

A matéria orgânica no sistema geológico

Contributos para o conhecimento dos processos geológicos e antropogénicos

CITAÇÃO

Fonseca, C., Gonçalves, P. A. (2022)

A matéria orgânica no sistema geológico,

Rev. Ciência Elem., V10(02):028.

doi.org/10.24927/rce2022.028

EDITOR

João Nuno Tavares

Universidade do Porto

RECEBIDO EM

25 de fevereiro de 2022

ACEITE EM

07 de março de 2022

PUBLICADO EM

15 de junho de 2022

COPYRIGHT

© Casa das Ciências 2022.

Este artigo é de acesso livre, distribuído sob licença Creative Commons com a designação [CC-BY-NC-SA 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/), que permite a utilização e a partilha para fins não comerciais, desde que citado o autor e a fonte original do artigo.

rce.casadasciencias.org



Carolina Fonseca*, Paula Alexandra Gonçalves¹

* DCT/ EC/ Universidade do Minho

¹ ICT/ FC/ Universidade do Porto

O estudo da matéria orgânica dispersa em sedimentos e rochas sedimentares reflete a interação entre a biosfera e a geosfera. Conhecer esta interação é fundamental para a compreensão dos controlos ambientais responsáveis pela produção da matéria orgânica na biosfera, dos processos ecológicos e sedimentológicos que controlam a sua deposição e distribuição, dos fatores biogeoquímicos e geomicrobiológicos que influenciam a sua preservação, e dos processos geoquímicos e físicos que determinam a sua modificação durante a incorporação na geosfera. A caracterização da matéria orgânica sedimentar, baseada na integração de dados de microscopia e geoquímica orgânica, contribui para o avanço do conhecimento em diversas áreas como a biologia, geologia, ciências ambientais, entre outras, apresentando um carácter multidisciplinar.

Matéria orgânica: conceitos e definições

A matéria orgânica dispersa em sedimentos e rochas sedimentares é constituída por moléculas orgânicas derivadas direta ou indiretamente da parte orgânica dos organismos, sendo composta por carbono (C), hidrogénio (H), oxigénio (O), azoto (N) e enxofre (S), excluindo-se esqueletos, conchas, ossos, espinhos e dentes^{1, 2}.

A matéria orgânica sedimentar inclui duas frações: o cerogénio (fração da matéria orgânica insolúvel em solventes orgânicos) e o betume (fração da matéria orgânica solúvel em solventes orgânicos). O cerogénio corresponde à matéria orgânica particulada (constituintes orgânicos das rochas sedimentares) e o betume à matéria orgânica molecular (compostos orgânicos moleculares: saturados, aromáticos e compostos NSO) (FIGURA 1). A sua quantidade e qualidade nos sedimentos é o resultado de um processo dinâmico que combina a influência da produtividade da biomassa, a degradação bioquímica e os processos deposicionais da matéria orgânica^{1, 2}.

A fotossíntese constitui a base para a produção de matéria orgânica por organismos autotróficos. Neste processo a energia luminosa é absorvida e convertida em energia química que será utilizada pelas plantas, na presença de dióxido de carbono e água, para a produção de matéria orgânica na forma de hidratos de carbono (glicose, $C_6H_{12}O_6$) e oxigénio. A produtividade primária está condicionada pelo ambiente em que os orga-

nismos se desenvolvem, sendo controlada por fatores como a luz, humidade, temperatura, condições redox, entre outros. Em ambientes de livre acesso ao ar atmosférico, onde se encontram os vegetais superiores, a preservação da matéria orgânica é menor, devido à intensa ação bacteriana levando a uma taxa de decomposição maior e mais rápida. Em meios aquáticos, a principal fonte de matéria orgânica é o fitoplâncton (algas lacustres, algas marinhas, entre outros), sendo a sua produção condicionada, ainda, pela presença de nutrientes^{1,2}.

