dutertrei</i>	\pm 0.0 to - 0.53 ‰
<i>G. hirsuta</i>	-0.5 to + 0.2 ‰
<i>G. inflata</i>	-0.4 to + 0.4 ‰
<i>G. menardii</i>	-0.2 ‰
<i>P. obliquiloculata</i>	< -0.4 ‰
<i>N. pachyderma</i> (dex. /sin.)	-0.7 to - 0.8 ‰
<i>G. crassaformis</i>	+0.2 to \pm 0.0 ‰
<i>G. conglobatus</i>	< -0.3 ‰
<i>G. ruber</i> (white)	\pm 0.0 to 1.0 ‰
<i>G. tumida</i>	\pm 0.0 ‰

Efeito fotossintético em $\delta^{18}\text{O}$

Algumas espécies de foraminíferos planctônicos abrigam simbiontes autótrofos fotossintetizantes, como microalgas e dinoflagelados. Estes foraminíferos são abundantes na zona eufótica dos oceanos tropicais e subtropicais, possuindo uma das maiores densidades dentro do zooplâncton, de 10/100 indivíduos por m³ entre as profundidades de 10 e 50 m da lâmina d'água (Bé, 1977, Köhler-Rink & Köhl, 2005). Atividades de simbiontes somada a mudanças no microambiente químico dos vários tipos de carbonato (como CO₂, H₂C₃²⁻ e, por exemplo) e pH causam o fracionamento isotópico (Shiebel & Hemleben, 2017).

A captação fotossintética de $^{12}\text{CO}_2$ aumentada e o enriquecimento em carbono inorgânico podem ocorrer durante a calcificação da carapaça, como exemplificado para a espécie *Orbulina universa*, uma espécie onipresente em águas tropicais e subtropicais, portadora de um grande número de dinoflagelados endossimbiontes *Gymnodinium béii* (Bijma et al., 1999, Köhler-Rink & Kühl, 2005). Lea et al. (1995) presumiram que a atividade fotossintética simbiote pode estimular a calcificação em foraminíferos planctônicos. Eles mediram taxas de calcificação até três vezes mais altas em *O. universa* sob condições de alta luminosidade, em comparação com indivíduos cultivados no escuro. A atividade do simbiote altera o microambiente químico, aumentando o pH e o íon carbonato (CO_3^{2-}) e reduzindo a concentração de CO_2 próximo a parede da carapaça do foraminífero, afetando negativamente as razões de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ em até 1‰, dependendo da espécie do hospedeiro (Bijma et al., 1999, Rohling & Cooke, 1999, Köhler-Rink & Kühl, 2005).

Efeito da concentração de íon carbonato em $\delta^{18}\text{O}$

Como já citado, o aumento da concentração de íon carbonato (CO_3^{2-}) e, conseqüentemente, o aumento no pH na água do mar diminuem a razão isotópica de oxigênio. Essa diminuição de $\delta^{18}\text{O}$ registrado na carapaça está relacionada a dominância de C_3^{2-} em relação ao íon bicarbonato (HCO_3^-) no meio. Isto ocorre pois conforme aumenta o pH da água, o carbono inorgânico dissolvido muda de íon bicarbonato para íon carbonato e o fracionamento isotópico de oxigênio é maior para HCO_3^- do que para CO_3^{2-} em relação a água, de modo que a razão isotópica da calcita diminui ao passo que o CO_3^{2-} é cada vez mais usado na calcificação da testa (Zeebe et al., 1999, Katz et al. 2010).

Acredita-se que o ‘efeito íon carbonato’ afeta a razão isotópica de oxigênio nos foraminíferos planctônicos portadores de simbioses (por exemplo *O. universa*) e espécies desprovidas de simbioses (por exemplo *Globigerina bulloides*) praticamente no mesmo grau e resulta de um reservatório de carbono inorgânico citoplasmático (Zeebe et al., 1999, Bijma et al., 1999, Shiebel & Hemleben, 2017). A resposta média de $\delta^{18}\text{O}$ na carapaça é de - 0,002 ‰ para *O. universa* e - 0,004 ‰ para *G. bulloides* por aumento de $\mu\text{mol/kg}$ de CO_3^{2-} da água do mar (Lea et al., 1999).

Entretanto a concentração do íon carbonato tem um efeito positivo na calcificação nas testas dos foraminíferos planctônicos. Quanto maior for a quantidade de CO_3^{2-} disponível, maior será a

quantidade de calcita produzida pelo foraminífero (Bijma et al., 1999, Shiebel & Hemleben, 2017). Este efeito do íon carbonato parece ser específico de cada espécie e dependente da disponibilidade de luz em espécies portadoras de simbioses (quanto maior a irradiação, mais forte). Foi demonstrado que o efeito é menor em *G. sacculifer* do que em *O. universa*, mesmo sendo ambas portadoras de simbioses (Lombard et al., 2010). Há evidências de que algumas espécies de foraminíferos acumulam carbono e cálcio dentro de um reservatório interno e os utilizam quando novas câmaras são secretadas. Essa precipitação de calcita geralmente ocorre em um intervalo curto de tempo (Zeebe et al., 1999). Spero et al. (1997) demonstraram que o aumento na concentração de CO_3^{2-} e seu efeito na carapaça é muito mais acentuado em espécies livres de simbioses, como *G. bulloides* que adiciona câmaras de forma intermitente, do que espécies hospedeiras de simbioses, como *O. universa*, que calcifica a câmara terminal continuamente entre 5 e 7 dias e não depende de um reservatório interno, pois a demanda de Ca e C é suprida durante a calcificação pela água do mar circundante.

Razão Mg/Ca

Elementos menores ou traço podem substituir o Ca ou o CO_3^{2-} na estrutura cristalina na carapaça de foraminíferos calcários. A absorção desses elementos se dá diretamente da água do mar durante a síntese da testa (Katz et al., 2010). Em geral, a carapaça dos foraminíferos planctônicos apresenta ~99% de carbonato de cálcio (CaCO_3) e ~1% de elementos menores ou traço, como Mg, Ba, Sr e Cd. Logo, a composição da testa reflete condições físicas, biológicas e químicas da água do mar presentes ao longo da precipitação (Lea, 1999).

O Mg é um dos elementos conservativos do oceano, seu tempo de residência é relativamente longo, ~ 10 Ma, e sua razão em relação ao Ca, que possui, por sua vez, o tempo de residência oceânica de ~ 1 Ma, é praticamente fixa, sendo a razão Mg/Ca constante na água do mar em escalas de tempo de 1 milhão de anos (<10⁶ anos) (Broecker & Peng, 1982). Logo, a razão Mg/Ca pode ser utilizada como um *proxy* de paleotemperatura em intervalos de tempo de <1 Ma (Katz et al., 2010).

A dependência da absorção de Mg nas carapaças de foraminíferos planctônicos em relação à temperatura foi estipulada usando diferentes abordagens. Alguns estudos usaram como metodologia experimentos de cultura controlados, onde as mudanças

nos parâmetros de crescimento (como salinidade, luz e pH) foram ajustados de forma independente da temperatura (Nürnberg et al., 1996, Russel et al., 2004). Em outra abordagem, foram realizadas medições nas testas de foraminíferos planctônicos, coletados periodicamente por armadilhas de sedimento posicionadas estrategicamente em locais caracterizados por sazonalidade significativa nas SST (Anand et al., 2003, Huang et al., 2008), além de análises de foraminíferos fósseis em sedimentos de testemunhos (Elderfield & Ganssen, 2000). A substituição de Mg na calcita é uma reação endotérmica, logo, a razão Mg/Ca da testa aumenta junto com a temperatura (Rosenthal, 2007, Katz et al., 2010). Essas calibrações sugerem uma sensibilidade à temperatura com um aumento da razão Mg/Ca de ~ 0,3 mmol mol⁻¹ por °C (Lea, 2003, Anand et al., 2003, Shiebel & Hemleben, 2017).

