

1 2 9 0



UNIVERSIDADE D
COIMBRA

Pedro Fonseca Brusco

PALEOMAGNETISMO E MINERALOGIA
MAGNÉTICA DAS ESTALAGMITES DAS
GRUTAS DE MIRA D'AIRE, LEIRIA

Dissertação no âmbito do mestrado em Geociências orientada pelo
Professor Doutor Eric Claude Font e apresentada ao
Departamento de Ciências da Terra, Faculdade de Ciências e
Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Setembro de 2023

Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra,
Departamento de Ciências da Terra

**PALEOMAGNETISMO E MINERALOGIA
MAGNÉTICA DAS ESTALAGMITES DAS GRUTA
DE MIRA D'AIRE, LEIRIA**

Pedro Fonseca Brusco

Dissertação no âmbito do mestrado em Geociências orientada pelo
Professor Doutor Eric Claude Font e apresentada ao
Departamento de Ciências da Terra, Faculdade de Ciências e
Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Setembro de 2023



**UNIVERSIDADE D
COIMBRA**

Agradecimentos

Terminando esta etapa, que foi uma das mais desafiantes a nível académico e pessoal quero mencionar as pessoas que me acompanharam neste percurso e agradecer-lhes pelo apoio que me deram.

Quero começar por agradecer ao meu orientador, o professor Eric Claude Font, por todas as explicações que me deu sobre o magnetismo de rochas e sobre o uso dos espeleotemas para estudos paleomagnéticos. Agradeço toda a ajuda que me deu e agradeço a confiança e paciência que depositou em mim. Agradeço todos os materiais que me disponibilizou, as medições realizadas no laboratório de Burgos, a ajuda a interpretar os dados de paleomagnetismo. Pela saída de campo à Gruta de Mira d'Aire. Pela permissão de usar o Laboratório de Paleomagnetismo da Universidade de Coimbra. Quero agradecer principalmente por me ter incluído no projeto de investigação SAMEPA por e me ter dado a conhecer esta área tão interessante do magnetismo.

Quero agradecer ao Departamento de Ciências da Terra da Universidade de Coimbra pelos meios disponibilizados para realizar este trabalho e por me permitir usar o Laboratório de Paleomagnetismo.

Agradeço ao Sr. Carlos Alberto Jorge, presidente do conselho de administração das Grutas de Mira d'Aire por ter disponibilizado as amostras de estalagmites e o acesso às grutas.

À professora e espeleóloga Ana Sofia Reboleira por ter facilitado o contacto com o Sr. Carlos Alberto Jorge e pela ajuda prestada na visita das galerias e no trabalho de campo.

À minha madrinha Mónica Relvas um obrigado especial, por me lembrar constantemente que tinha uma tese por fazer. Companheira nas alturas de maior stress. Sempre presente para me ouvir e aconselhar. Acima de tudo uma grande amiga com a qual partilhei estes anos em Coimbra e que tornaram a minha experiência académica muito mais enriquecedora.

À minha amiga Andreia Nunes que partilha esta jornada comigo desde o meu primeiro ano de licenciatura. Tive muita sorte de poder partilhar o meu percurso académico contigo.

Aos meus colegas de laboratório Ana Raquel Brás e Rui Melo agradeço por me acompanharem também ao longo deste percurso no laboratório de paleomagnetismo, por me ajudarem a recolher amostras na saída de campo a Mira d'Aire e também por esclarecerem dúvidas que me fossem surgindo.

Ao Rafael Dinis por estar sempre pronto para me explicar alguma coisa e por ajudar a resolver os meus problemas com o magnetómetro do laboratório.

À Rita Costa, João Peixoto e Diogo Vítor por estarmos juntos ao longo deste percurso académico. Embora em determinada altura cada um tenha seguido o seu caminho sempre me hei de lembrar de vocês. São muitas as memórias que partilhamos juntos. Agradeço por ter crescido convosco.

Aos meus familiares, à minha irmã e os meus pais. Agradeço do fundo do coração por me incentivarem e por me ajudarem a tornar isto possível. Principalmente à minha mãe, a minha melhor amiga em todas as ocasiões e a pessoa mais importante. Esta tese também é para ti.