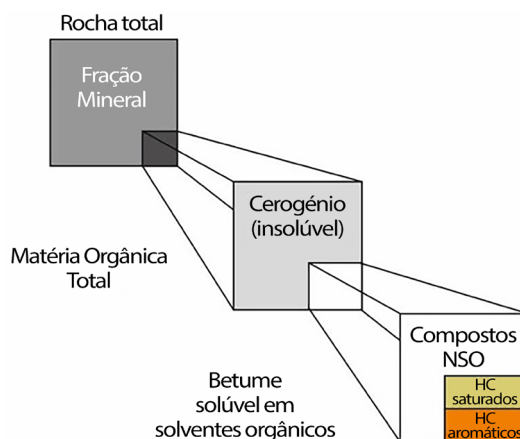


FIGURA 1. Composição da matéria orgânica dispersa em rochas sedimentares¹.

A acumulação de matéria orgânica em sedimentos é controlada por um número limitado de condições geológicas¹. Os principais fatores que controlam a sua acumulação incluem a produção da biomassa e os processos de degradação e transporte da matéria orgânica. A sua quantidade e qualidade num dado sedimento é basicamente o resultado da influência combinada da produtividade da biomassa, da degradação bioquímica e dos processos deposicionais. A acumulação está praticamente restrita a sedimentos depositados em ambientes aquáticos, os quais devem receber uma quantidade mínima de matéria orgânica. Em sedimentos subaéreos, esta é facilmente destruída pela oxidação química ou microbiana. O suprimento de matéria orgânica é elevado ao longo das margens continentais, devido à alta produtividade primária das águas costeiras e/ou do intenso fluxo de material alóctone derivado de plantas terrestres. Deste modo, a acumulação de matéria orgânica em sedimentos depende dos processos que a conservam e concentram e aqueles que a destroem e diluem na componente inorgânica. Entre a produção da biomassa e a sua incorporação nos sedimentos ocorre a intervenção de um grande número de fatores físico-químicos e biológicos, os quais irão influenciar a sua estrutura química e determinar a sua distribuição espacial nas sequências sedimentares³.

Transformação da matéria orgânica: maturação térmica

A transformação físico-química da matéria orgânica durante a história geológica das bacias sedimentares não pode ser considerada um processo isolado. Tal transformação é controlada pelos mesmos fatores que determinam as variações na composição da fração mineral (fase sólida inorgânica)¹. Deste modo, as variações composicionais sofridas pela matéria orgânica nas rochas sedimentares durante o soterramento são

impostas, num estágio inicial, pela atividade biológica e posteriormente por agentes termodinâmicos, como a temperatura e a pressão. A série contínua de processos sofridos pela matéria orgânica é denominada de maturação térmica e divide-se em estágios de evolução consecutivos (diagénese, catagénese e metagénese) caracterizados por diferentes processos químicos, sendo os seus limites gradacionais. Estes processos atuam no ciclo do carbono e causam progressivas e irreversíveis mudanças na composição da matéria orgânica sedimentar¹.

Os tecidos dos seres vivos são compostos por um conjunto de biomoléculas termodinamicamente instáveis. Quando essas moléculas são secretadas ou excretadas pelos organismos, ou mesmo depois da sua morte, tendem a perder a sua integridade, sendo transformadas em compostos estáveis mais simples (CO_2 , CH_4 , NH_3 , H_2S , H_2O , etc.). Deste modo, as moléculas biológicas sofrem modificações, das quais resultam diversos produtos, sendo que a sua proporção e reatividade determinam o padrão geral da degradação, com os compostos mais metabolizáveis a desaparecer primeiro e a taxas mais rápidas². Durante o processo de maturação térmica da matéria orgânica, ocorrem diferentes tipos de reações químicas, tais como:

- Quebra ou remoção de ligações específicas C-C (molécula de clorofila dá origem a moléculas de porfirina e fitol);
- Redução de ligações C-C insaturados (grupos olefínicos formam alcanos saturados);
- Reações de descarboxilação (perda de CO_2), desmetilação (perda do grupo metilo), desaminação (perda de azoto), desidratação (perda de H_2O) e dessulfurização (perda de S ou H_2S);
- Reações de redistribuição de átomos de H nas moléculas;
- Reações de ciclização e aromatização;
- Reações de isomerização.

