

Implicações da dissolução de carbonato de cálcio pelágico em reconstruções paleoceanográficas do Quaternário

Implications of pelagic calcium carbonate dissolution for Quaternary paleoceanographic reconstructions

Sandro Monticelli Petró^{ab}, María Alejandra Gómez Pivel^{ac}, João Carlos Coimbra^{ad}

^aUniversidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS

^bsandro.m.petro@gmail.com, ^cmaria.pivel@ufrgs.br, ^djoao.coimbra@ufrgs.br

Resumo

Reconstruções paleoceanográficas se baseiam fundamentalmente na análise da composição química, florística e faunística de microfósseis. Boa parte destes é de composição calcária, *e.g.* foraminíferos e coccolitoforídeos. Dado que algumas espécies são mais solúveis que outras, a dissolução age de modo diferencial, alterando os registros originais. A dissolução também pode alterar razões isotópicas e químicas, como o $\delta^{18}\text{O}$ e Mg/Ca, pois a calcita com alto teor de Mg é mais solúvel que a calcita com baixo teor de Mg. Como resultado, a dissolução do carbonato age de forma a enviesar os *proxies* paleoceanográficos e, por isso, é importante quantificar a dissolução dos microfósseis antes de iniciar este tipo de estudo. Porém, a dissolução não tem aspectos negativos apenas. Se bem identificada, esta pode ser utilizada como *proxy* para reconstruções da circulação oceânica e acidificação e mudanças nas propriedades físico-químicas dos oceanos.

Palavras-chave: Foraminíferos; nanofósseis calcários; *proxies* paleoceanográficos; lisoclina

Abstract

Paleoceanographic reconstructions are essentially based on the analysis of species and chemical composition of microfossils. A large part of microfossils are calcareous, *e.g.* foraminifera and coccoliths. Given that some species are more prone to dissolution than others, the latter may act on them differentially altering the original information. Dissolution can also change the isotopic and chemical composition such as $\delta^{18}\text{O}$ and Mg/Ca, for high-Mg calcite is more soluble than low-Mg calcite. As a result, carbonate solubilization biases the paleoceanographic proxies, hence the importance of quantifying the dissolution of microfossils before starting this type of study. However, dissolution has no negative aspects only. If correctly identified, dissolution can be used as a proxy to reconstruct past ocean circulation and acidification as well as changes in the physicochemical properties of the oceans.

Keywords: foraminifera; calcareous nannofossils; paleoceanographic proxies; lysocline

1. Introdução

Reconstruções paleoceanográficas dependem da interpretação de registros *proxies*, ou seja, registros de variáveis que indiretamente refletem as variações do ambiente marinho. A maior parte dos *proxies* se baseia na análise de micro e nanofósseis seja em termos da composição das associações destes grupos ou usando-os como substrato para análises geoquímicas. Ao se fazer uma reconstrução paleoceanográfica, parte-se do princípio que a associação fóssil é um retrato aproximado da associação viva, embora se saiba claramente que a mistura temporal de fósseis (acentuada em mar profundo pelas baixas taxas de sedimentação) introduz um ruído no sinal paleoceanográfico.

Os foraminíferos constituem o grupo de microfósseis mais utilizado em paleoceanografia. Trata-se de protistas de hábito planctônico ou bentônico que secretam uma carapaça denominada também de testa ou teca, mais comumente de calcita, o que facilita a sua preservação nos sedimentos. O uso dos foraminíferos

em reconstruções paleoceanográficas deve-se por um lado à sua sensibilidade a parâmetros ambientais e, por outro, à sua abundância e elevado potencial de preservação.

O potencial dos foraminíferos como traçadores paleoceanográficos é reconhecido desde o final do século XIX, quando Murray e Renard, em 1891, observaram a relação entre a distribuição da fauna de foraminíferos planctônicos nos sedimentos marinhos em faixas aproximadamente latitudinais acompanhando as variações na temperatura superficial do mar. Com o passar do tempo, os foraminíferos deixaram de ser meros traçadores qualitativos para ser utilizados como *proxies* quantitativos. Através da análise da composição da fauna e da análise química das testas dos foraminíferos, podem-se obter estimativas de diversos parâmetros tais como paleotemperatura, paleossalinidade, paleoprodutividade e variações na profundidade da camada de mistura. O uso dos foraminíferos como substrato para análises químicas também proporciona informações de idade, seja por datação absoluta com radiocarbono ou pela correlação

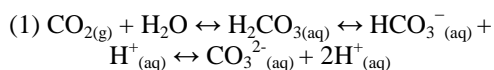
da curva de isótopos de oxigênio das testas com a curva isotópica global (Lisiecki & Raymo 2005).

O elevado potencial de preservação faz com que foraminíferos estejam presentes em todas as bacias oceânicas e em todas as latitudes. No entanto, em determinadas condições, a dissolução pode eliminá-los total ou parcialmente. Quando a dissolução é total ou significativa, evidentemente se descarta a possibilidade do uso destes em reconstruções paleoceanográficas. No entanto, a identificação de amostras parcialmente afetadas pela dissolução nem sempre é inequívoca. Muitas vezes, a dissolução é mascarada e afeta as diferentes espécies de maneira seletiva introduzindo um enviesamento que se traduz em reconstruções paleoceanográficas não fidedignas. No presente artigo é apresentada uma revisão crítica dos conhecimentos sobre a dissolução dos microfósseis calcários, com ênfase nos foraminíferos, e discute-se como a dissolução pode interferir na interpretação de registros paleoceanográficos.

2. Fatores que controlam a dissolução de foraminíferos

O teor de CO₂ dissolvido na água é o principal fator que regula a dissolução do carbonato de cálcio. Por sua vez, a concentração de CO₂ nos oceanos é controlada por diversos processos, dentre eles estão: a troca de CO₂ na interface atmosfera/oceano, processos químicos e biológicos, advecção e turbulência nas águas superficiais, concentração de CO₂ antropogênico e advecção e turbulência nas águas profundas. A solubilidade dos gases diminui com o aumento da temperatura e da salinidade, e aumenta com o aumento da pressão (Wright *et al.* 1995).

Além do dióxido de carbono dissolvido (CO₂), o carbono inorgânico total dissolvido ocorre também como ácido carbônico (H₂CO₃), íon bicarbonato (HCO₃⁻) e íon carbonato (CO₃²⁻). Muito pouco CO₂ está sob a forma gasosa na água do mar, mas a maior parte ocorre como CO₂ hidratado (CO_{2(aq)}). Assim, quando o CO₂ se dispersa na água, uma parte reage esta produzindo o H₂CO₃. Como a molécula do CO_{2(aq)} fica cercada por moléculas de água, na prática, é difícil distinguir analiticamente o CO_{2(aq)} do H₂CO_{3(aq)}. O H₂CO₃, como todo ácido, tende a se dissociar, perdendo um H⁺ e formando HCO₃⁻. O HCO₃⁻ também se dissocia, formando o CO₃²⁻ (Cockell *et al.* 2007). Assim, a presença das diferentes formas do carbono inorgânico dissolvido é controlada pelas seguintes reações (figura 1):



Além do carbono inorgânico dissolvido na água, há o carbonato de cálcio (CaCO₃) no meio, que se precipita ou dissolve de acordo com a seguinte reação de equilíbrio:



Com o enriquecimento em CO₂, o meio torna-se mais ácido, deslocando a reação para a direita, no sentido da dissolução do CaCO₃, sendo que a

dissociação do carbonato poderá ainda ser escrita da seguinte forma:

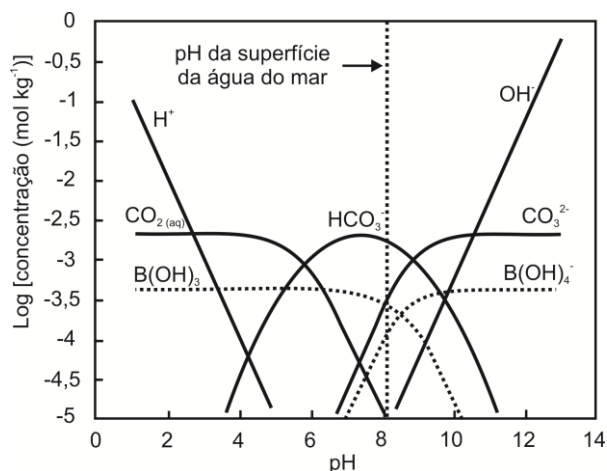
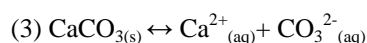


Figura 1: Concentração do carbono inorgânico e do boro dissolvidos em função do pH (adaptado de Zeebe & Wolf-Gladrow 2001). Note que o H₂CO₃ não consta no gráfico, pois esta molécula analiticamente é confundida com o CO₂ cercada por moléculas de H₂O.