Resumo

Os espeleotemas são considerados como arquivos ideais para registrar as variações do campo magnético terrestre, pois as partículas magnéticas depositam-se de acordo com a direção do campo magnético e são rapidamente encapsuladas na matriz calcítica, não sendo afetadas por processos pós-deposicionais. Para esta dissertação foram investigadas duas estalagmites: uma estalagmite da Gruta de Mira d’Aire (GMA-II) e outra estalagmite de uma gruta adjacente que faz parte do mesmo sistema cársico (GN-III). As unidades cársicas de Mira d’Aire estão entre as mais importantes de Portugal e este é o primeiro estudo magnético dos espeleotemas desta gruta. Pretende-se saber se as estalagmites estudadas são boas candidatas para estudos paleomagnéticos, saber a origem dos minerais magnéticos, o mecanismo de aquisição da magnetização e verificar se há relação entre a mineralogia magnética e parâmetros climáticos. Fez-se também um processo de amostragem de solos e rocha-mãe no local de amostragem. Foram analisados dados paleomagnéticos obtidos no âmbito do projeto FCT “SAMEPA” através da análise das componentes principais de modo a definir a direção da magnetização remanescente. Foram feitas medições das propriedades magnéticas através da aquisição e tratamento de curvas de magnetização remanescente isotérmica (MRI), e de curvas de magnetização remanescente anisterética (MRA). Fez-se a aquisição da curva de magnetização remanescente isotérmica, usando o software MaxUnmix para a diferenciação das componentes magnéticas. GMA-II registou uma magnetização estável, de origem primária, enquanto na GN-III a magnetização é instável e as direções magnéticas são aleatórias. Os dados de mineralogia magnética da estalagmite GMA-II indicam a magnetite pedogénica, proveniente dos solos que cobrem a gruta, como principal portador da magnetização. Na mesma estalagmite foi identificada uma variação da polaridade do campo magnético terrestre, observando-se inclinações negativas num dos níveis que corresponde provavelmente a uma excursão geomagnética. O padrão da variação da composição isotópica da estalagmite GMA-II é indicativo de variações climáticas de tipo glacial/interglacial, mas não se verificou uma correlação entre propriedades magnéticas e composição isotópica tal como sugerido por estudos anteriores. O fato da estalagmite GN-III não ter fornecido dados paleomagnéticos de qualidade pode ser explicado pela baixa concentração de minerais magnéticos, demonstrada pelos valores mais baixos da MRI, ou pela oxidação ou recristalização de novos minerais magnéticos durante processos de dissolução da calcite após a sua formação.

Palavras-chave: Espeleotemas, Paleomagnetismo, Magnetismo de Rochas, Gruta de Mira d’Aire, Paleoclimatologia.

Abstract

Speleothems are considered ideal archives for recording variations in the Earth's magnetic field, as the magnetic particles are deposited according to the direction of the magnetic field and are quickly encapsulated in the calcite matrix, unaffected by post-depositional processes. For this dissertation, two stalagmites were investigated: a stalagmite from the Mira d' Aire Cave (GMA-II) and another stalagmite from an adjacent cave that is part of the same karst system (GN-III). The Mira d' Aire karst units are among the most important in Portugal and this is the first magnetic study of the speleothems in this cave. The aim is to find out if the stalagmites studied are good candidates for paleomagnetic studies, to find out the origin of the magnetic minerals, the mechanism for acquiring magnetization and to see if there is a relationship between magnetic mineralogy and climatic parameters. Soil and bedrock sampling was also carried out at the sampling site. Paleomagnetic data obtained under the FCT "SAMEPA" project was analyzed using principal component analysis to define the direction of the remanent magnetization. Magnetic properties were measured by acquiring and processing isothermal remanent magnetization (IRM) curves and anisotropic remanent magnetization (ARM) curves. The isothermal remanent magnetization curve was acquired using MaxUnmix software to differentiate the magnetic components. GMA-II recorded stable magnetization of primary origin, while in GN-III the magnetization is unstable, and the magnetic directions are random. The magnetic mineralogy data from the GMA-II stalagmite indicates pedogenic magnetite, from the soils covering the cave, as the main carrier of the magnetization. In the same stalagmite, a variation in the polarity of the earth's magnetic field was identified, with negative inclinations observed in one of the levels, which probably corresponds to a geomagnetic excursion. The pattern of variation in the isotopic composition of the GMA-II stalagmite is indicative of glacial/interglacial climatic variations, but there was no correlation between magnetic properties and isotopic composition as suggested by previous studies. The fact that the GN-III stalagmite did not provide useful paleomagnetic data can be explained by the low concentration of magnetic minerals, demonstrated by the lower MRI values, or by the oxidation or recrystallisation of new magnetic minerals during calcite dissolution processes after its formation.