A composição química da matéria orgânica presente numa rocha sedimentar muda ao longo do tempo, em resposta ao aumento da temperatura e da pressão. Estas mudanças podem ser quantificadas e estão relacionadas com a qualidade da matéria orgânica. O grau de evolução térmica é consequência de uma série de variáveis que estão maioritariamente associadas ao soterramento, à tectónica e à história térmica da bacia.

Diagénese

A diagénese corresponde ao primeiro estágio da maturação térmica e compreende uma série de processos através dos quais o sistema tende a aproximar-se do equilíbrio em condições de baixo soterramento (centenas de metros), e a baixa temperatura (até 65°C) e pressão, durante o qual o sedimento se torna, normalmente, mais consolidado.¹

O termo diagénese, quando aplicado à matéria orgânica, refere-se ao estágio inicial de alteração por meio do qual os restos orgânicos são alterados e/ou degradados por processos de transformação biológica e química a baixa temperatura. Tal processo ocorre na fase inicial da história do sedimento e estabelece a ligação entre a biosfera e a geosfera¹.

No início da diagénese, a atividade microbiológica é um dos maiores agentes de transformação, sendo mais elevada na interface água-sedimento e a baixa profundidade de soterramento. Biopolímeros, tais como proteínas e hidratos de carbono, são inicialmente

degradados por microrganismos em aminoácidos e açúcares simples, alguns dos quais utilizados como nutrientes pelos microrganismos. O resíduo não utilizado pelos microrganismos recombina-se através de uma série de reações, tais como, descarboxilação, desaminação, polimerização e redução, das quais resultam macromoléculas quimicamente mais definidas denominadas de ácidos fúlvicos, ácidos húmicos ou huminas, dependendo da sua solubilidade em ácidos e bases (FIGURA 2). A diminuição na concentração de ácidos fúlvicos e dos ácidos húmicos (por esta ordem) ocorre como resultado da combinação progressiva de reações durante o decorrer da diagénese. Com o aumento progressivo do soterramento, as ligações heteroatómicas e os grupos funcionais são eliminados, bem como CO_2 , H_2O e alguns componentes pesados (N, S e O), levando à formação gradual do cerogénio. No final da diagénese, a matéria orgânica tende para o equilíbrio e a formação do cerogénio é considerada completa (FIGURA 2). A proporção de cerogénio resultante da diagénese depende da natureza da matéria orgânica original e do ambiente deposicional. O único hidrocarboneto formado durante esta etapa é o metano biogénico, formado pela atividade bacteriana¹.