A dissolução do carbonato de cálcio varia em função das concentrações de Ca e CO₃²⁻ na água do mar. Porém, dado que a concentração de cálcio não varia muito no oceano, a solubilidade também é controlada pela concentração do íon carbonato além da temperatura e pressão (Elderfield 2002). Variações na concentração do CO₃²⁻ dissolvido são mais comuns que mudanças no Ca²⁺ dissolvido, portanto, de um modo geral, se a concentração do íon carbonato aumenta suficientemente, o equilíbrio da reação desloca para a esquerda precipitando CaCO₃. Ao contrário, se a concentração do íon carbonato diminui, a reação desloca para a direita dissolvendo o CaCO₃. Ainda, podemos observar a dissolução como um reflexo do aumento da pressão, pois Ca²⁺ e CO₃²⁻ ocupam menos volume quando dissolvidos na forma iônica do que na forma de CaCO₃ (Broecker & Peng 1982).

No final dessa série de reações a dissolução do CaCO₃ pode ser quantificada pela diferença de concentração de saturação do íon carbonato entre a calcita (soluto) e a água do mar (solvente), o Δ[CO₃²⁻] (Broecker & Takahashi 1978):

$$(4) \Delta[\text{CO}_3^{2-}] = [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{água}} - [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{calcita/aragonita}}$$

Se o valor de Δ for positivo (supersaturação da solução), predomina a precipitação; se for negativo (subsaturação), predomina a dissolução. Quando o Δ[CO₃²⁻] é neutro, no horizonte de saturação, encontramos a lisoclina, definida por Berger (1968) como a profundidade na qual há uma máxima mudança no índice de dissolução (figura 2). De maneira geral, no Atlântico Sul moderno, a lisoclina é localizada na interface entre a Água Profunda do Atlântico Norte (APAN) e a Água Antártica de Fundo (AAF).

Mesmo em locais relativamente pouco profundos, acima da lisoclina, isto é, em que os sedimentos de fundo são banhados por águas supersaturadas relativamente à calcita, os foraminíferos também

podem sofrer os efeitos da dissolução devido à liberação de CO₂ metabólico de organismos bentônicos para as águas intersticiais nos sedimentos de fundo. Independentemente do lugar em que ocorre, a dissolução provoca uma série de alterações nos foraminíferos, afetando a composição química original das carapaças, a estrutura da parede calcária e a associação faunística.

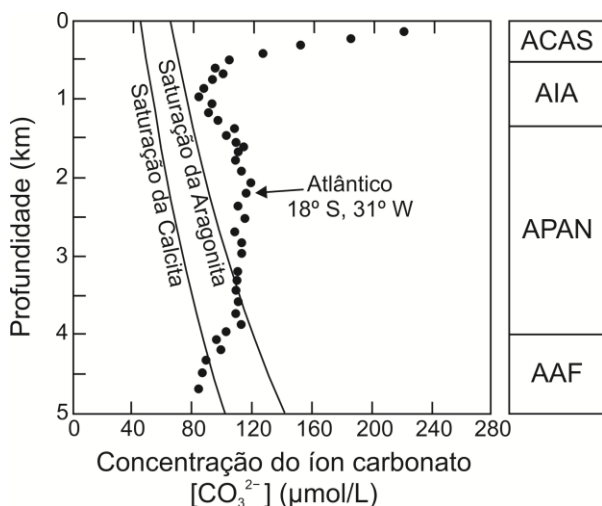


Figura 2: Concentração do íon carbonato para uma estação no oeste do Atlântico Sul e a concentração de saturação da calcita e da aragonita em função da profundidade e das massas d'água. No ponto onde a [CO₃²⁻] da água cruza com a das fases minerais, temos as lisoclinas da aragonita e da calcita (adaptado de Takahashi *et al.* 1980, Gerhardt & Henrich 2001). ACAS - Água Central do Atlântico Sul, AIA - Água Intermediária Antártica, APAN - Água Profunda do Atlântico Norte, AAF - Água Antártica de Fundo.

2.1. Mineralogia e composição química

Muitos dos *proxies* utilizados em reconstruções paleoceanográficas se baseiam na composição química e isotópica das carapaças. Datações por radiocarbono em foraminíferos planctônicos são empregadas na construção de modelos de idade de testemunhos marinhos em conjunto com dados de isótopos de oxigênio, os quais também servem como paleotermômetro. Isótopos estáveis de carbono podem ser utilizados com indicadores de paleofertilidade, isótopos de boro são usados para determinar o pH e a razão Mg/Ca é utilizada como *proxy* de paleotemperatura. Para que todos estes dados sejam confiáveis, é necessário um bom estado de preservação das carapaças.

Claramente, no decurso da dissolução, a composição química das carapaças pode ser alterada, de modo que a razão dos elementos como Na, Mg, Sr, F, U *versus* Ca decresça (Bender *et al.* 1975, Rosenthal & Boyle 1993, Russell *et al.* 1994, Nürnberg 1995). A alteração é mais evidente na razão Mg/Ca, pois a calcita magnésiana é mais solúvel que a calcita pura (Brown & Elderfield 1996, Elderfield *et al.* 1996, Barker *et al.* 2005, Nouet & Bassinot 2007). Deste modo, à medida que a dissolução ocorre, há uma perda preferencial de calcita com maior teor de Mg, enriquecendo progressivamente o carbonato residual com calcita baixo Mg, agindo como uma dissolução fracionada.

Comparando os foraminíferos bentônicos e os planctônicos se observa uma diferença na dissolução devido aos diferentes teores de Mg na calcita das carapaças. Apesar da parede mais robusta, os foraminíferos bentônicos calcários podem ser menos resistentes que os planctônicos (Adelseck 1978) devido à mineralogia da carapaça a qual é composta por calcita de alto magnésio (Armstrong & Brasier 2005).

Quando consideramos apenas os planctônicos, vemos que as espécies que apresentam comparativamente maiores teores de Mg (*e.g.* *Globigerinoides ruber* e *Trilobatus sacculifer*) se mostram menos resistentes, enquanto espécies com menores teores de Mg (*e.g.* *Neogloboquadrina dutertrei* e *Pulleniatina obliquiloculata*) são mais resistentes à dissolução e se tornam mais abundantes em ambientes subsaturados, com Δ[CO₃²⁻] em torno de -20 µmol/kg (Johnstone *et al.* 2010). Além das diferenças entre espécies, a razão Mg/Ca também pode variar dentro de uma mesma espécie em função do tamanho. Esta variação tem sido atribuída a um aumento na taxa de calcificação com o aumento do tamanho (Elderfield *et al.* 2002) ou a uma intensificação da atividade simbiótica com o aumento do tamanho da testa (Honisch & Hemming 2004). Outras variações mais sutis ocorrem dentro de uma mesma testa, entre câmaras sequencialmente precipitadas e entre camadas ontogenéticas e gametogênicas, podendo ser observadas através do uso da técnica de LA-ICP-MS (*Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*) (*e.g.* Eggins *et al.* 2003, 2004, Hathorne *et al.* 2003) e por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (*e.g.* Sadekov *et al.* 2005, Jonkers *et al.* 2016).

A incorporação de Mg na calcita das testas é dependente da temperatura (Nürnberg *et al.* 1996) e a razão Mg/Ca (em mmol/mol) aumenta em 9,0 ± 0,3% a cada aumento de 1°C na temperatura (Anand *et al.* 2003). Assim, as alterações intratesta observadas em planctônicos parecem consistentes com as variações de temperatura de calcificação durante o ciclo de vida de migração destas espécies através da coluna de água (Hemleben *et al.* 1989, Schweitzer & Lohmann 1991, Sadekov *et al.* 2005), pois as câmaras dos estágios iniciais são compostas de calcita com maior teor de Mg que a calcita das câmaras terminais (figura 3). Estas variações na razão Mg/Ca que ocorrem internamente à parede calcária também são controladas por fatores biológicos (Jonkers *et al.* 2016). Os valores de Mg/Ca em uma mesma carapaça podem variar entre 0,1 e 7 mmol/mol (Jonkers *et al.* 2016) podendo atingir até 11 mmol/mol (Sadekov *et al.* 2005), variando de uma espécie para outra. Independentemente da causa, esta variação pode condicionar uma maior ou menor suscetibilidade à dissolução de modo que a calcita do interior das testas tende a dissolver antes (Johnstone *et al.* 2010), o que gera um enriquecimento relativo de calcita com menor teor de Mg e Sr.