As calibrações de Mg/Ca são usualmente expressas como uma dependência exponencial da temperatura, de acordo com a seguinte equação (Rosenthal, 2007, Katz et al., 2010):

$$\frac{Mg}{Ca} (mmol mol^{-1}) = B exp^{AT}$$

A e B são as constantes exponencial e pré-exponencial, respectivamente, e T é a temperatura em °C. O ajuste exponencial aos dados empíricos vem principalmente da reação termodinâmica. Aqui, a constante exponencial reflete a resposta da razão Mg/Ca a uma determinada alteração de temperatura (em mmol mol⁻¹ por °C). Já a constante pré-exponencial difere entre as espécies e depende da profundidade da água em que cada uma calcifica (Anand et al., 2003, Rosenthal, 2007, Katz et al., 2010).

O consenso existente entre os diferentes métodos de calibração fornece evidências sólidas de que o sinal de temperatura registrado durante a precipitação da carapaça é confiavelmente transferido para os sedimentos, apoiando assim o uso da razão Mg/Ca em foraminíferos planctônicos para reconstrução de paleotemperatura. No entanto, deve-se atentar às diferenças individuais entre as espécies, além de impressões diagenéticas, incluindo dissolução pós-deposicional. Consequentemente, a paleotermometria Mg/Ca é mais bem aplicada para estimar mudanças relativas na temperatura da água do mar do que temperaturas absolutas em estratos mais antigos (Anand et al., 2003, Rosenthal, 2007, Greaves et al., 2008, Katz et al., 2010).

Existem vários instrumentos capazes de medir as razões de elementos menores ou traço em relação ao cálcio em carbonatos biogênicos marinhos. Os mais

usados são a espectrofotometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). O ICP-MS oferece uma alta sensibilidade em uma ampla faixa isotópica e é usado também para medir metais traços, como Cd/Ca e Zn/Ca (Lea & Martin, 1996, Yu et al., 2005). Todavia, o ICP-OES, apesar de ser menos sensível, apresenta um bom custo-benefício para análises rotineiras de elementos menores, com operação simplificada e facilidade de uso (De Villiers et al., 2002, Wara et al., 2003). Uma abordagem alternativa é o uso de técnicas microanalíticas, como microsonda eletrônica, ablação a laser ICP-MS e espectrometria de massa de íons secundários (SIMS) (Eggins et al., 2003, Anand & Elderfield, 2005, Curry & Marchitto, 2005, Rosenthal, 2007).

Normalmente, a variabilidade de Mg/Ca entre as diferentes espécies de foraminíferos planctônicos está correlacionada com a profundidade de calcificação da carapaça. Habitantes de camadas mistas e rasas, como *Globigerinoides ruber* e *Globigerinoides sacculifer*, têm razões altas de Mg/Ca; enquanto os habitantes de camadas mais profundas, como *Globorotalia tumida* e *Neogloboquadrina dutertrei*, são caracterizados por razões Mg/Ca relativamente baixas (Rosenthal & Boyle, 1993). Essa tendência condiz com a diminuição da temperatura de calcificação em relação a profundidade. Portanto, calibrações específicas de cada espécie permitem a reconstrução dos diferentes estratos da coluna d'água (Regenberg et al., 2009).

Holbourn et al. (2018) reconstruíram as temperaturas da zona de mistura no noroeste do Oceano Pacífico durante o Mioceno tardio baseadas em Mg/Ca, juntamente com outras análises isotópicas e revelaram uma tendência de resfriamento a longo prazo, concomitante com a intensificação da monção de inverno asiática e o fortalecimento da bomba biológica entre ~7 Ma até 5,5 Ma atrás. Essa mudança climática ocorreu ao final de uma redução global de δ¹³C, indicando que as mudanças no ciclo do carbono, tanto nos reservatórios oceânicos profundos quanto nos terrestres, foram fundamentais para guiar o resfriamento do clima no final do Mioceno. Apesar das incertezas quanto ao habitat de profundidade dos foraminíferos planctônicos miocênicos, os autores minimizaram essa questão utilizando a espécie *Globigerinoides sacculifer* na análise, pois a mesma já tem uma calibração estabelecida e ocorre atualmente nos oceanos. A equação de calibração para a estimativa da SST também teve que ser corrigida, para ajustar as diferenças de Mg/Ca da água do mar miocênica em relação à moderna.

Efeitos vitais na razão Mg/Ca

A razão Mg/Ca está relacionada ao desenvolvimento ontogenético em foraminíferos planctônicos, ou seja, a variabilidade de Mg/Ca é dependente significativamente do tamanho da carapaça, bem como da presença de simbioses (Shiebel & Hemleben, 2017). Elderfield et al. (2002) revelaram que a razão Mg/Ca aumenta junto com o tamanho da carapaça, porém os autores investigaram uma faixa estreita de tamanho (entre 250 e 450 μm), ignorando indivíduos infante-juvenis; novos estudos revelam que esta informação já está obsoleta. Friedrich et al. (2012) analisaram nove espécies de foraminíferos planctônicos modernos utilizando quatorze frações de peneira, com janelas de 50 μm entre elas. As descobertas revelam que em espécies de grande porte (> 250 μm adulto), as proporções de Mg/Ca diminuem rapidamente ao longo do desenvolvimento juvenil e adolescente, que abrange a faixa de tamanho da testa entre 100 e 200 μm . Já em espécies de pequeno porte (< 250 μm adulto), as razões Mg/Ca mudam menos entre as frações 100 e 200 μm e podem até aumentar, como no caso de *G. glutinata*. Em geral, as razões de Mg/Ca em indivíduos adultos diminuem menos em comparação a indivíduos pré-adultos, com exceção da espécie *O. universa* (Friedrich et al., 2012).

Há evidências de variabilidade da razão Mg/Ca entre diferentes morfotipos da mesma espécie, refletindo diferenças na estação de crescimento, como por exemplo em *G. ruber* branca e *G. ruber* rosa (Anand et al., 2003), ou diferenças na profundidade do habitat, como em *G. ruber ss* e *G. ruber sl* (Steinke et al., 2005). Estas oscilações intraespecíficas evidenciam a necessidade de que tanto as análises de Mg/Ca quanto as calibrações devem ser feitas em um mesmo morfotipo, dentro de uma única fração de tamanho (Rosenthal, 2007).

Os foraminíferos planctônicos mostram padrões de migração vertical diurna e ontogenética na coluna d'água e afundam em águas mais profundas durante a reprodução (Spindler et al., 1978, Hemleben & Bijma, 1994). Logo, a formação da calcita gametogênica (GAM) em algumas espécies está geralmente relacionada à diminuição da razão Mg/Ca, pois sua síntese se dá em profundidades significativamente maiores e mais frias do que o seu habitat principal, como em *G. sacculifer* (Eggins et al., 2003). Apesar deste processo causar uma variabilidade na distribuição de Mg na carapaça do foraminífero, as análises de Mg/Ca geralmente são feitas usando a carapaça toda, por tanto, temos como resultado uma média ponderada das camadas de calcita formada em diferentes

profundidades e temperaturas (Benway et al., 2003, Rosenthal, 2007, Dissard et al., 2020).

Vários estudos usando métodos analíticos de alta resolução espacial revelaram uma grande mutabilidade estrutural na razão de Mg/Ca dentro de câmaras individuais e dentro da carapaça como um todo (Anand & Elderfield, 2005, McKenna & Prell, 2005, Spero et al., 2015). De acordo com Spero et al. (2015) essa variabilidade intracâmara não pode ser simplesmente atribuída às mudanças na temperatura ambiente, mas sim ao conjunto que envolve efeitos biológicos na coprecipitação de Mg na calcita. Eggins et al. (2004) propuseram que o bandamento de Mg/Ca pode ser diurno e ligado à respiração, à fotossíntese simbiote ou algum outro processo fisiológico que afeta a química do carbonato no microambiente de calcificação ao longo de um ciclo diário.