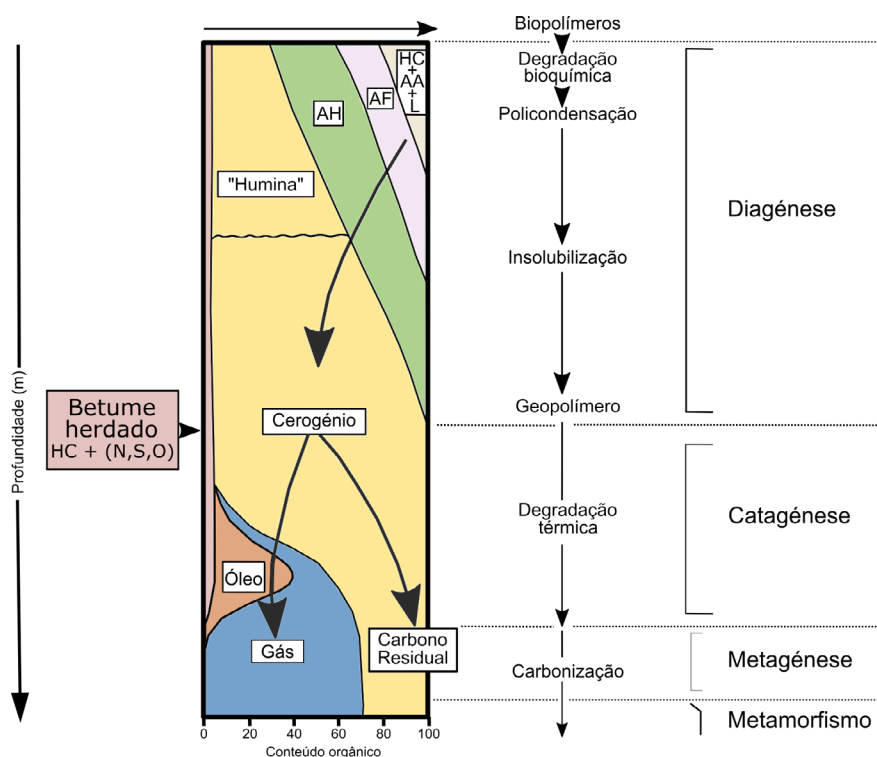


FIGURA 2. Estágios de evolução da matéria orgânica¹.

Catagénese

A catagénese é o estágio da maturação térmica que se segue à diagénese. Nesta fase, a matéria orgânica é sujeita a temperatura (65 a 150°C) e pressão (300 a 1500 bars) cada vez mais elevadas resultantes do aumento da profundidade de soterramento (alguns quilómetros) na subsidência da bacia sedimentar. Como resultado destas modificações, o sistema tende novamente para o desequilíbrio, resultando em novas mudanças na fração orgânica¹.

Durante a catagénese, a matéria orgânica sofre uma série de reações químicas que levam ao craqueamento das moléculas de geopolímeros (compostos de elevada massa molecular) resultando a geração da maioria de hidrocarbonetos (compostos de baixa massa molecular), bem como a produção de um resíduo carbonoso (FIGURA 2). Assim, durante a catagénese, parte do cerogénio é transformado primeiramente em óleo e, posteriormente, em gás ("gás húmido" e condensado). O fim deste estágio da transformação da matéria orgânica é atingido quando desaparecem as cadeias de carbono alifáticas do cerogénio e as ligações C=O^{1,2}.

Metagénese

O estágio final da transformação da matéria orgânica presente em rochas sedimentares é denominado de metagénese e antecede o metamorfismo da fase mineral. Este estágio é apenas atingido a grandes profundidades e a temperaturas superiores a 120°C, permitindo o rearranjo das moléculas aromáticas. Estas moléculas, previamente distribuídas de modo aleatório no cerogénio, passam a formar agrupamentos relativamente complexos. Nesta fase, gera-se gás seco (metano, CH₄) e compostos residuais com elevado conteúdo em carbono, resultantes do craqueamento dos hidrocarbonetos líquidos e do cerogénio remanescente (FIGURA 2). Após a diminuição da geração de metano, as estruturas grafiticas começam a formar-se⁴.

Cerogénio — composição e classificação

Como referido anteriormente, o termo cerogénio é comumente utilizado para descrever a matéria orgânica particulada dispersa em sedimentos e rochas sedimentares. Na ausência de hidrocarbonetos migrados, o cerogénio corresponde a aproximadamente 95% ou mais da matéria orgânica total em rochas sedimentares². O termo cerogénio foi originalmente proposto em 1912, mas foi apenas em 1958 que Forsman e Hunt⁵ apresentaram o cerogénio como a matéria orgânica dispersa em sedimentos antigos insolúvel em solventes orgânicos, em contraste com a matéria orgânica extraível (betume). Posteriormente, várias definições foram apresentadas^{1, 6, 7}, mas apontam todas para o mesmo conceito: o cerogénio é a fração insolúvel da matéria orgânica ou resíduo isolado de uma rocha sedimentar após a dissolução completa da matriz rochosa por tratamento com ácidos (HCl e HF). O cerogénio corresponde a uma mistura complexa e heterogénea cuja composição reflete proporções variáveis de um grande número de materiais biológicos precursores (FIGURA 3). A um baixo grau de maturação térmica, a composição do cerogénio depende assim da natureza da matéria orgânica incorporada no sedimento e da extensão da degradação microbiana. Esta composição, particularmente no que diz respeito ao hidrogénio (cadeias alifáticas) e oxigénio (grupos funcionais), determina o potencial genético do sedimento, ou seja, a quantidade de hidrocarbonetos que podem ser gerados durante o soterramento¹.