Em função da relação de composição química com migração na coluna d'água, se observa que *Trilobatus sacculifer* tem um padrão de alteração nas razões de Mg/Ca e Sr/Ca menos seletivo, que *Globorotalia tumida*, pois a primeira espécie se mantém dentro de

uma pequena faixa de profundidade durante todo o seu desenvolvimento ontogenético (Hemleben *et al.* 1989) enquanto a espécie *Globorotalia tumida*, nos estágios ontogenéticos iniciais, habita águas mais rasas (acima de 50 m) onde secreta a camada de calcita interior e, nos estágios ontogenéticos finais, habita profundidades maiores (entre 50 e 100 m, Schweitzer & Lohmann 1991), onde secreta a camada de calcita exterior. O padrão mais seletivo na *G. tumida* significa que ocorrem mais mudanças na composição total da carapaça ao longo do processo de dissolução, com retirada preferencial de calcita com maior Mg/Ca, em detrimento de calcita pura, agindo como uma dissolução fracionada. Já em *T. sacculifer*, embora a testa tenha uma maior razão Mg/Ca, esta é mais homogênea, dissolvendo de modo mais uniforme, onde as razões variam pouco conforme o grau de dissolução (Brown & Elderfield 1996). Desta forma, ao escolher uma espécie para fazer as análises da razão Mg/Ca, deveria se dar preferência a espécies que apresentam menor migração vertical ao longo da vida.

Da mesma forma que as razões elementares, os valores isotópicos de carbono e oxigênio originais das carapaças também sofrem alterações, aumentando os valores conforme aumenta a dissolução (Wu & Berger 1989). Assim como o teor de Mg muda com a profundidade na coluna d'água, os isótopos também têm um pequeno fracionamento, com um relativo aumento de isótopos pesados conforme aumenta a profundidade. Esta diferença na disponibilidade de carbono e oxigênio no ambiente interfere diretamente no padrão de assimilação dos isótopos na calcita, pois a carapaça é precipitada em equilíbrio químico com o meio.

Assim, pode-se entender que há uma alteração no valor isotópico na carapaça após iniciada a dissolução, pois as câmaras internas se dissolvem mais facilmente (Johnstone *et al.* 2010), e, gradativamente, aumenta relativamente a calcita externa formada durante o estágio adulto, com tendência de aumento do valor isotópico. As espécies menos resistentes são mais facilmente afetadas pela dissolução, com uma maior mudança no valor isotópico do que as espécies mais resistentes (Wu & Berger 1989).

2.2. Morfologia e parede

As testas ou carapaças de foraminíferos são formadas através da adição de sucessivas câmaras, formadas ao longo do desenvolvimento ontogenético. À medida que uma nova câmara é produzida, as câmaras anteriores são recobertas por uma nova camada (figura 3), com a sobreposição de lâminas de calcita dando origem a uma parede multilamelar. Dado que cada câmara tem um momento de formação e diferentes espessuras, a dissolução resulta em alterações na parede calcária e morfologia dos foraminíferos (Hansen 1999, Armstrong & Brasier 2005) (figura 3). Deste modo, na última volta, a última câmara (F0), geralmente mais fina e translúcida, tende a ser a primeira a ser destruída pela dissolução (Berger 1970) (figura 4). Na comparação entre espécies, aquelas com paredes finas, mais transparentes e com a última câmara maior que a

penúltima, são destruídas mais rapidamente. Como resultado, em função da dissolução, as associações tendem a ser enriquecidas com espécies opacas e com câmaras terminais menores (Berger 1970).

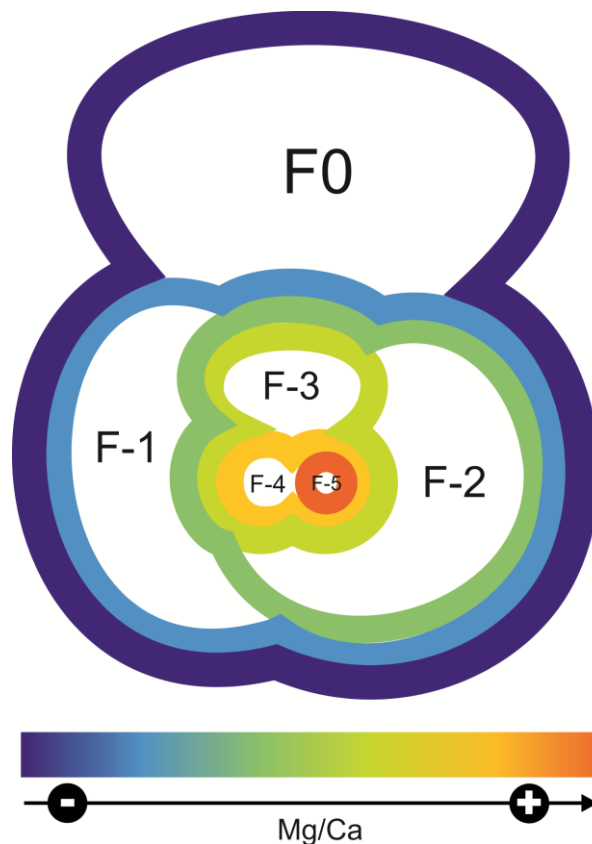


Figura 3: Padrão de crescimento da parede em um foraminífero, onde F0 é a última câmara a ser formada, já na fase adulta; F-1 é a penúltima câmara a ser formada; F-2 a antepenúltima, e assim sucessivamente até o prolóculo (câmara inicial). Notar que, à medida que uma nova câmara é secretada, as câmaras pré-existentes são recobertas por uma nova lâmina e têm sua espessura aumentada. As cores representam a mudança na composição da carapaça, de uma calcita com maior razão Mg/Ca em F-5 a uma calcita com menor razão Mg/Ca em F0.

A morfologia da carapaça pode ser um fator que determina se a espécie é mais ou menos suscetível à dissolução. Dentro de uma mesma fração de tamanho, espécies mais pesadas são mais resistentes à dissolução devido à parede mais espessa, e espécies compostas por câmaras globulares são menos suscetíveis à dissolução, enquanto espécies com uma maior superfície em relação ao volume, como, por exemplo, as carapaças com forma de discos ou com câmaras levemente convexas, são mais solúveis (Regenberg *et al.* 2013) (figura 5), contrariando alguns resultados de Berger (1967) e Ruddiman & Heezen (1967) que observaram menor solubilidade nas formas plano-convexas (e.g. *Globorotalia tumida*, *Globorotalia truncatulinoides* e *Globorotalia crassaformis*) e maior solubilidade em espécies globosas (e.g. *Globigerinoides ruber*, *Trilobatus sacculifer*, *Globigerina siphonifera*, *Globigerina rubescens*, *Globigerinoides conglobatus* e *Globigerinita glutinata*). A suscetibilidade à dissolução também guarda relação com a textura da superfície da testa. Espécies com paredes lisas, como por exemplo, *Pulleniatina*

obliquiloculata, são mais resistentes que espécies com superfície irregular, como por exemplo, *Globorotalia truncatulinoides* (Bé et al. 1975) (figura 5).

Bé et al. (1975), por meio de experimentos de dissolução de foraminíferos em banho com água do mar e ácido acético, observaram que a dissolução em *Globorotalia truncatulinoides* ocorre de forma mais acentuada no lado umbilical, enquanto o lado espiral é menos vulnerável. Esta diferença se deve à maior exposição de água na abertura, agindo como solvente. Ao se observar as câmaras externas (última volta), é evidente que a última câmara (F0) é a mais suscetível à dissolução, seguida pela penúltima câmara (F-1) (Bé et al. 1975) (figura 4), dado que as câmaras terminais são mais finas, devido à ocorrência de menos camadas calcárias sobrepostas (Berger 1970). Porém, Johnstone et al. (2010), por meio de tomografia computadorizada, conseguiu observar as câmaras internas, constatando

que a dissolução é mais forte na parte interna do que na parte externa das carapaças, principalmente nas câmaras menores internas (figura 4-e). Estes dois padrões de dissolução são explicados combinando a composição da testa nos diferentes estágios ontogenéticos nos foraminíferos com a sobreposição das camadas de calcita de cada estágio ontogenético (Hansen 1999, Armstrong & Brasier 2005). As câmaras internas são mais solúveis devido ao maior teor de Mg da calcita, como anteriormente mencionado (Item 2.1) e, considerando apenas a última volta, a espessura pode ser o principal agente a controlar a dissolução. Na figura 3 pode ser entendido o porquê da parte interna da parede ser mais suscetível à dissolução (Johnstone et al. 2010), pois as maiores razões Mg/Ca sempre estão na calcita interna, enquanto as menores razões estão na calcita externa (secundária) (Erez 2003).