O estudo publicado por Spero et al. (2015) utilizou dados de Mg/Ca coletados por ablação a laser (ICP MS) em carapaças da espécie *O. universa*, em cultura controlada em laboratório. A água do meio de cultura foi enriquecida com Ba para marcar os períodos de calcificação e quantificar o tempo de formação das bandas de Mg intracâmara em vários ciclos diurnos. Os resultados apresentados demonstram que bandas altas em Mg são precipitadas durante a noite, enquanto bandas baixas em Mg são sintetizadas durante o dia. Os dados também mostraram que ambas as bandas exibiram um aumento da razão Mg/Ca concomitantemente com a temperatura, corroborando as calibrações empíricas publicadas anteriormente por diversos autores. Mudanças químicas registradas no carbonato e, por analogia, na fotossíntese simbiote, afetam a amplitude das bandas de Mg, porém não fundamentam a magnitude e heterogeneidade observadas nas bandas de Mg altas, que foram sintetizadas a noite (também presentes em espécies desprovidas de simbioses). A hipótese abordada pelos autores é que a variação desencadeada pela luz na captação de Mg^{2+} pelas mitocôndrias, e/ou mudanças diurnas na abundância de Mg^{2+} e na atividade mitocondrial nas proximidades das superfícies calcificantes podem ser responsáveis pelas variações nos ciclos das bandas de Mg/Ca observadas em *O. universa* e provavelmente, em outros foraminíferos planctônicos.

O efeito do pH e do CO_3^{2-} nas razões de Mg/Ca no oceano moderno é considerado desprezível para foraminíferos planctônicos, como exemplificado para *G. ruber* (branco), portador de simbiote, por Kisakürek et al. (2008). Estudos de cultura mostram uma relação positiva fraca entre a razão Mg/

Ca e a salinidade da água do mar. Sobre um grande gradiente de salinidade, o efeito foi de $\sim 7 \pm 4\%$ de mudança em Mg/Ca por unidade de salinidade (SU), para as espécies *G. sacculifer* e *O. universa* (Lea, 2003). Dada a sensibilidade à temperatura e a dependência conservadora da salinidade, o efeito da salinidade se traduz em uma incerteza de $\sim 0,3-1\text{ }^\circ\text{C}$ para uma mudança de 1 SU (Rosenthal, 2007).

Funções de transferência

Um dos principais meios para reconstrução de parâmetros paleoclimáticos e/ou paleoceanográficos é uso de conjuntos de microfósseis, seja por identificação de vestígios biológicos e proporções de contagem de cada táxon, ou presença/ausência de um táxon específico (Guiot & Vernal, 2007). De acordo com Sachs et al. (1977) a função de transferência é definida como um método que produz estimativas quantitativas calibradas a partir de alguns parâmetros ambientais, como temperatura sazonal/mensal da superfície oceânica, a partir de dados *proxy*, como associações biológicas. Isto é, as funções de transferência podem incluir todos os métodos que permitem estimativas quantitativas dos padrões oceânicos e/ou climáticos usando dados paleontológicos (Guiot, 2011).

O uso de técnicas numéricas em micropaleontologia, incluindo funções de transferência, tornou-se viável com os avanços da tecnologia da computação e com a acumulação de grandes conjuntos de dados. Vários estudos anteriores produziram estimativas qualitativas utilizando associações microfósseis, como de foraminíferos com Schott (1935) e Ericson & Wollin (1968). Contudo, os pioneiros na utilização do chamado método de função de transferência na paleoceanografia foram Imbrie e Kipp (1971), que reconstruíram a SST baseados em análises multivariadas de associações de foraminíferos planctônicos (Sachs et al., 1977). O método de Imbrie-Kipp foi a base do estudo do grupo CLIMAP, para reconstrução da temperatura superficial oceânica durante o último máximo glacial (CLIMAP, 1976, Kucera, 2007).

As funções de transferência paleoecológicas produzem estimativas quantitativas calibradas a partir de alguns parâmetros de um ambiente passado, como temperatura sazonal ou duração de massas de ar, e são usados métodos algébricos para formular essas estimativas. As funções são calibradas a partir de uma amostra adequada de dados de distribuição modernos e após podem então serem aplicadas a amostras mais antigas, para estimar os parâmetros ambientais de tempos passados (Sachs et al., 1977). As funções de transferência em foraminíferos tiveram um

renascimento recente, alimentado principalmente pelo desenvolvimento e aplicação de novas técnicas computacionais (Tab. 3). Apesar de algumas ressalvas e limitações, o método é extremamente importante uma vez que suas reconstruções são independentes de *proxies* geoquímicos (Kucera et al., 2005).

Os modelos e métodos de função de transferência baseados em calibrações envolvem algumas

Tabela 3. Resumo dos vários métodos de função de transferência usados para reconstruções paleoclimáticas e/ou paleoceanográficas baseadas em dados microfósseis. Adaptada de Guiot & Vernal (2007)

Tipo de abordagem	Família	Método
Calibração	Técnicas de ordenação	Regressão nos componentes principais
		Regressão em fatores de correspondência
		Parcial mínimo quadrado (PLS)
		Correlação canônica
		Análises de correspondência canônica
		Média ponderada - mínimos quadrados parciais (WA-PLS)
	Modelos generalizados (GLM)	Regressão logística
	Métodos não paramétricos	Modelo aditivo generalizado (GAM)
		Rede neural artificial (ANN)
Similaridade	Presença/ausência	Método de espécies indicadoras (ISM)
		Método de variação climática mútua (MCR)
	Abundância	Técnica analógica moderna (MAT)
		MAT restrito com variável externa
		MAT restrito geograficamente (SIMMAX)
		Método de superfície de resposta
		Método analógico revisto (RAM)

suposições (Guiot & Vernal, 2007):

1. a variável ambiental é a causa final nas mudanças dos dados paleobiológicos;
2. as propriedades ecológicas das espécies consideradas não mudaram entre o período analisado e o presente, e a relação entre as espécies e o ambiente é, portanto, uniforme ao longo do tempo;
3. as observações modernas contêm todas as informações necessárias para interpretar os dados fósseis.

Uma consequência importante implícita nas três suposições acima é a condição de equilíbrio entre a distribuição atual das espécies e o clima. Desde os primeiros trabalhos de Imbrie e Kipp (1971), diferentes abordagens baseadas em métodos estatísticos multivariados foram desenvolvidas e amplamente aplicadas para reconstruções de paleotemperaturas (Guiot, 2011).

Levando em consideração as suposições abordadas, a formulação matemática básica pode ser representada por uma função de resposta R , que relaciona o conjunto de respostas biológicas X a um conjunto de fatores climáticos C e a um conjunto de fatores não climáticos D . Essas últimas variáveis podem incluir medições de competição, disponibilidade de nutrientes, dissolução e distúrbios antropogênicos. A equação é expressa da seguinte forma (Sachs et al., 1977, Guiot & Vernal, 2007):

$$X=R(C,D)$$

O modelo acima representa uma equação, ou um sistema de equações, sobre variáveis climáticas e não climáticas. Se o clima (C) é o principal fator de controle da resposta biológica, é possível aproximar a função resposta em: $X=R_C(C)$. O inverso desse modelo permite que valores desconhecidos de variáveis climáticas sejam calculados a partir de respostas biológicas conhecidas: $C=R_C^{-1}(X)$. Portanto, R atua como uma função de transferência paleoecológica (Sachs et al., 1977, Guiot & Vernal, 2007).