Diversas técnicas de microscopia e geoquímicas estão associadas ao estudo do cerogénio permitindo o reconhecimento de diferentes tipos de cerogénio. Recorrendo à composição atómica global dos três principais elementos (C, H e O) e das suas razões elementares (H/C e O/C), é possível definir três tipos principais de cerogénio¹.

Cerogénio tipo I

Apresenta alta razão atômica H/C inicial (1,5 ou mais) e baixa razão O/C inicial (geralmente < 0,1). Este tipo de cerogénio inclui muito material lipídico, particularmente de cadeias alifáticas, apresentando um elevado potencial para a geração de hidrocarbonetos. A elevada proporção de lípidos pode resultar da seletiva acumulação de material algal (FIGURAS 3F) e 3G) ou de matéria orgânica bacteriana (FIGURA 3L)). Existem duas fontes de matéria orgânica que contribuem para este tipo de cerogénio. A principal fonte corresponde à matéria orgânica derivada de algas, particularmente de ambiente lacustre, como algas do género *Botryococcus* (FIGURA 3E) e formas associadas (contêm de 10 a 70% de lípidos) e os seus equivalentes marinhos, como as algas Prasinófitas do género *Tasmanites* (FIGURA 3H). A segunda fonte inclui matéria orgânica rica em lípidos (matéria orgânica amorfa) associada a produtividade primária bacteriana¹.

Cerogénio tipo II

A razão H/C é relativamente alta e a razão O/C é baixa. As cadeias alifáticas apresentam um comprimento moderado e anéis nafténicos. O conteúdo em núcleos poliaromáticos e em grupos heteroatómicos é mais importante do que no cerogénio tipo I, mas menos do que no tipo III. O cerogénio tipo II está relacionado com matéria orgânica enriquecida em lípidos através da biodegradação severa da matéria orgânica durante a deposição (FIGURA 3J) e 3K)), com matéria orgânica marinha, depositada em ambiente redutor, com teor de enxofre médio a alto, bem como com grãos de pólen (FIGURA 3C)), esporos (FIGURA 3D)) e cutículas de vegetais superiores (FIGURA 3B)). A presença de iões livres no ambiente deposicional marinho empobrece a matéria orgânica em hidrogénio, devido à combinação deste com iões livres, dando origem a sulfatos, nitratos e outros compostos. Este tipo de cerogénio apresenta elevado potencial para a geração de hidrocarbonetos e é particularmente frequente em rochas geradoras de petróleo¹.

Cerogénio tipo III

Apresenta baixa razão H/C (usualmente menor que 1), sendo a razão O/C (0,2 - 0,3) comparativamente maior do que nos outros dois tipos de cerogénio. Este cerogénio compreende uma proporção importante de grupos funcionais poliaromáticos e oxigenados condensados, sendo os grupos alifáticos um constituinte menor. A matéria orgânica precursora deriva principalmente de plantas terrestres superiores, compostas essencialmente por celulose e lignina, que são extremamente deficitárias em hidrogénio (FIGURA 3A)). O cerogénio tipo III apresenta moderado potencial para a geração de petróleo, no entanto pode gerar quantidades significativas de gás a elevada profundidade¹.