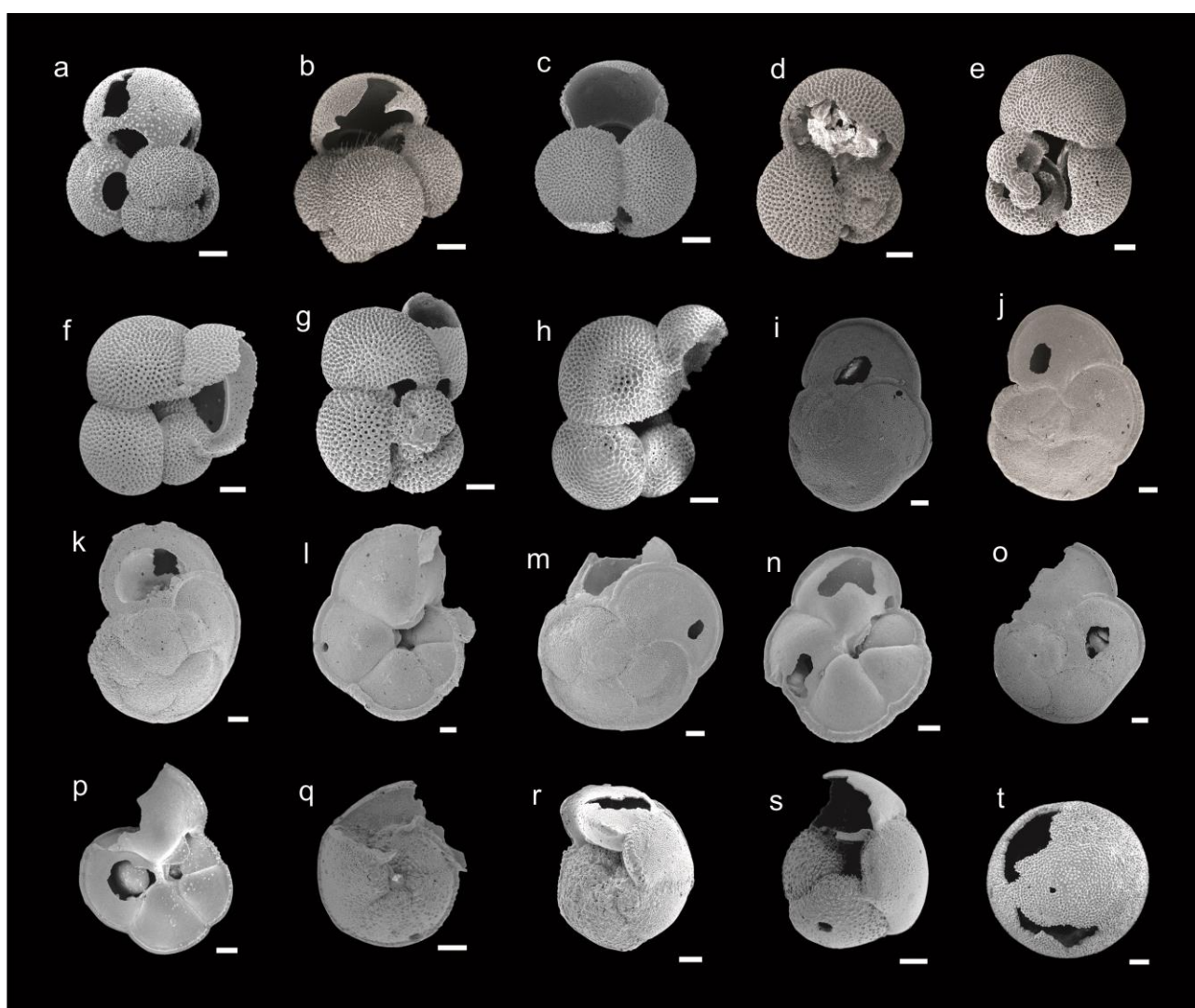


Figura 4: Dissolução das carapaças de *Globigerinoides ruber* (a-c), *Globigerinoides sacculifer* (d-h), *Globorotalia menardii* (i-p), *Globorotalia truncatulinoides* (q-r), *Globorotalia inflata* (s) e *Orbulina universa* (t). As imagens revelam que a última câmara, geralmente mais fina e mais transparente, é a primeira a ser destruída pela dissolução, dentro as câmaras da última volta. Em *G. sacculifer* (e) é destacada a dissolução das câmaras internas. Nas carapaças de *G. menardii* são observados dois estágios de dissolução, um inicial, onde apenas a última câmara sofre os efeitos (i-l) e outro mais avançado, onde a última e penúltima câmaras sofrem danos (m-p). Este padrão de dissolução é semelhante ao observado experimentalmente por Bé et al. (1975). As carapaças de foraminíferos planctônicos foram recuperadas de amostras do Projeto REVIZEE (Avaliação do Potencial Sustentável de Recursos Vivos na Zona Econômica Exclusiva), provenientes da Bacia de Pelotas. Escalas: 100µm.

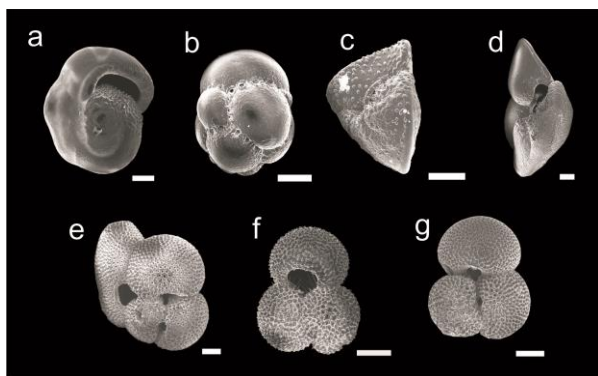


Figura 5: As diferentes formas da testa e texturas da superfície. Em *Pulleniatina obliquiloculata* (a) e *Candeina nitida* (b) predomina a forma globulosa e a testa com superfície homogênea. Em *Globorotalia truncatulinoides* (c) e *Globorotalia menardii* (d) predomina as testas em forma de disco ou levemente convexas, assim como uma superfície irregular em (c). Em *Globigerinoides sacculifer* (e) e *Globigerinoides ruber* (f-g) observamos formas globosas e com superfície irregular. As carapaças são de amostras retiradas do testemunho GL-77, recuperadas na Bacia de Campos. Escalas: 100 μ m.

2.3. Associação faunística

Os trabalhos com dissolução vêm sendo desenvolvidos desde o século XIX, quando Murray e Renard, em 1891, definiram a Profundidade de Compensação do Carbonato (*Carbonate Compensation Depth*, CCD), horizonte abaixo do qual não há preservação de carbonato no mar. Os trabalhos com dissolução de foraminíferos seguiram com Schott (1935) no Oceano Atlântico, observando que as espécies *Orbulina universa* e *Trilobatus sacculifer* são mais solúveis que *Globorotalia tumida* e *Globorotalia menardii*. Desde então, diversos estudos têm avaliado a resistência à dissolução das diferentes espécies, especialmente de foraminíferos planctônicos em função das diferenças na morfologia e estrutura da parede calcária.

Os resultados obtidos entre diferentes autores nem sempre estão de acordo. Por exemplo, Arrhenius (1952) sugeriu que o gênero *Globigerina* é mais resistente, e que a dissolução e fragmentação tendem a diminuir o percentual de espécies mais solúveis, como *Globorotalia menardii*, *Globorotalia tumida* e *Orbulina universa*. Phleger *et al.* (1953) observaram o oposto, concluindo que as espécies do gênero *Globigerina* dissolvem antes das espécies do gênero *Globorotalia*. Berger (1967) observou a dissolução de foraminíferos por quatro meses no Pacífico e notou a eliminação seletiva de *Globigerinoides ruber*, *Trilobatus sacculifer*, *Globigerinoides conglobatus*, *Globigerinita glutinata*, entre outras, mostrando que estas são mais solúveis. O enriquecimento relativo de *Globorotalia tumida*, *Globorotalia truncatulinoides* e *Globorotalia crassaformis* indicou que estas são espécies mais resistentes.

Em testemunhos do Atlântico equatorial, Ruddiman & Heezen (1967) observaram um aumento proporcional com a profundidade da lâmina d'água de espécies como *Globorotalia tumida*, *Neogloboquadrina dutertrei*, *Sphaeroidinella dehiscens* e *Pulleniatina obliquiloculata*, sendo

portanto mais resistentes. Já espécies como *Globigerinoides ruber*, *Trilobatus sacculifer*, *Globigerina siphonifera* e *Globigerina rubescens* tendem a diminuir a abundância relativa conforme aumenta a profundidade, seriam, portanto, menos resistentes.

A partir destes estudos iniciais foram elaboradas as primeiras escalas de suscetibilidade à dissolução ou "rankings de dissolução", introduzindo a ideia de dissolução seletiva (Berger 1968, Vincent & Berger 1981, Thunell & Honjo 1981, Penrose 1982). Dentre estes rankings se destacam: Berger (1970), Parker & Berger (1971), Bé *et al.* (1975), Adelseck (1978), Thunell & Honjo (1981), Malmgren (1983) e Boltovskoy & Totah (1992). De um modo geral, os rankings de solubilidade para os foraminíferos planctônicos mostram que as espécies dos gêneros *Globigerinoides* e *Trilobatus* são mais suscetíveis à dissolução, enquanto as espécies de *Globorotalia*, *Pulleniatina* e *Sphaeroidinella* são mais resistentes, embora existam trabalhos com conclusões diferentes (*e.g.* Regenberg *et al.* 2013). Mais especificamente, Boltovskoy & Totah (1992) apontam *Pulleniatina obliquiloculata* e *Globorotalia tumida* como as espécies mais resistentes e *Globigerinoides ruber* como a menos resistente.