Uma opção ao modelo de funções de transferência baseado em calibração é a abordagem baseada em similaridade, introduzida pela primeira vez na paleoceanografia por Hutson (1980), que reconstruiu os padrões de circulação oceânicos durante o último máximo glacial no Oceano Índico baseado na comparação entre faunas fósseis e modernas de foraminíferos planctônicos. Esta abordagem difere dos modelos de função de transferência por calibração, pois não há calibração estrita. Os modelos

de analogia supõem que dada associação de taxa no registro fóssil ocorreram sob uma confluência de condições ambientais que caracterizam as associações modernas semelhantes. Logo, esta abordagem necessita da comparação entre associações ao invés da relação direta entre taxa e clima ou parâmetros hidrográficos. A abordagem analógica requer a disponibilidade de dados sobre associações modernas para comparação, especialmente por não haver calibração que permita extrapolação. O conhecimento adequado da ecologia e fisiologia dos taxa se faz necessário para evitar interpretações errôneas dos dados (Guiot & Vernal, 2007, Guiot, 2011).

Diferentes métodos de função de transferência podem ser usados concomitantemente, como na reconstrução das SST do mar Mediterrâneo durante o último máximo glacial, apresentada por Haeyns et al. (2005). Neste estudo foi usado um conjunto de dados de calibração, chamado de conjunto de treinamento, baseado no censo de 23 espécies de foraminíferos planctônicos oriundos de 129 amostras de testemunhos do Oceano Atlântico Norte e 145 do mar Mediterrâneo. Reconstruções da SST de verão, inverno e média anual foram feitas por meio de redes neurais artificiais (ANN) e do método analógico revisado (RAM), com erros de calibração variando entre 0,5 e 1,1 °C, com ambas as técnicas sendo mais bem-sucedidas na previsão de SST de inverno. Os autores revelaram um gradiente de 9°C durante o verão glacial e de 6°C durante o inverno glacial, estimativas muito mais frias para o mar Mediterrâneo durante o último máximo glacial do que indicavam reconstruções anteriores (como Thiede, 1978 e Thunell, 1979).

Embora a maioria dos estudos que envolvem funções de transferência e foraminíferos planctônicos estejam relacionados com a SST, existem outras variáveis ambientais que podem ser extraídas de forma confiável dos dados de censo da fauna. Um exemplo é o estudo publicado por Anderson e Archer (2002) que usou a técnica analógica moderna (MAT) para reconstruir a saturação da calcita em águas glaciais de fundo. Ivanova et al. (2003) usaram uma variante do método Imbrie-Kipp para reconstruir a paleoprodutividade no mar da Arábia Saudita. A razão pela qual a maior parte dos estudos de função de transferência usando foraminíferos planctônicos é focada em SST é explicada por Morey et al. (2005). Os autores usaram a análise de correspondência canônica para determinar qual dentre 35 parâmetros ambientais apresentava uma relação forte e independente com a composição de

associação de foraminíferos, usando amostras do Oceano Atlântico e Pacífico. O fator mais significativo foi a SST, seguido da fertilidade nas águas superficiais.

Efeitos da dissolução

Ao contrário dos protozoários ciliados ou flagelados, os foraminíferos planctônicos não possuem meios ativos de propulsão, como os vacúolos contráteis. A carapaça de calcita dos foraminíferos leva a uma flutuabilidade negativa, que é compensada pela síntese de lipídeos e gases de baixa densidade, isto os permite controlar sua posição vertical na coluna d'água. Após a morte ou a reprodução sexual, a flutuabilidade positiva é perdida e as testas, vazias ou com citoplasma residual, começam a descer para o assoalho oceânico (Boltovskoy, 1965, Kucera, 2007, Schiebel & Hemleben, 2017). De acordo com Schiebel (2002), em média ~25% do CaCO_3 inicialmente produzido por foraminíferos planctônicos se deposita no fundo do mar, o que equivale de 0,36 - 0,88 gigatoneladas de carbonato biogênico depositados ao ano. Uma grande quantidade de calcita foraminiferal é perdida durante o assentamento. Essa perda é consequência da ciclagem biogeoquímica ao longo da coluna d'água. A intensidade desse processo se dá em razão do tempo de residência de cada carapaça na coluna d'água e é diretamente proporcional à velocidade de sedimentação (Kucera, 2007).

Estudos mostram que a velocidade de sedimentação das testas de foraminíferos planctônicos resulta de fatores como tamanho da concha, peso, forma, presença/ausência de citoplasma residual e as propriedades físicas da água do mar ambiente. Via de regra, espécies grandes e sem espinhos afundam a velocidades entre 500 e 3.000 metros por dia, conseqüentemente, atingem o fundo do mar em até uma semana. Já espécies pequenas e espinhosas afundam vagorosamente, >200 metros por dia, com um tempo de residência na coluna d'água de duas semanas ou mais (Takahashi e Bé, 1984, Furbish & Arnold, 1997). A exposição prolongada de espécimes pequenos durante o assentamento leva à sua dissolução preferencial, logo, quantidades maiores de testas adultas se acumulam nos sedimentos marinhos (Schiebel & Hemleben, 2005). Indivíduos que afundam rapidamente têm menos probabilidade de serem expatriados durante a deposição. Expatriação é definida como um processo de deslocamento lateral de organismos que flutuam passivamente em correntes superficiais ou profundas, ou ainda em eventos

de tempestade (Schiebel et al., 1995, Kucera, 2007). O processo afeta tanto indivíduos vivos quanto mortos e leva a uma expansão da distribuição geográfica, geralmente para longe dos seus ótimos ecológicos. A sedimentação próximo à expansão e inclinação da plataforma durante períodos glaciais, bem como sedimentos depositados perto de deltas podem sofrer com a expatriação, originando conjuntos faunísticos mistos incomuns, que podem impedir/dificultar reconstruções paleoambientais a partir das funções de transferência (Kucera et al., 2005, Kucera, 2007).

As águas de fundo oceânico são subsaturadas em relação ao carbonato de cálcio, devido ao efeito da pressão na solubilidade do CO_2 e na solubilidade do carbonato. Além disso, a decomposição da matéria orgânica durante a sedimentação, as vísceras ácidas dos predadores e a decomposição do citoplasma residual por bactérias desenvolvem microambientes corrosivos, que podem levar à dissolução da calcita ao longo da coluna d'água. A intensidade da dissolução é dependente da profundidade final de sedimentação, além do tempo de residência na coluna d'água e no fundo do mar (Schiebel, 2002).

Algumas centenas de metros acima da profundidade de compensação de calcita (CCD) a intensidade da dissolução aumenta rapidamente e começa a afetar a composição de sedimentos carbonáticos (Fig. 5). Este nível é conhecido como lisoclina (Berger, 1970). A dissolução termodinâmica é dominante abaixo da lisoclina e abaixo da CCD, ficando apenas uma pequena proporção de calcita preservada, geralmente porque esses restos afundam mais rápido do que podem ser dissolvidos (Schiebel, 2002). Em regiões com alta produtividade primária, a degradação do carbono orgânico em excesso que desce até o fundo oceânico provoca um aumento na concentração de CO_2 no sedimento, que pode resultar na dissolução do carbonato acima da lisoclina (Peterson & Prell, 1985, Kucera, 2007). A posição da CCD e, conseqüentemente, da lisoclina é reflexo da concentração de CO_3^{2-} nas águas de fundo, que varia em decorrência das mudanças na circulação oceânica e na redistribuição de carbono entre os principais reservatórios globais. Em conseqüência disso, a preservação dos foraminíferos planctônicos pode ser usada como ferramenta para aferir/complementar dados do ciclo do carbono e de circulação profunda (Kucera, 2007).