Cerogénio tipo IV

Além dos tipos de cerogénio mencionados, existe um cerogénio secundário, constituído quase exclusivamente por componentes aromáticos. Este cerogénio pode ser produzido por carbonização pré-deposicional (combustão ou pirólise natural e oxidação) ou por carbonização durante a deposição (maioritariamente oxidação). O cerogénio tipo IV não apresenta potencial para a geração de hidrocarbonetos³.

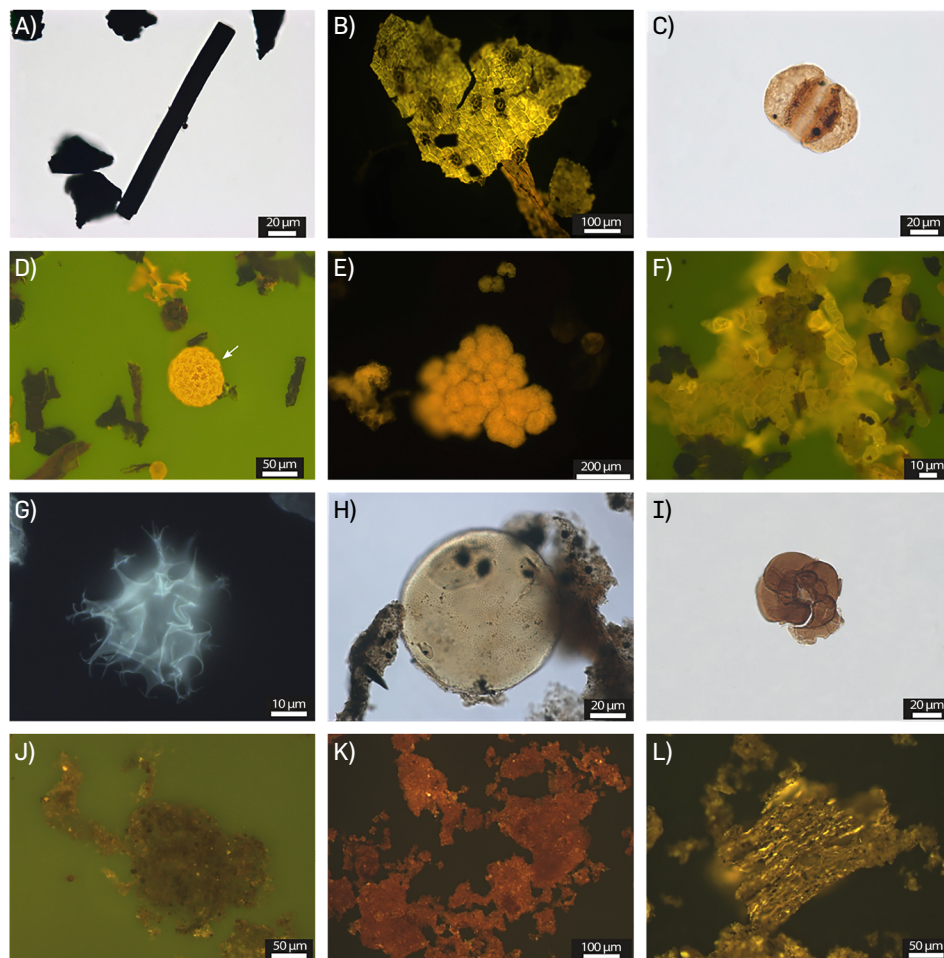


FIGURA 3. Fotomicrografias de matéria orgânica particulada isolada em lâmina de palinofácies. A) Fitoclasto opaco (matéria orgânica de vegetais superiores). B) Cutícula. C) Pólen Bissacado. D) Esporo (seta). E) *Botryococcus* sp. (alga de água doce). F) Alga de água doce (*Coleochaete-like*). G) Dinocisto (alga marinha). H) Alga Prasinófito, gênero *Tasmanites* (alga marinha). I) Palinoforaminífero. J) Matéria orgânica amorfa derivada de microplâncton marinho. K) Matéria orgânica amorfa bacteriana. L) Tapete microbial (matéria orgânica amorfa bacteriana).