Os foraminíferos bentônicos têm maior variabilidade na resistência à dissolução que os planctônicos. Os gêneros *Lagena*, *Nonionella* e *Elphidium*, por exemplo, demonstram menor resistência que a espécie planctônica *Globigerina bulloides*, enquanto os gêneros *Bulimina* e *Ammonia* demonstraram maior resistência que as espécies de planctônicos *G. bulloides* e *Neogloboquadrina pachyderma* (Boltovskoy & Totah 1992). Embora os bentônicos apresentem carapaças calcíticas alto Mg e, por tal motivo, poderia se esperar que fossem mais solúveis, na prática, observa-se que a dissolução depende de particularidades da carapaça e da parede calcária de cada gênero e espécie, podendo variar significativamente entre gêneros.

Os rankings diferem muito entre si, sendo possível afirmar que as diferenças na fauna de cada oceano, cada uma formada em condições ambientais próprias, acabam respondendo de modo diferente à dissolução. Não só entre as espécies, mas também podem ocorrer diferenças intraespecíficas, como é o caso de *Globigerinoides ruber*, onde os espécimes menores que 250 μ m são mais resistentes que os maiores (Adelseck 1978). Ainda existe a problemática das espécies crípticas, que, apesar de serem morfologicamente semelhantes, diferem pela genética e pelas preferências ambientais, podendo assimilar diferentes razões Mg/Ca na testa devido à fatores biológicos (Jonkers *et al.* 2016), também chamado efeito vital, influenciando na suscetibilidade à dissolução. Além disso, cada espécie tem um momento diferente de dissolução, como por exemplo, *Trilobatus sacculifer* e *Globigerinoides conglobatus* têm pouca perda de peso na fase inicial da dissolução, seguido por uma grande perda de peso em um segundo momento, enquanto *Globigerina rubescens* e *Globigerinoides tenella* demonstram maior

perda de peso na fase inicial seguido por uma perda contínua (Adelseck 1978).

3. Outros grupos calcários de aplicação paleoceanográfica

Os cocolitoforídeos, os mais importantes nanofósseis calcários, constituem um grupo de algas unicelulares que produzem um envoltório calcítico externo (cocosfera) formada por várias placas denominadas cocólitos. Estes são afetados química e morfologicamente pela dissolução, mas devido ao seu tamanho nanométrico, é mais difícil de obter informações sobre a sua dissolução. Entretanto, acredita-se que a dissolução dos cocólitos apresente um comportamento muito similar à dissolução dos foraminíferos, visto que a lisoclina de ambos pode ser considerada a mesma (Berger 1973). Apesar disso, estudos mais detalhados comparando a dissolução de foraminíferos com a de cocolitoforídeos, sugerem que os primeiros são mais solúveis (Hay 1970, Frenz *et al.* 2005, Frenz & Henrich 2007), em função da razão Mg/Ca na calcita dos cocolitoforídeos ser muito menor que nos foraminíferos planctônicos, em torno de 0,4 mmol/mol (Stoll *et al.* 2001).

O primeiro ranking de dissolução para os cocólitos foi elaborado por Berger (1973), observando que, com a intensificação da dissolução, a associação reflete um aumento relativo das formas mais resistentes, como *Cyclococcolithina leptopora*, *Gephyrocapsa* sp. (*G. oceanica* e *G. caribbeanica*) e *Coccolithus pelagicus*. Roth & Coulbourn (1982) estudaram a dissolução de cocólitos no Pacífico e concluíram que a dissolução parcial não ocorre em um único ranking sistemático, ou seja, as espécies mais e menos solúveis variam de região para região, de maneira análoga ao que ocorre com os foraminíferos. Os autores agruparam as regiões com comportamento similar e elaboraram cinco rankings de dissolução para nanofósseis calcários. Dittert *et al.* (1999) observaram que, dentre as espécies atualmente mais abundantes, *Emiliana huxleyi* é uma das mais suscetíveis à dissolução, enquanto *Calcidiscus leptoporus* é uma das mais resistentes, portanto a razão entre ambas espécies pode ser usada como um indicador de dissolução. Para o Quaternário tardio, a dissolução pode ser quantificada ainda pelo índice de dissolução de cocólitos (IDC), baseado na dissolução diferencial entre *E. huxleyi* e *Gephyrocapsa ericsonii*, espécies mais solúveis, e *C. leptoporus*, espécie mais resistente (Boeckel & Baumann 2004). Esta calibração é necessária para que o índice seja aplicado aos registros do Quaternário tardio, quando *E. huxleyi* não era tão abundante como hoje (Boeckel & Baumann 2004).

Paull *et al.* (1988) estudaram a dissolução de partículas finas (<38 µm) em sedimentos pelágicos nos oceanos Atlântico, Pacífico e Índico e concluíram que a proporção de cocólitos decresce progressivamente conforme o teor de carbonato diminui. Gibbs *et al.* (2004) quantificaram a dissolução de cocolitoforídeos comparando amostras de diferentes profundidades, observando a redução do número de espécimes de uma profundidade mais rasa para uma mais profunda,

próxima à lisoclina, embora essa mudança possa ser função da variação na taxa de sedimentação. As espécies mais resistentes apresentaram um aumento relativo na abundância.

Além dos foraminíferos e cocolitoforídeos, os ostracodes também são eventualmente usados em estudos paleoceanográficos (Bergue 2006). Passlow (1997) criou um índice de dissolução de ostracodes avaliando o estado de preservação de carapaças do gênero *Krithe*, e comparou com a dissolução de foraminíferos. Os ostracodes podem representar a dissolução com mais sensibilidade que a fragmentação de foraminíferos em águas acima da lisoclina (Passlow 1997).

4. Como contornar o problema?: Proxies de dissolução

Como mencionado anteriormente, a escolha de amostras obtidas acima da lisoclina não garante que os microfósseis calcários ali contidos estejam a salvo dos efeitos da dissolução. Por tal motivo, é preciso recorrer a ferramentas que permitam avaliar a qualidade de uma amostra em termos de preservação/dissolução. De fato, a dissolução pode ser inferida por meio de alguns proxies (tabela 1), tais como: porcentagem de foraminíferos planctônicos fragmentados (*e.g.* Berger 1970, Keigwin 1976, Le & Shackleton 1992, Kimoto *et al.* 2003), proporção de foraminíferos resistentes à dissolução (*e.g.* Berger 1979, Boltovskoy & Totah 1992), razão entre foraminíferos bentônicos e planctônicos (*e.g.* Parker & Berger 1971), razão de foraminíferos aglutinantes e calcificados (*e.g.* Kennett 1966, Murray 1989), razão entre radiolários e foraminíferos (Peterson & Prell 1985), razão entre pterópodes e foraminíferos (*e.g.* Berner 1977) e razão de cocolitoforídeos e foraminíferos (*e.g.* Hay 1970, Hsü & Andrews 1970). A dissolução também pode ser quantificada pela perda de peso (Lohman 1995, de Villiers 2005, Broecker & Clark 2001a,b).

Porém, alguns destes proxies, como a razão radiolários /foraminíferos, a razão foraminíferos bentônicos/planctônicos e a proporção de foraminíferos resistentes à dissolução, podem refletir, em primeira instância, as condições ambientais como temperatura e produtividade no momento de vida dos organismos e, apenas de forma secundária, a dissolução. Dentre os proxies anteriormente citados, Dittert *et al.* (1999) consideraram o índice de fragmentação, a razão entre foraminíferos bentônicos/planctônicos e a razão de radiolários/foraminíferos como os melhores indicadores de dissolução. A razão de radiolários/foraminíferos pode ser um bom proxy porque os primeiros não sofrem os efeitos de dissolução conforme aumenta a profundidade. Para outros autores (Thunell 1976, Shackleton *et al.* 1992, Conan *et al.* 2002), o índice de fragmentação F(%) é considerado o melhor indicador da dissolução de foraminíferos planctônicos. De fato este índice é confiável, pois o processo evolui gerando danos e perdas parciais na carapaça, tornando fácil a identificação dos fragmentos. Porém, a razão de

bentônicos é um *proxy* questionável, já que a carapaça dos bentônicos pode ser mais solúvel que a carapaça dos planctônicos (Adelseck 1978).

Outro importante *proxy* é a razão entre cocolitoforídeos e foraminíferos planctônicos, pois os primeiros podem resistir a maiores profundidades. Este *proxy* é muito útil pois ambos os grupos têm grande ocorrência na superfície do oceano, e, quando encontrados no sedimento, estão sob influência dos mesmos fatores ambientais e deposicionais, sendo os dois grupos mais utilizados em paleoceanografia. Ao se trabalhar exclusivamente com cocolitoforídeos, pode

ser considerado ainda o Índice de Dissolução de Cocólitos (Item 3).