A diagênese pós-deposicional pode afetar as razões de $\delta^{18}\text{O}$ na carapaça dos foraminíferos planctônicos. A dissolução das carapaças depende da homogeneidade das mesmas, pois, geralmente,

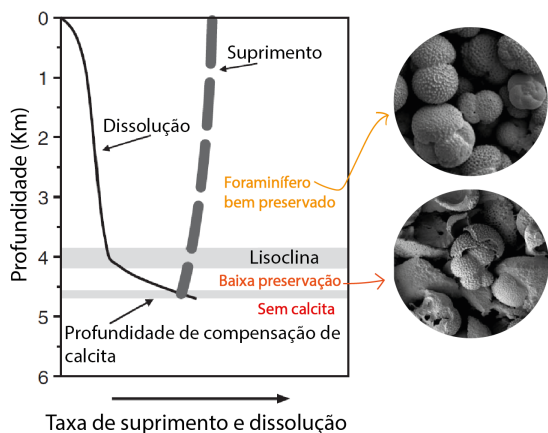


Figura 5. A relação entre o suprimento, a dissolução e a preservação de calcita no fundo do mar. A lisoclina é definida por um aumento repentino na taxa de dissolução, refletido pela má preservação de foraminíferos planctônicos em sedimentos superficiais Adaptada de Kucera (2007)

os foraminíferos usam diferentes tipos de carbonato para a síntese da concha ao longo do seu ciclo de vida e algumas dessas camadas são preferencialmente dissolvidas em relação a outras, como a calcita GAM que é preferencialmente dissolvida, levando ao aumento da razão de $\delta^{18}\text{O}$ (Mulitza et al., 2003). Além dos processos de dissolução, as testas que são soterradas em grandes profundidades podem sofrer recristalização em equilíbrio com o sedimento, que tem temperaturas mais altas que a água de fundo, devido aos gradientes geotérmicos, e, conseqüentemente, os valores de $\delta^{18}\text{O}$ diminuem (Katz et al., 2010).

O efeito da dissolução é mais significativo na razão Mg/Ca. O carbonato rico em Mg é mais solúvel do que a calcita pura, logo, as carapaças sujeitas à dissolução ficam empobrecidas em Mg. Um efeito semelhante é esperado para outros oligoelementos, pois geralmente não estão distribuídos uniformemente por toda a carapaça do foraminífero (Brown & Elderfield, 1996). Embora alguns pesquisadores evitem o possível erro associado à dissolução simplesmente selecionando amostras acima da lisoclina (Dekens et al., 2002), outros autores buscam maneiras de corrigir esse efeito nos dados finais da razão Mg/Ca. Rosenthal e Lohmann (2002) sugeriram que a relação entre o peso da carapaça, normalizado por tamanho e a diminuição na razão Mg/Ca induzida por dissolução poderia ser usada para corrigir as estimativas de temperatura baseadas em Mg/Ca. Apesar do potencial deste método, uma vez que aborda diretamente os efeitos da dissolução por amostra específica, sabemos que a relação peso-tamanho não é estritamente uma função da disso-

lução, como inicialmente postulado pelos autores, mas também depende do íon carbonato disponível na água durante a ontogenia (Barker & Elderfield, 2002). Novas abordagens vêm sendo testadas, como o uso da cristalinidade da carapaça como *proxy* para a dissolução pós soterramento (Bassinot et al., 2004). A cristalinidade do foraminífero e o peso da testa normalizado por tamanho covariam com a profundidade e o grau de saturação da calcita, logo, essa combinação oferece uma maneira de quantificar e corrigir as impressões da dissolução no registro de Mg/Ca (Rosenthal, 2007).

Os efeitos diagenéticos pós-deposicionais não se limitam aos *proxies* geoquímicos. A dissolução aumenta a fragmentação e, conseqüentemente, altera a dimensão das associações de foraminíferos. Ademais, a abundância de espécies com tendências à dissolução diminui gradualmente e a associação residual pode representar, erroneamente, condições mais frias do que realmente eram (Thunell & Honjo, 1981, Kucera, 2007). Esse fenômeno reflete a tendência de espécies mais susceptíveis à dissolução serem mais comuns em faunas tropicais. De acordo com Kucera (2007), a melhor opção para evitar o viés desse efeito é não basear as reconstruções ambientais em amostras que apresentem sinais de dissolução moderados a severos. Embora a dissolução da calcita tenha um impacto potencialmente significativo sobre os *proxies* de foraminíferos, seus efeitos são facilmente reconhecíveis e bem compreendidos.

Considerações Finais

A razão isotópica de oxigênio é um *proxy* clássico para aferição de paleotemperatura e volume de gelo. A otimização desta técnica se deu em diversos estudos nas últimas décadas, avaliando os efeitos bióticos e abióticos no registro de $\delta^{18}\text{O}$ na carapaça dos foraminíferos planctônicos e desenvolvendo maneiras de minimizar/ corrigir o impacto destes efeitos. A dependência da absorção de Mg em relação à temperatura pela testa é evidente e corroborada por vários trabalhos, sendo a razão Mg/Ca uma das mais confiáveis para reconstruções de paleotemperaturas, apesar da limitação quando se recua na linha do tempo. Deve-se levar em conta os efeitos vitais na hora de selecionar os espécimes para ambos os *proxies*.

A função de transferência e suas abordagens, por calibração ou similaridade, é um método de extrema importância não só para aferições de

SST, mas também em outros diversos parâmetros paleoceanográficos, uma vez que suas reconstruções são independentes dos *proxies* geoquímicos e, geralmente, de baixo custo. Apesar dos três *proxies* sofrerem com a dissolução, esta já é bem compreendida e facilmente reconhecida.

Os foraminíferos planctônicos possuem grande potencial de fossilização e alta significância biológica, ecológica, paleontológica e estratigráfica. Atualmente são um dos, se não o principal fornecedor de *proxies* paleoceanográficos e há vários fatores que nos inclinam a crer que eles continuarão sendo uma das principais fontes de dados sobre as condições oceânicas e climáticas passadas. Diversas pesquisas desenvolvidas nas últimas décadas elucidaram vários aspectos do ciclo de vida, da geoquímica e ecologia dos foraminíferos, ao ponto em que os *proxies* utilizados hoje são extremamente precisos e confiáveis. Entretanto, as pesquisas devem continuar em busca de aprimoramento e ajustes das técnicas analíticas, além da busca e desenvolvimento de novos *proxies*, a fim de aumentar o leque de opções nas reconstruções paleoceanográficas.

Agradecimentos

A autora agradece ao professor doutor Karlos G. Diemer Kochhann pela orientação e leitura crítica, aos revisores anônimos pelas sugestões que contribuíram para o enriquecimento do trabalho, à Universidade do Vale do Rio dos Sinos (Unisinos) pelo apoio e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de estudos concedida.