Aplicações

O conhecimento da origem e tipo de matéria orgânica sedimentar presente no registro geológico é de extrema importância uma vez que: (i) reflete o ambiente deposicional no qual o sedimento foi depositado (condições de salinidade, oxigenação, profundidade da coluna de água, distância à descarga fluvial, estado trófico, etc.); (ii) determina a quantidade e tipo de hidrocarbonetos que podem ser gerados por esse sedimento durante o soterramento; (iii) indica o estado de maturação térmica; (iv) permite a separação do carbono orgânico marinho e não marinho, ou autóctone e alóctone, o que é vital para uma modelação robusta do ciclo do carbono; (v) determina a reatividade bioquímica da matéria orgânica (muito importante para todos os processos iniciais da diagênese mediados por bactérias); (vi) influencia, e depende, das condições redox do sedimento e da coluna de água sobrejacente; e, (vii) determina a qualidade do alimento dos organismos decompositores².

Para a caracterização da matéria orgânica é essencial a integração de dados geoquímicos e petrográficos. As análises geoquímicas incluem a determinação do teor em carbono orgânico total, análise elementar (C, H, O), pirólise Rock-Eval, análise de biomarcadores moleculares, isótopos estáveis, entre outras. Variadas técnicas petrográficas são utiliza-

das, nomeadamente petrologia orgânica (em rocha total e concentrados de cerogénio), palinofácies, microscopia eletrónica de varrimento, microscopia confocal a laser, entre outras. Os métodos utilizados dependem da idade da matéria orgânica (ou do sedimento), a experiência do analista e o propósito do estudo. Os principais objetivos da investigação da matéria orgânica sedimentar são: (i) reconstrução dos paleoambientes deposicionais; (ii) determinação, descrição e previsão do potencial de geração de hidrocarbonetos; (iii) avaliação da maturação térmica; (iv) datação relativa e correlação dos sedimentos; (iv) análise dos fluxos de carbono (recentes e no passado) e, conseqüentemente, do ciclo global do carbono (e outros ciclos elementares e de nutrientes); (v) variabilidade da modelação da composição da atmosfera ao longo do tempo (CO_2 , O_2); (vi) estudo de processos iniciais da diagénese; (vii) análise do funcionamento dos ecossistemas (determinação do balanço global do carbono: produção, consumo pelágico e bentónico, transferências, soterramento); (viii) determinação dos impactos antropogénicos nos fluxos de carbono (poluição orgânica, eutrofização, resíduos da exploração do carvão, fluxos de charcoal oriundos da desflorestação e queima de combustíveis fósseis, alterações no uso da terra e na agricultura, entre outros); e, (ix) estudo dos recursos tróficos bentónicos (dinâmica da cadeia alimentar detritica)².

Historicamente, o estudo da matéria orgânica tem estado ligado maioritariamente ao estudo do carvão e das rochas-mãe do petróleo com o intuito de potenciar o uso económico destes materiais carbonosos, nomeadamente para a produção de energia eléctrica, indústria e exploração de combustíveis fósseis. Com a alteração do paradigma ambiental a nível mundial e das novas metas de descarbonização estabelecidas pela União Europeia, os especialistas têm-se focado nas aplicações ambientais do estudo da matéria orgânica. Duas das aplicações atualmente mais em voga incluem o estudo do registo orgânico de Eventos Oceânicos Anóxicos e a investigação do registo de incêndios florestais.

Eventos Oceânicos Anóxicos referem-se a períodos da história da Terra marcados por profundas alterações climáticas, paleoambientais e paleoceanográficas à escala global, representando grandes distúrbios no ciclo global do carbono⁹. O estudo do registo orgânico destes eventos tem sido essencial para compreender os contextos paleoambientais, os mecanismos de controlo e as condições que levaram à ocorrência destes eventos extremos^{9,10,11,12,13}. Estes estudos são fundamentais para aumentar o conhecimento acerca das alterações climáticas atuais, uma vez que focam na interação entre a biosfera e a geosfera, tendo um carácter multidisciplinar, olhando para o passado para tentar compreender o futuro.