Um *proxy* para estimar o pH do oceano no passado e, conseqüentemente a dissolução do carbonato e acidificação dos oceanos, é por meio de análises de isótopos de boro (B) em carapaças de foraminíferos planctônicos (figura 1). De maneira geral, se espera um pH mais básico em sedimentos provenientes de períodos glaciais, e um pH mais ácido em intervalos interglaciais (figura 6) (Sanyal *et al.* 2000, Hönlisch *et al.* 2012).

Tabela 1: *Proxies* de dissolução envolvendo foraminíferos.

Proxy	Referências	Princípio	Limitações
Porcentagem de foraminíferos planctônicos fragmentados	Berger 1970, Keigwin 1976, Le & Shackleton 1992, Kimoto <i>et al.</i> 2003	Conforme aumenta a dissolução aumenta a proporção de testas fragmentadas .	A fragmentação pode ser um artefato do manuseio incorreto em laboratório. Não há uma padronização quanto ao tamanho de fragmento a ser considerado.
Proporção de foraminíferos resistentes à dissolução	Berger 1979, Boltovskoy & Totah 1992	O aumento da dissolução enriquece relativamente a associação em espécies resistentes, em detrimento das mais frágeis.	Os rankings de dissolução podem variar de uma região para outra, conforme as características das massas d'água e conforme as subespécies (ou espécies crípticas) ali presentes. Não há consenso absoluto entre rankings apresentados por diferentes autores.
Razão entre foraminíferos bentônicos e planctônicos	Parker & Berger 1971	Teoricamente os foraminíferos bentônicos seriam mais resistentes que os planctônicos.	Esta relação não é simples, varia conforme os gêneros e espécies, podendo uma espécie planctônica ser mais resistente que um gênero bentônico, e mais solúvel que um outro gênero bentônico. Além disso, essa relação reflete, em primeira instância, os parâmetros batimétricos e/ou de produtividade. O outro inconveniente é que os censos de bentônicos e planctônicos costumam ser realizados em frações granulométricas diferentes, dificultando a padronização da contagem.
Razão de foraminíferos aglutinantes e calcificados	Kennett 1966, Murray 1989	Foraminíferos aglutinantes resistem às profundidades abaixo da CCD.	Foraminíferos aglutinantes são muito menos abundantes na natureza do que os calcários.
Razão entre radiolários e foraminíferos	Peterson & Prell 1985	Radiolários não sofrem dissolução com o aumento da profundidade.	A ocorrência de radiolários é condicionada pelas condições das massas d'água de superfície (Broecker & Peng 1982), onde eles também sofrem dissolução significativa (Berger 1974).
Razão entre pterópodes e foraminíferos	Berner 1977	Os pterópodes são compostos por aragonita, mais solúvel que a calcita.	Pterópodes são menos abundantes no sedimento, e só costumam ocorrer em águas mais rasas (Berger 1978, Gerhardt & Henrich 2001).
Razão de cocolitoforídeos e foraminíferos	Hay 1970, Hsü & Andrews 1970, Stoll <i>et al.</i> 2001	A razão Mg/Ca na calcita dos cocolitoforídeos é muito menor que nos foraminíferos planctônicos, logo a lisoclina dos cocolitoforídeos é mais profunda que a lisoclina dos foraminíferos, e os primeiros podem resistir a maiores profundidades.	A proliferação de cocolitoforídeos depende muito das condições superficiais. Devido ao tamanho nanométrico dos cocolitoforídeos, é mais difícil obter informações sobre dissolução.
Perda de peso das testas de foraminíferos	Lohman 1995, de Villiers 2005, Broecker & Clark 2001a,b	A dissolução age de modo a eliminar a calcita dos foraminíferos, assim reduzindo o peso das testas.	Na prática, é uma metodologia útil apenas para experimentos em que se conhece o peso inicial da amostra.

5. A dissolução nos ciclos glaciais/interglaciais

A associação faunística de foraminíferos planctônicos é muito utilizada para cálculos de paleotemperatura, pois a abundância relativa das espécies responde a variações da temperatura da água (Hutson 1980, Kim & O'Neil 1997, Malmgren & Nordlund 1997). Como visto na seção anterior, a dissolução diferencial altera a composição original,

enriquecendo progressivamente a associação com espécies resistentes, as quais, de maneira geral são espécies de águas frias (Berger 1968, Vincent & Berger 1981, Thunell & Honjo 1981). Desta forma, as estimativas de paleotemperatura tendem a ser progressivamente enviesadas na direção de águas mais frias conforme aumenta a dissolução (Kimoto *et al.* 2003).

A intensidade da dissolução e modificação da associação original não são constantes para um determinado local ou região. As mudanças nas condições das massas d'água que ocorrem em função das variações climáticas em escala orbital, observadas principalmente nos ciclos glaciais/interglaciais, podem deixar seu registro por meio da alteração nos padrões de dissolução do carbonato de cálcio. A maior concentração de CO_2 na atmosfera nos períodos interglaciais, aumenta a alimentação deste gás no oceano, o que acaba por intensificar a dissolução do carbonato de cálcio em superfície. Já nos intervalos glaciais, com a redução dos índices de CO_2 atmosférico e consequente aumento da concentração do íon carbonato e do pH, ocorreria uma redução da dissolução (figura 6).

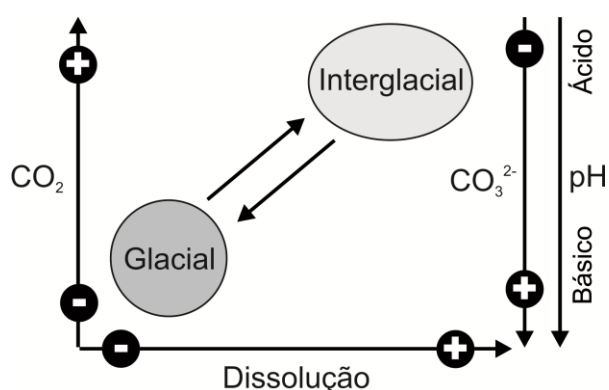


Figura 6: Representação esquemática da relação entre o CO_2 , CO_3^{2-} , pH e dissolução com os períodos glaciais e interglaciais.

De acordo com Kimoto *et al.* (2003), os primeiros efeitos da dissolução em sedimentos de fundo aparecem no início dos estágios glaciais e se intensificam no glacial completo, e, posteriormente, os efeitos diminuem durante a deglaciação. Este mecanismo pode estar associado ao sistema de reservatório de carbono entre o continente, o oceano e a atmosfera. Ao entrar na fase inicial da glaciação, com descida do nível eustático, as plataformas são expostas, oxidando a matéria orgânica e causando um aumento nos níveis de CO_2 . Aumentando os níveis de CO_2 na atmosfera, as águas dos oceanos se tornam mais ácidas e, portanto, mais corrosivas (Kimoto *et al.* 2003).

Por outro lado, Berger & Killingley (1977) observaram que o início da dissolução ocorre pouco depois da taxa máxima de degelo, mas muito antes da queda máxima na fertilidade nas águas superficiais. O aumento da produtividade por si só é um fator que aumenta a dissolução, devido ao aumento do CO_2 lançado no sistema (Conan *et al.* 2002). A dissolução também culmina por interferir no ciclo do carbono, pois ela reduz significativamente a quantidade de carbonato que é efetivamente soterrada e incorporada ao sedimento, de modo que o carbono presente no carbonato de cálcio é remineralizado e retorna ao sistema (Conan *et al.* 2002).

Na prática, em alguns registros sedimentares têm-se observado um comportamento contrário ao padrão global, com intensificação da dissolução nos glaciais.

Esta incongruência se deve ao fato que no fundo oceânico a intensidade da dissolução é controlada pelo aporte de águas de fundo subsaturadas. Este aporte de águas subsaturadas se intensifica em períodos glaciais, como ocorre no Atlântico Sul, devido à maior influência da Água Antártica de Fundo (AAF), corrosiva, a qual ganha força e ocupa um maior volume e profundidades mais rasas do que nos interglaciais.

Como exemplo desse fenômeno, Frenz & Henrich (2007) analisaram a relação espacial e temporal entre o tamanho dos fragmentos de grãos e a dissolução do carbonato, e sua relevância para as reconstruções paleoceanográficas no leste do Atlântico Sul. Os autores observaram uma maior influência da AAF durante o UMG, ocasionando uma maior dissolução do carbonato. Abaixo da lisoclina, a dissolução foi mais significativa nos foraminíferos que nos coccolitofóritas, ocasionando um relativo enriquecimento dos cocólitos durante o UMG. Portanto, a dissolução do carbonato de cálcio neste oceano está relacionada à maior influência da AAF nos intervalos glaciais, embora, em caráter global, condições glaciais apresentem maior pH e maior concentração do íon carbonato, o que tenderia a uma menor dissolução (figura 6).