Referências

- Anand, P., & Elderfield, H. (2005). Variability of Mg/Ca and Sr/Ca between and within the planktonic foraminifers *Globigerina bulloides* and *Globorotalia truncatulinoides*. *Geochemistry, Geophysics, and Geosystems*, 6 (11), 1-15. doi: 10.1029/2004GC000811.
- 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), 1050. doi:10.1029/2002PA000846.
- Anderson, D. M., & Archer, D. (2002). Glacial-interglacial stability of ocean pH inferred from foraminifer dissolution rates. *Nature*, 416, 70-73.
- Anjos-Zerfass, G. S., & Andrade, E. J. (2008). Foraminíferos e Bioestratigrafia: uma abordagem didática. *Terræ Didática*, 3(1), 18-35. doi: 10.20396/td.v3i1.8637474.
- Barker, S., & Elderfield, H. (2002). Foraminiferal calcification response to glacial-interglacial changes in atmospheric CO₂. *Science*, 297, 833-836.
- Bassinot, F. C., Melieres, F., & Labeyrie, L. (2004). Crystallinity of foraminifera shells: A proxy to reconstruct past bottom water CO₃ changes? *Geochemistry, Geophysics, and Geosystems*, 5(8), 12. doi:10.1029/2003GC000668.
- Bê, A. W. H. (1977). An ecological, oceanographic, and taxonomic review of Recent planktonic foraminifera. In: Ramsay, A. T. S. (ed.) (1977), *Oceanic Micropaleontology*. London, Academic Press, 1-100.
- Benway, H. M., Haley, B. A., Klinkhammer, G. P., & Mix, A. C. (2003). Adaptation of a flowthrough leaching procedure for Mg/Ca palaeothermometry. *Geochemistry, Geophysics, and Geosystems*, 4(2), 1-15.
- Berger, W. H. (1970). Planktonic foraminifera: Selective solution and the lysocline. *Marine Geology*, 8, 111-138.
- Bijma, J., Spero, H.J., & Lea, D.W. (1999). Reassessing foraminiferal stable isotope geochemistry: impact of the oceanic carbonate system (experimental results). In: Fischer, G., & Wefer, G. (Eds.) (1999). *Use of Proxies in Paleoceanography*. Berlin, Heidelberg, Springer. p. 489-512.
- Billups, K., & Spero, H.J. (1995). Relationship between shell size, thickness and stable isotopes in individual planktonic Foraminifera from two equatorial Atlantic cores. *J foraminifer Res*, 25, 24-37.
- Boltovskoy, E. (1965). *Los Foraminíferos Recientes*. Buenos Aires: Eudeba. 510 p.
- Broecker, W. S. (2002). *The glacial world according to Wally*. New York, Eldigo Press. 358 p.
- Broecker, W. S., & Peng, T.-H. (1982). *Tracers in the Sea*. Palisades, NY, Eldigio Press, Lamont Doherty Geological Observatory. 690p.
- Brown, S. J., & Elderfield, H. (1996). Variations in Mg/Ca and Sr/Ca ratios of planktonic foraminifera caused by post depositional dissolution: Evidence of shallow Mg-dependent dissolution. *Paleoceanography*, 11, 543-551.
- Burke, J., Renema, W., Henchan, M. J., Elder, L. E., Davis, C. V., Maas, A. E., Foster, G. L., Schiebel, R., & Hull, P. M. (2018). Factors influencing porosity in planktonic foraminifera, *Pangaea*, doi: 10.1594/PANGAEA.890092.
- Burman, J., Gustafsson, O., Segl, M., & Schmitz, B. (2005). A simplified method of preparing phosphoric acid for stable isotope analyses of carbonates. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 19, 3086-3088.
- CLIMAP Project Members (1976). The surface of the ice-age Earth. *Science*, 191, 1131-1137.
- Curry, W. B., & Marchitto, T. M. (2005). A SIMS calibration of benthic foraminiferal Mg/Ca. EOS, Transactions, of American Geophysical Union, Fall Meeting, 86(52), PP51A-0583.
- De Villiers, S., Greaves, M., & Elderfield, H. (2002). An intensity ratio calibration method for the accurate determination of Mg/Ca and Sr/Ca of marine carbonates by ICP-OES. *Geochemistry, Geophysics, and Geosystems*, 3, 1-14.
- Dekens, P. S., Lea, D.W., Pak, D. K., & Spero, H. J. (2002). Core top calibration of Mg/Ca in tropical foraminifera: Refining paleo-temperature estimation. *Geochemistry, Geophysics, and Geosystems*, 3(4),

- Dissard, D., Reichart, G. J., Menkes, C., Mangeas, M., Frickenhaus, S., & Bijma, J. (2020). Mg/Ca, Sr/Ca and stable isotope from planktonic foraminifera *T. sacculifer*: testing a multi-proxy approach for inferring paleo-temperature and paleo-salinity. *Biogeosciences Discuss.*, 1-38. doi: 10.5194/bg-2020-208.
- Duplessy, J.-C., Bé, A.W.H., & Blanc, P.L. (1981). Oxygen and carbon isotopic composition and biogeographic distribution of planktonic Foraminifera in the Indian Ocean. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 33, 9-46.
- 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 Planetary Science Letters*, 212, 291-306.
- Eggins, S.M., Sadekov, A., & De Deckker, P. (2004). Modulation and daily banding of Mg/Ca in *Orbulina universa* tests by symbiont photosynthesis and respiration: a complication for seawater thermometry? *Earth Planet. Sci. Lett.*, 225, 411-419. doi: 10.1016/j.epsl.2004.06.019.
- Elderfield, H., & Ganssen, G. (2000). Past temperature and $\delta^{18}\text{O}$ of surface ocean waters inferred from foraminiferal Mg/Ca ratios. *Nature*, 405, 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. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 3, 1-13. doi: 10.1029/2001GC000194.
- Emiliani, C. (1955). Pleistocene temperatures. *Journal of Geology*, 63, 538-578.
- Epstein, S., Buchsbaum, R., Lowenstam, H.A., & Urey, H.C. (1953). Revised carbonate-water isotopic temperature scale. *Geological Society of America Bulletin*, 64, 1315-1325.
- Epstein, S., Mayeda, T. (1953). Variation of O-18 content of water from natural sources. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 4, 213-224.
- Ericson, D. B., & Wollin, G. (1968). Pleistocene climates and chronology in deep-sea sediments. *Science*, 162, 1227-1234. doi: 10.1126/science.162.3859.1227
- Ezard, T. H. G., Edgar, K. M., & Hull, P. M. (2015). Environmental and biological controls on size-specific $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ in recent planktonic Foraminifera. *Paleoceanography*, 30, 151-173. doi: 10.1002/2014PA002735.
- Faure, G. (1986). *Principles of isotope geology*. New York, NY, John Wiley & Sons. 589p.
- Friedrich, O., Schiebel, R., Wilson, P.A., Weldeab, S., Beer, C.J., Cooper, M.J., & Fiebig, J. (2012). Influence of test size, water depth, and ecology on Mg/Ca, Sr/Ca, $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ in nine modern species of planktic foraminifera. *Earth Planet Sci. Letters*, 319-320, 133-145. doi: 10.1016/j.epsl.2011.12.002.
- Furbish, D. J., & Arnold, A. J. (1997). Hydrodynamic strategies in the morphological evolution of spinose planktonic foraminifera. *Geological Society of America Bulletin*, 109, 1055-1072.
- Gradstein, F., Ogg, J., Schmitz, M., & Ogg, G. (2012). *The Geologic Time Scale*. v. 2, 5.ed. Elsevier, Oxford, UK, 1176 p.
- Greaves, M., Caillon, N., et al. (2008). Interlaboratory comparison study of calibration standards for foraminiferal Mg/Ca thermometry. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, v. 9, Q08010, 1-27. doi: 10.1029/2008GC001974
- Guiot J., & De Vernal A. (2007). Transfer functions: methods for qualitative paleoceanography based on microfossils. In: C. Hillarie-Marcel & A. De Vernal. eds. (2007). *Proxies in Late Cenozoic Paleocyanography*. Elsevier. p. 523-562. (Developments in Marine Geology, v. 1).
- Guiot, J. (2011). Transfer functions. IOP Conference Series: Earth and Environmental. *Science*, 14, 012008, 1-7. doi: 10.1088/1755-1315/14/1/012008/
- Hale, W., & Pflaumann, U. (1999). Sea-Surface Temperature Estimations Using a Modern Analog Technique with Foraminiferal Assemblages from Western Atlantic Quaternary Sediments. In: Fischer, G., & Wefer, G. (Eds.) (1999). *Use of Proxies in Paleocyanography*. Berlin, Heidelberg, Springer.
- Hayes, A., Kucera, M., Kallel, N., Sbaifi, L., & Rohling, E. J. (2005). Glacial Mediterranean Sea surface temperatures based on planktonic foraminiferal assemblages. *Quaternary Science Reviews*, 24, 999-1016.
- Hemleben, C., Spindler, M., & Anderson, O. R. (1989). *Modern planktonic foraminifera*. New York, NY, Springer-Verlag. 363p.
- Hillaire-Marcel C., de Vernal A., Polyak L., & Darby D. (2004). Size-dependent isotopic composition of planktic foraminifera from Chukchi Sea vs. NW Atlantic sediments-implications for the Holocene paleocyanography of the western Arctic. *Quat Sci Rev*, 23, 245-260.
- Hillaire-Marcel, C., & de Vernal, A. (2007). Methods in Late Cenozoic Paleocyanography: Introduction. In: Hillaire-Marcel, C., de Vernal, A. (2007) *Proxies in Late Cenozoic paleocyanography*, Amsterdam, Boston Elsevier, 1-15. (Developments in Marine Geology, vol 1).
- Holbourn, A.E., Kuhnt, W., Clemens, S.C., Kochhann, K. G. D., Jöhnck, J., Lübbers, J., & Andersen, N. (2018). Late Miocene climate cooling and intensification of southeast Asian winter monsoon. *Nature Communications*, 9, 1584, 1-13. doi: 10.1038/s41467-018-03950-1.
- Hsiang, A.Y., Elder, L.E., & Hull, P.M. (2016). Towards a morphological metric of assemblage dynamics in the fossil record: a test case using planktonic foraminifera. *Philosophical Transactions B*, 371, 1-24. doi: 10.1098/rstb.2015.0227
- Huang, K.-F., You, C.-F., Lin, H.-L., & Shieh, Y.-T. (2008). In situ calibration of Mg/Ca ratio in planktonic foraminiferal shell using time series sediment trap: a case study of intense dissolution artifact in the South China Sea. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 9, 1-20. doi: 10.1029/2007GC001660.
- Hut, G. (1987). *Consultants' group meeting on stable isotope reference samples for geochemical and hydrological investigations*. International Atomic Energy Agency, 18, 1-42.
- Hutson, W. H. (1980). The Agulhas Current During the Late Pleistocene: Analysis of Modern Faunal Analogs. *Science*, 207 (4426), 64-66. doi: 10.1126/science.207.4426.64.