Os incêndios têm sido parte integrante do sistema Terra ao longo do tempo geológico, desempenhando um papel importante em diferentes ambientes terrestres. Quando ocorre a combustão incompleta de material orgânico são produzidos resíduos sólidos carbonizados, comumente denominados de *charcoal* ou carbono pirogénico¹⁴. Estas partículas são armazenadas em ambientes terrestres e aquáticos, podendo ser preservadas por séculos, milénios e até milhões de anos. O estudo de partículas de *charcoal* (fóssil e recente) pode fornecer várias informações, tais como: (i) as condições paleoatmosféricas no registo geológico; (ii) a identificação de plantas antigas; (iii) a evolução dos ecossistemas terrestres; (iv) as variações no ciclo do carbono; (v) o efeito das mudanças climáticas; (vi) as condições físicas, químicas e biológicas do solo; e, (vii) a temperatura do incêndio; etc.¹⁵.

REFERÊNCIAS

- ¹ TISSOT, B. P. & WELTE, D. H., *Petroleum Formation and Occurrence*, Springer-Verlag, Berlin, 699 pp. 1984.
- ² TYSON, R. V., *Sedimentary Organic Matter, Organic facies and palynofacies*, Chapman and Hall, London, 615 pp. 1995.
- ³ MENDONÇA, F. et al., *Paleontologia*, Interciência, Rio de Janeiro, p 379–413. 2010.
- ⁴ HUNT, J. M., *Petroleum geochemistry and geology*, W. H. Freeman and Company, New York, 743 pp, 1995.
- ⁵ FORSMAN, J. P. & HUNT, J. M., *Insoluble organic matter (kerogen) in sedimentary rocks*, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 15, 170–182. 1958.
- ⁶ DURAND, B., *Kerogen – Insoluble organic matter from sedimentary rocks*, Editions Technip, Paris, p 13–34, 1980.
- ⁷ VANDENBROUCKE, M. & LARGEAU, C., *Kerogen origin, evolution and structure*, *Organic Geochemistry*, 38, 719–833. 2007.
- ⁸ JENKYN, H. C., *Geochemistry of oceanic anoxic events*, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 11, Q03004. 2010.
- ⁹ FONSECA, C. et al., *Organic facies variability during the Toarcian Oceanic Anoxic Event record of the Grands Causses and Quercy basins (southern France)*, *International Journal of Coal Geology*, 190, 218–235. 2018.
- ¹⁰ FONSECA, C. et al., *Organic matter deposition and paleoenvironmental implications across the Cenomanian-Turonian boundary of the Subalpine Basin (SE France): Local and global controls*, *International Journal of Coal Geology*, 218, 103364. 2020.
- ¹¹ FONSECA, C. et al., *Organic facies variability and paleoenvironmental changes on the Moroccan Atlantic coast across the Cenomanian–Turonian Oceanic Anoxic Event (OAE2)*, *International Journal of Coal Geology*, 230, 103587. 2020.
- ¹² FONSECA, C. et al., *Boosted microbial productivity during the Toarcian Oceanic Anoxic Event in the Paris Basin, France: new evidence from organic geochemistry and petrographic analysis*, *Geological Society, London, Special Publications*, 514, 309–334. 2021.
- ¹³ RODRIGUES, B. et al., *Sedimentary organic matter and early Toarcian environmental changes in the Lusitanian Basin (Portugal)*, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 554, 109781. 2020.
- ¹⁴ JONES, M. W. et al., *Global fire emissions buffered by the production of pyrogenic carbon*, *Nature Geosciences*, 12, 742–747. 2019.
- ¹⁵ SCOTT, A. C., *Charcoal recognition, taphonomy and uses in palaeoenvironmental analysis*, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 291, 11–39. 2010.