Assim, a lisoclina também sofre flutuações verticais ao longo dos ciclos glaciais e interglaciais. Durante o UMG, a lisoclina estava mais profunda no Pacífico, já no Atlântico estava mais rasa (Broecker & Clark 2001b), em comparação à sua profundidade no Holoceno. No Atlântico, este fenômeno se deve à interface que limita a Água Profunda do Atlântico Norte (APAN) com alta concentração do íon carbonato, e a AAF subjacente, com baixa concentração, ter se deslocado ascendentemente na coluna d'água. Hoje, nos oceanos, a AAF tem concentração do íon carbonato de $30 \mu\text{mol/kg}$ menor que a APAN (Broecker & Clark 2001b).

A comparação dos valores de isotópos de oxigênio do último período glacial com os do final do Holoceno em *Trilobatus sacculifer*, espécie com resistência à dissolução moderada à baixa, e em *Pulleniatina obliquiloculata*, espécie mais resistente, demonstrou que o efeito da dissolução foi reduzido durante o UMG (Wu & Berger 1989). Neste sentido, é importante que se faça uma análise de dissolução de carbonato de cálcio em sedimentos onde, tanto no UMG quanto no Holoceno, a AAF não exerça influência. Excluindo-se o efeito da água de fundo, se pode atribuir a variação na dissolução às condições das águas intermediárias e superficiais.

6. Considerações finais

A dissolução do carbonato de cálcio age de forma a enviar os *proxies* paleoceanográficos. Dado que esta não se mantém constante para um determinado local ao longo do tempo, é de fundamental importância quantificar a sua influência nas associações de microfósseis ao longo do tempo para se chegar a reconstruções paleoceanográficas verdadeiramente confiáveis.

A identificação da dissolução de sedimentos carbonáticos não é tarefa simples. A quantificação do processo é um desafio ainda maior. No entanto, o aumento do volume de dados disponíveis e a melhoria das técnicas de análise permitem uma maior precisão nos resultados e correlações mais consistentes. Em caso de pouca ou nenhuma dissolução os resultados serão mais confiáveis, mas em caso de dissolução significativa é preciso considerar o viés introduzido. Ou ainda, se os efeitos e a intensidade da dissolução estiverem bem modelados, é possível utilizá-los como um *proxy* paleoceanográfico em si.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPERGS (Projeto FAPERGS nº 1982-2551/13-7) e à CAPES pela concessão de bolsa (Processo 88887.091727/2014-01). Agradecem ao Centro de Microscopia e Microanálise da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (CMM-UFRGS) pelas fotomicrografias. Finalmente, os autores agradecem a importante contribuição de dois revisores e dos colegas Adriana Leonhardt, Cristianini Trescastro Bergue, Fernando Erthal, Matias do Nascimento Ritter e Roberto Iannuzzi pelas discussões e ideias agregadas ao trabalho.

Referências

Adelseck C.G. 1978. Dissolution of deep-sea carbonate: preliminary calibration of preservational and morphologic aspects. *Deep-Sea Research*, 25: 1167-1185.

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.

Armstrong H.A., Brasier, M.D. 2005. *Microfossils*. Blackwell Publishing, 296p.

Arrhenius G. 1952. Sediment cores from the East Pacific. *Swedish Deep-Sea Exped. 1947-1948*, 5 (1-3): 228.

Barker S., Cacho I., Benway H.M., 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: 821-834.

Bé A.W.H., Morse J.W., Harrison S.M. 1975. Progressive dissolution and ultrastructural breakdown of planktonic foraminifera. In: Sliter W.V., Be A.W.H., Berger. W.H. (eds.) *Dissolution of Deep-Sea Carbonates*. Cushman Foundation for Foraminiferal Research, Special Publications, 13: 27-55.

Bender M.L., Lorens R.B., Williams D.F. 1975. Na, Mg, Sr in the tests of planktonic foraminifera. *Micropaleontology*, 21: 448-459.

Berger W.H. 1967. Foraminiferal ooze: solution at depths. *Science*, 156: 383-385.

Berger W.H. 1968. Planktonic foraminifera: selective solution and paleoclimatic interpretation. *Deep-Sea Research*, 15, 31-43.

Berger W.H. 1970. Planktonic foraminifera: selective solution and the lysocline. *Marine Geology*, 8: 111-138.

Berger W.H. 1973. Deep-sea carbonates: evidence for a coccolith lysocline. *Deep-Sea Research*, 20 (10): 917-921.

Berger W.H. 1974. Deep-sea sedimentation. In: Burk C.A., Drake C.L. (eds.) *The Geology of Continental Margins*. Springer-Verlag, New York, 213-241.

Berger W.H. 1978. Deep-sea carbonate: pteropod distribution and the aragonite compensation depth. *Deep-Sea Research*, 25: 447-452.

Berger W.H. 1979. Preservation of foraminifera. In: Lipps J.H., Berger W.H., Buzas M.A., Douglas R.G., Ross C.A. (eds.) *Foraminiferal Ecology and Paleocology*. Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, 6: 105-155.

Berger W.H., Killingley J.S. 1977. Glacial-Holocene transition in deep-sea carbonates: selective dissolution and the stable isotope signal. *Science*, 197: 563-566.

Bergue C.T. 2006. A aplicação dos ostracodes (Crustacea) em pesquisas paleoceanográficas e paleoclimáticas. *Terrae Didactica*, 2 (1):54-66.

Berner R.A. 1977. Sedimentation and dissolution of pteropods in the ocean. In: Andersen N.R., Malahoff A. (eds) *The Fate of Fossil Fuel CO₂ in the Oceans*. Plenum Press, New York, 243-260.

Boeckel B., Baumann K.-H. 2004. Distribution of coccoliths in surface sediments of the south-eastern South Atlantic Ocean: ecology, preservation and carbonate contribution. *Marine Micropaleontology* 51: 301-320.

Boltovskoy E., Totah V.I. 1992. Preservation index and preservation potential of some foraminiferal species. *Journal of Foraminiferal Research*, 22 (3): 267-273.

Broecker W.S., Clark E. 2001a. An evaluation of Lohmann's foraminifera weight dissolution index. *Paleoceanography*, 16: 531-534.

Broecker W.S., Clark E. 2001b. Glacial-to-Holocene redistribution of carbonate ion in the deep sea. *Science*, 294: 2152-2154.

Broecker W.S., Peng T.-H. 1982. *Tracers in the Sea*. Palisades, New York, 691p.

Broecker W.S., Takahashi T. 1978. The relationship between lysocline depth and in situ carbonate ion concentration. *Deep-Sea Research*, 25F (1): 65-95.

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.

Cockell C., Corfield R., Edwards N., Harris N. 2007. *An introduction to the earth-life system*. Cambridge University Press, Cambridge, 319p.

Conan S.M.-H., Ivanova E.M., Brummer G.-J.A. 2002. Quantifying carbonate dissolution and calibration of foraminiferal dissolution indices in the Somali Basin. *Marine Geology*, 182: 325-349.

de Villiers S. 2005. Foraminiferal shell-weight evidence for sedimentary calcite dissolution above the lysocline. *Deep-Sea Research I*, 52: 671-380.

Dittert N., Baumann K.-H., Bickert T., Henrich R., Huber R., Kinkel H., Meggers H. 1999. Carbonate Dissolution in the Deep-Sea: Methods, Quantification and Paleoceanographic Application. In: Fischer G., Wefer G. (eds.) *Use of Proxies in Paleoceanography: Examples from the South Atlantic*. Springer-Verlag, Berlin, 255-284p.

Eggs 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.

Eggs S., Sadokov A.Y., 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 and Planetary Science Letters*, 225: 411-419.

Elderfield H. 2002. Carbonate Mysteries. *Science*, 296: 1618-1621.

Elderfield H., Bertram C.J., Erez J. 1996. A biomineralization model for the incorporation of trace elements into foraminiferal calcium carbonate. *Earth and Planetary Science Letters*, 142: 409-423.

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): 1052.

Erez J. 2003. The source of ions for biomineralization in foraminifera and their implications for paleoceanographic proxies. In: Dove P.M., Yoreo J.J.D., Weiner S. (eds.) *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Volume 54: Biomineralization, 115-149p.

Frenz M., Baumann K.-H., Boeckel B. Höppner R., Henrich R. 2005. Quantification of Foraminifer and Coccolith Carbonate in South Atlantic Surface Sediments by Means of Carbonate Grain-Size Distributions. *Journal of Sedimentary Research*, 75 (3): 464-475.