- Imbrie, J., & Kipp, N. G. (1971). A new micropaleontological method for quantitative paleoclimatology: application to a late Pleistocene Caribbean core. In: Turekian, K. K. (1971). *The Late Cenozoic Glacial Ages*. New Haven, Yale University Press. p. 71-181.
- Ivanova, E., Schiebel, R., Singh, A. D., Schmiedl, G., Niebler, H.-S., & Hemleben, C. (2003). Primary production in the Arabian Sea during the last 135,000 years. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 197, 61-82. doi: 10.1016/S0031-0182(03)00386-9.
- Katz, M. E., Cramer, B. S., Franzese, A., Honisch, B., Miller, K. G., Rosenthal, Y., & Wright, J. D. (2010). Traditional and emerging geochemical proxies in foraminifera. *The Journal of Foraminiferal Research*, 40 (2), 165-192. doi: 10.2113/gsjfr.40.2.165
- Kisakürek, B., Eisenhauer, A., Böhm, F., Garbe-Schönberg, D., & Erez, J. (2008). Controls on shell Mg/Ca and Sr/Ca in cultured planktonic foraminifera, *Globigerinoides ruber* (white). *Earth Planet Sci Lett*, 273, 260-269.
- Köhler-Rink, S., & Kühl, M. (2005). The chemical microenvironment of the symbiotic planktonic foraminifer *Orbulina universa*. *Marine Biology Research*, 1, 68-78. doi: 10.1080/17451000510019015.
- Kucera, M. (2007). Planktonic Foraminifera as Tracers of Past Oceanic Environments. In: Hillaire-Marcel, C., de Vernal (2007), *A. Proxies in Late Cenozoic paleoceanography*, vol. 1, Developments in Marine Geology. Amsterdam, Boston Elsevier, 213-262. doi: 10.1016/S1572-5480(07)01011-1.
- Kucera, M., Weinelt, M., Kiefer, T., Pflaumann, U., Hayes, A., Weinelt, M., Chen, M.-T., Mix, A. C., Barrows, T. T., Cortijo, E., Duprat, J., Juggins, S., & Waelbroeck, C. (2005). Reconstruction of sea-surface temperatures from assemblages of planktonic foraminifera: multi-technique approach based on geographically constrained calibration datasets and its application to glacial Atlantic and Pacific Oceans. *Quaternary Science Reviews*, 24, 951-998. doi: 10.1016/j.quascirev.2004.07.014.
- Langen, P. J. v., Pak, D. K., Spero, H. J., & Lea, D. W. (2005). Effects of temperature on Mg/Ca in neogloboquadrinid shells determined by live culturing. *Geochemistry, Geophysics, and Geosystems*, 6, 1-11. doi: 10.1029/2005GC000989
- Lea, D. W. (1999). Trace elements in foraminiferal calcite. In: Sen Gupta, B. K. (Ed.) (1999). *Modern Foraminifera*. Dordrecht, Klüwer Academic Publ. p. 259-277. doi: 10.1007/0-306-48104-9_15.
- Lea, D. W. (2003). Elemental and isotopic proxies of past ocean temperatures. In: Holland, H. D., Turekian, K. K. (Eds.), (2003), *Treatise on geochemistry*. Elsevier-Pergamon, Oxford, p 365-390.
- Lea, D. W., & Martin, P. A. (1996). A rapid mass spectrometric method for the analysis of barium, cadmium, and strontium in foraminifera shells. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 3143-3149.
- Lea, D. W., Bijma, J., Spero, H. J., & Archer, D. (1999). Implications of a Carbonate Ion Effect on Shell Carbon and Oxygen Isotopes for Glacial Ocean Conditions. In: Fischer, G., & Wefer, G. (Eds.) (1999). *Use of Proxies in Paleoceanography*. Berlin, Heidelberg, Springer.
- Lea, D. W., Martin, P., Chan, D.A., & Spero, H.J. (1995). Calcium uptake and calcification rate in the planktonic foraminifer *Orbulina universa*. *Journal of Foraminifera Research*, 25, 14-23.
- Lisiecki L.E., & Raymo M., E. (2005). A Pliocene-Pleistocene stack of 57 globally distributed benthic $\delta^{18}\text{O}$ records. *Paleoceanography*, 20, 1-17. doi: 10.1029/2004PA001071.
- Lisiecki, L. E., & Stern, J. V. (2016). Regional and global benthic $\delta^{18}\text{O}$ stacks for the last glacial cycle. *Paleoceanography*, 31, 1368-1394. doi: 10.1002/2016PA003002.
- Lombard, F., Erez, J., Michel, E., & Labeyrie, L. (2010). Temperature effect on respiration and photosynthesis of the symbiont-bearing planktonic Foraminifera *Globigerinoides ruber*, *Orbulina universa*, and *Globigerinella siphonifera*. *Limnol. Oceanogr.*, 54, 210-218.
- McCrea, J. M. (1950). On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *The Journal of Chemical Physics*, 18, 849-857.
- McKenna, V. M., & Prell, W. L. (2005). Calibration of the Mg/Ca of *Globorotalia truncatulinoides* (R) for the reconstruction of marine temperature gradients. *Paleoceanography*, 19, 1-12. doi: 10.1029/2000PA000604.
- Morey, A. E., Mix, A. C., & Pisias, N. G. (2005). Planktonic foraminiferal assemblages preserved in surface sediments correspond to multiple environmental variables. *Quaternary Science Reviews*, 24, 925-950.
- Mulitza, S., Boltovskoy, D., Donner, B., Meggers, H., Paul, A., & Wefer, G. (2003). Temperature: $\delta^{18}\text{O}$ relationships of planktonic foraminifera collected from surface waters. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 202, 143-152. doi: 10.1016/S0031-0182(03)00633-3.
- Mulitza, S., Dürkoop, A., Hale, W., Wefer, G., & Stefan Niebler, H. (1997). Planktonic foraminifera as recorders of past surface-water stratification. *Geology*, 25(4), 335-338. doi: 10.1130/0091-7613(1997)025%3C0335:PFAROP%3E2.3.CO;2
- Niebler, H. S., Hubberten, H. W., & Gersonde, R. (1999). Oxygen Isotope Values of Planktic Foraminifera: A Tool for the Reconstruction of Surface Water Stratification. In: Fischer, G., & Wefer, G. (Eds.) (1999). *Use of Proxies in Paleoceanography*. Berlin, Heidelberg, Springer.
- Nürnberg, D., Bijma, J., & Hemleben, C. (1996). Assessing the reliability of magnesium in foraminiferal calcite as a proxy for water mass temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 803-814.
- Paul A., Mulitza S., Pätzold J., & Wolff T. (1999). Simulation of Oxygen Isotopes in a Global Ocean Model. In: Fischer, G., & Wefer, G. (Eds.). *Use of Proxies in Paleoceanography*. Berlin, Heidelberg, Springer. doi: 10.1007/978-3-642-58646-0_27
- Peterson, L. C., & Prell, W. L. (1985). Carbonate dissolution in recent sediments of the Eastern Equatorial Indian Ocean: Preservation patterns and carbonate loss above the lysocline. *Marine Geology*, 64, 259-290.
- Ravelo, A., & Hillaire-Marcel, C. (2007). Chapter Eighteen: The Use of Oxygen and Carbon Iso-

- topes of Foraminifera in Paleooceanography. In: Hillaire-Marcel, C., & de Vernal, A. (2007). *Proxies in Late Cenozoic paleoceanography*. (Developments in Marine Geology, vol 1). doi: 10.1016/S1572-5480(07)01023-8
- Regenberg, M., Steph, S., Nürnberg, D., Tiedemann, R., & Garbe-Schönberg, D. (2009). Calibrating Mg/Ca ratios of multiple planktonic foraminiferal species with $\delta^{18}\text{O}$ -calcification temperatures: Paleothermometry for the upper water column. *Earth and Planetary Science Letters*, 278 (3-4), 324-336. doi: 10.1016/j.epsl.2008.12.019.
- Rohling, E.J., & Cooke, S. (1999). Stable oxygen and carbon isotopes in foraminiferal carbonate shells. In: Sen Gupta, B. K. (Ed.) (1999). *Modern Foraminifera*. Dordrecht, Klüwer Academic Publ. p. 239-258.
- Rosenthal, Y. (2007). Elemental proxies for reconstructing Cenozoic seawater paleotemperatures from calcareous fossils. In: Hillaire-Marcel, C., & de Vernal, A. (2007). *Proxies in Late Cenozoic paleoceanography*. Amsterdam, Boston, Elsevier. p. 717-734. (Developments in Marine Geology, v. 1).
- 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, 335-346.
- Russell, A. D., Hoenisch, 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, 4347-4361.
- Sachs, H. M., Webb, T., III, & Clark, D. R. (1977). Paleocological transfer functions. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 5, 159-178.
- Schiebel, R. (2002). Planktic foraminiferal sedimentation and the marine calcite budget. *Global Biogeochemical Cycles*, 16, 1-21. doi: 10.1029/2001GB001459.
- Schiebel, R., & Hemleben, C. (2005). Modern planktic foraminifera. *Paläontologische Zeitschrift*, 79(1), 135-148. doi: 10.1007/BF03021758.
- Schiebel, R., & Hemleben, C. (2017). *Planktic Foraminifers in the Modern Ocean*. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag. 358p. doi: 10.1007/978-3-662-50297-6.
- Schiebel, R., Hiller, B., & Hemleben, C. (1995). Impacts of storms on Recent planktic foraminiferal test production and CaCO_3 flux in the North Atlantic at 47 degrees N, 20 degrees W (JGOFS). *Marine Micropaleontology*, 26, 115-129.
- Schmidt, D. N., Renaud, S., Bollmann, J., Schiebel, R., & Thierstein, H. R. (2004). Size distribution of Holocene planktic foraminifer assemblages: biogeography, ecology and adaptation. *Marine Micropaleontology*, 50, 319-338.
- Schott, W. (1935). Die Foraminiferen in den Aquatorialen Teil des Atlantischen Ozeans. *Dtsch. Atl. Exped.* 3, 43-134.
- Sen Gupta, B. K. (1999). Systematics of Modern Foraminifera. In: Sen Gupta, B. K. (Ed.) (1999). *Modern Foraminifera*. Dordrecht, Klüwer Academic Publ. p. 7-36.
- Spero, H. J., Bijma, J., Lea, D. W., & Bemis, B. E. (1997). Effect of seawater carbonate concentration on foraminiferal carbon and oxygen isotopes. *Nature*, 390, 497-500.
- Spero, H. J., Eggins, S. M., Russell, A. D., Vetter, L., Kilburn, M. R., & Hönisch, B. (2015). Timing and mechanism for intratest Mg/Ca variability in a living planktic foraminifer. *Earth Planet. Sci. Letters*, 409, 32-42. doi: 10.1016/j.epsl.2014.10.030.
- Spero, H. J., & Lea, D. W. (1996). Experimental determination of stable isotope variability in *Globigerina bulloides*: implications for paleoceanographic reconstructions. *Marine Micropaleontology*, 28, 231-246.
- Steinke, S., Chiu, H. -Y., Yu, P. -S., Shen, C. -C., Lowemark, L., Mii, H. -S., & Chen, M. -T. (2005). Mg/Ca ratios of two *Globigerinoides ruber* (white) morphotypes: Implications for reconstructing past tropical/subtropical surface water conditions. *Geochemistry, Geophysics, and Geosystems*, 6, 13. doi: 10.1029/2005GC000926.
- Takahashi, K., & Bè, A. W. H. (1984). Planktonic foraminifera: Factors controlling sinking speeds. *Deep Sea Research*, 31, 1477-1500.
- Thiede, J. (1978). A glacial Mediterranean. *Nature*, 276, 680-683.
- Thunell, R. C., & Honjo, S. (1981). Calcite dissolution and the modification of planktic foraminiferal assemblages. *Marine Micropaleontology*, 6, 169-182.
- Thunell, R. C. (1979). Eastern Mediterranean Sea during the last glacial maximum; an 18,000-years B.P reconstruction. *Quaternary Research*, 11, 353-372.
- Urey, H. C. (1947). The thermodynamic properties of isotopic substances. *Journal of the Chemical Society*, 562-581.
- Wara, M. W., Delaney, M. L., Bullen, T. D., & Ravelo, A. C. (2003). Application of a radially viewed inductively coupled plasma-optical emission spectrophotometry to simultaneous measurement of Mg/Ca, Sr/Ca, and Mn/Ca ratios in marine biogenic carbonates. *Geochemistry, Geophysics, and Geosystems*, 4 (8), 1-14. doi: 10.1029/2003GC000525.
- Yu, J., Day, J., Greaves, M., & Elderfield, H. (2005). Determination of multiple element/calcium ratios in foraminiferal calcite by quadrupole ICP-MS. *Geochemistry, Geophysics, and Geosystems*, 6(8), 9. doi: 10.1029/2005GC000964.
- Zeebe, R. E., Bijma, J., & Wolf-Gladrow, D. A. (1999). A diffusion-reaction model of carbon isotope fractionation in Foraminifera. *Marine Chemistry*, 64, 199-227.