- Frenz M., Henrich R. 2007. Carbonate dissolution revealed by silt grain-size distribution: comparison of Holocene and Last Glacial Maximum sediments from the pelagic South Atlantic. *Sedimentology*, 54: 391-404.
- Gerhardt S., Henrich R. 2001. Shell preservation of *Limacina inyata* (Pteropoda) in surface sediments from the Central and South Atlantic Ocean: a new proxy to determine the aragonite saturation state of water masses. *Deep-Sea Research I*, 48: 2051-2071.
- Gibbs S.J., Shackleton N.J., Young J.R. 2004. Identification of dissolution patterns in nanofossil assemblages: A high-resolution comparison of synchronous records from Ceara Rise, ODP Leg 154. *Paleoceanography*, 19, PA1029.
- Hansen H.J. 1999. Shell construction in modern calcareous Foraminifera. In: Gupta B.K.S. (ed.) *Modern Foraminifera*. Kluwer Academic Publishers, London, 57-70.
- Hathorne E.C., Alard O., James R.H., Rogers N.W. 2003. Determination of intratest variability of trace elements in foraminifera by laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 4 (12): 8408.
- Hay W.W. 1970. Calcium Carbonate Compensation. In: Bader R.G., Gerard R.D., Benson W.E., Bolli H.M., Hay W.W., Rothwell Jr. W.T., Ruef M.H., Riedel W.R., Sayles F.L. *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project*, US Government Printing Office, 4: 672.
- Hemleben Ch., Spindler M., Anderson O.R. 1989. *Modern planktonic foraminifera*. Springer-Verlag, New York, 363p.
- Hönisch B., Hemming N.G. 2004. Ground-truthing the boron isotope-paleo-pH proxy in planktonic foraminifera shells: Partial dissolution and shell size effects. *Paleoceanography*, 19: PA4010.
- Hsü K.J., Andrews J.E. 1970. Lithology. In: Barder R.G. (ed.) *Initial Reports Deep Sea Drilling Project 3*. US Govt Printing Office, Washington DC, 445-453.
- Hutson W.H. 1980. The Agulhas Current during the Late Pleistocene: Analysis of modern faunal analogs. *Science*, 207: 64-66.
- Johnstone H.J.M., Schulz M., Barker S., Elderfield H. 2010. Inside story: An X-ray computed tomography method for assessing dissolution in the tests of planktonic foraminifera. *Marine Micropaleontology*, 77: 58-70.
- Jonkers L., Buse B., Brummer G.-J.A., Hall I.R. 2016. Chamber formation leads to Mg/Ca banding in the planktonic foraminifer *Neogloboquadrina pachyderma*. *Earth and Planetary Science Letters*, 451: 177-184.
- Keigwin L.D. 1976. Late Cenozoic planktonic foraminiferal biostratigraphy and paleoceanography of the Panama Basin. *Micropaleontology*, 22: 419-422.
- Kennett J.P. 1966. Foraminiferal Evidence of a Shallow Calcium Carbonate Solution Boundary, Ross Sea, Antarctica. *Science*, 153: 191-193.
- Kim S.-T., O'Neil J.R. 1997. Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61: 3461-3475.
- Kimoto K., Takaoka H., Oda M., Ikehara M., Matsuoka H., Okada M., Oba T., Taira A. 2003. Carbonate dissolution and planktonic foraminiferal assemblages observed in three piston cores collected above the lysocline in the western equatorial Pacific. *Marine Micropaleontology*, 47: 227-251.
- Le J., Shackleton N.J. 1992. Carbonate Dissolution Fluctuations in the Western Equatorial Pacific During the Late Quaternary. *Paleoceanography*, 7: 21-42.
- Lisiecki L.E., Raymo M.E. 2005. A Pliocene-Pleistocene stack of 57 globally distributed benthic $\delta^{18}\text{O}$ records. *Paleoceanography*, 20: PA1003.
- Lohmann G.P. 1995. A model for variation in the chemistry of planktonic foraminifera due to secondary calcification and selective dissolution. *Paleoceanography*, 10: 445-457.
- Malmgren B.A. 1983. Ranking of dissolution susceptibility of planktonic foraminifera at high latitudes of the South Atlantic Ocean. *Marine Micropaleontology*, 8: 183-191.
- Malmgren B.A., Nordlund U. 1997. Application of Artificial Neural Networks to Paleocyanographic Data. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 136: 359-373.
- Murray J.W. 1989. Syndepositional Dissolution of Calcareous Foraminifera in Modern Shallow-water Sediments. *Marine Micropaleontology*, 15: 117-121.
- Nouet J., Bassinot F. 2007. Dissolution effects on the crystallography and Mg/Ca content of planktonic foraminifera *Globorotalia tumida* (Rotaliina) revealed by X-ray diffractometry. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 8 (10): Q10007.
- Nürnberg D. 1995. Magnesium in tests of *Neogloboquadrina pachyderma* sinistral from high northern and southern latitudes. *Journal of Foraminiferal Research*, 25 (4): 350-368.
- 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.
- Parker F.L., Berger W.H. 1971. Faunal and solution patterns of planktonic Foraminifera in surface sediments of the South Pacific. *Deep-Sea Research*, 18: 73-107.
- Passlow V. 1997. Quaternary ostracods as paleoceanographic indicators: a case study off southern Australia. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 131: 315-325.
- Paull C.K., Hills S.J., Thierstein H.R. 1988. Progressive dissolution of fine carbonate particles in pelagic sediments. *Marine Geology*, 81: 27-40.
- Penrose N. 1982. Biogenic sediments. In: Kennet, J. (Ed.) *Marine geology*. Prentice-Hall, 454-503.
- 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.
- Phleger F.B., Parker F.L., Peirson J. F. 1953. North Atlantic Foraminifera. *Swedish Deep-Sea Exped. 1947-1948*, 7 (1): 1-122.
- Regenberg M., Schröder J.F., Jonas A.-S., Woop C., Gorski L. 2013. Weight loss and elimination of planktonic foraminiferal tests in a dissolution experiment. *Journal of Foraminiferal Research*, 43 (4): 406-414.
- 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.
- Roth P.H., Coulbourn W.T. 1982. Floral and solution patterns of coccoliths in surface sediments of the North Pacific. *Marine Micropaleontology*, 7: 1-52.
- Ruddiman W.F., Heezen B.C. 1967. Differential solution of Planktonic Foraminifera. *Deep-Sea Research*, 14: 801-808.
- Russell A.D., Emerson S., Nelson B.K., Erez J., Lea D.W. 1994. Uranium in foraminiferal calcite as a recorder of seawater uranium concentrations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58 (2): 671-681.
- Sadekov A.Y., Eggins S.M., De Deckker P. 2005. Characterization of Mg/Ca distributions in planktonic foraminifera species by electron microprobe mapping. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 6: Q12P06.
- Sanyal, A., Nugent, M., Reeder, R.J., Bijma, J. 2000. Seawater pH control on the boron isotopic composition of calcite: Evidence from inorganic calcite precipitation experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64 (9): 1551-1555.
- Schott W. 1935. Die Foraminiferen in dem äquatorialen Teil des Atlantischen Ozeans. *Dt. Atlant. Exped. Meteor 1925-1927*, 3 (3B): 43-134.
- Schweitzer P.N., Lohmann G.P. 1991. Ontogeny and habitat of modern menardiiform planktonic foraminifera. *Journal of Foraminiferal Research*, 21 (4): 332-436.
- Shackleton N.J., Le J., Mix A., Hall M.A. 1992. Carbon isotope records from pacific surface waters and atmospheric carbon dioxide. *Quaternary Science Reviews*, 11 (4): 387-400.
- Stoll H.M., Encinar J.R., Alonso J.I.G., Rosenthal Y., Probert I.,

- Klaas C. 2001. A first look at paleotemperature prospects from Mg in coccolith carbonate: cleaning techniques and culture measurements. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2: 2000GC000144.
- Takahashi T., Broecker W.S., Bainbridge A.E., Weiss R.F. 1980. Carbonate Chemistry of the Atlantic, Pacific and Indian Oceans: The Results of the GEOSECS Expeditions, 1972-1978. Technical Report No. 1, CV-1-80.
- Thunell R.C. 1976. Optimum indices of calcium carbonate dissolution in deep-sea sediments. *Geology*, 4: 525-528.
- Thunell R.C., Honjo S. 1981. Calcite Dissolution and the Modification of Planktonic Foraminiferal Assemblages. *Marine Micropaleontology*, 6: 169-182.
- Vincent E., Berger W.H. 1981. Planktonic foraminifera and their use in paleoceanography. In: Emiliani C. (ed.) *The Sea*. Wiley-Interscience, New York, 1025-1119p.
- Wright J., Colling A., Bearman G. 1995. *Seawater: Its composition, properties and behavior*. The Open University, Oxford, 168p.
- Wu G., Berger W.H. 1989. Planktonic foraminifera: Differential dissolution and the Quaternary stable isotope Record in the west equatorial Pacific. *Paleoceanography*, 4 (2): 181-198.
- Zeebe R.E., Wolf-Gladrow D. 2001. *CO₂ in Seawater: Equilibrium, Kinetics, Isotopes*. Elsevier Oceanography Series, Amsterdam, 346p.

Recebido 19 de abril de 2016
Aceito 01 de setembro de 2016