Keywords: Speleothems, Paleomagnetism, Rock Magnetism, Mira d'Aire Cave, Paleoclimatology.

Índice

Agradecimentos	IV
Resumo	VI
Abstract	VII
I. Introdução	16
I.I - Estado da arte	16
I.I.I Registos paleomagnéticos	19
I.I.II Correlação entre parâmetros magnéticos e climáticos.....	22
I.II Objetivos	25
II - Enquadramento geológico	26
II.I – Maciço Calcário Estremenho (MCE)	27
III – Princípios teóricos do magnetismo	31
III.I – Geomagnetismo	31
III.I.I – O campo magnético terrestre	32
III.I.II – Modelo do dipolo geocêntrico axial	34
III.I.III - Variações no Campo Magnético Terrestre.....	34
III.II – Propriedades magnéticas das rochas	35
III.II.I – Comportamentos magnéticos.....	35
III.II.II – Minerais ferromagnéticos	38
III.II.III – Domínios magnéticos	39
III.II.IV – Curvas de Histerese	42
III.II.V – Relaxação magnética	44
III.II.VI – Magnetismo natural remanescente (MRN)	44
III.II.VII – Magnetização remanescente química (MRQ).....	47
III.II.VIII – Magnetização remanescente detrítica (MRD).....	47
III.II.IX – Magnetismo remanescente viscoso (MRV).....	48
III.II.X – Magnetismo Remanescente Isotérmico (MRI).....	49
IV – Materiais, procedimento e amostragem	52
V – Resultados	57
V.I – Dados paleomagnéticos	57
V.II – Mineralogia magnética	61
V.II.I – Curvas de magnetização remanescente Isotérmica (MRI)	61
V.II.II – Curvas de magnetização remanescente Anisterética (MRA).....	65
V.III – Dados isotópicos	69
VI - Discussão de resultados	72

VII - Conclusões.....	79
Referências.....	81

Índice de figuras

- Figura 1** - Processos químicos que levam à formação de espeleotemas. A pressão parcial de CO₂ (PCO₂) surge no solo devido à decomposição da matéria orgânica no ponto A. A água dissolve os carbonatos, aumentando a concentração de cálcio na solução e segue o caminho para a saturação no ponto B. No ponto C atinge-se a saturação, à medida que o CO₂ é reabastecido para manter PCO₂ constante, levando à precipitação (Retirado de Fairchild, I. J., & Baker, A., 2012).....16
- Figura 2** - Modelo concetual dos processos que afetam o magnetismo de espeleotemas (Lasca & Feinberg, 2011).....18
- Figura 3** - Projeções estereográficas, projeções ortogonais e magnetizações remanescentes durante um campo alternado (AF) na estalagmite SP11 do Algarve (Retirado de Fonte et al., 2014).....20
- Figura 4** - Esquerda: estalagmite estudada e localização das amostras; (d,e): valores de declinação e inclinação em comparação com os valores de MRN (a cinzento); f: coluna magnetoestratigráfica com a zona normal (preto), reversa (branco) e ambígua (cinzento). (Retirado de Osete et al. 2012).....21
- Figura 5** - Propriedades magnéticas e cronologia da excursão de Laschamp num espécime de espeleotema da Gruta de Crevice, Missouri (USA). A: inclinação. B: declinação. C: paleointensidade relativa (MRN/MRA). D: Tamanho do grão magnético. E: Latitude do polo geomagnético virtual (VGP). F: Modelo idade-profundidade baseado em datas obtidas por ²³⁰TH. G: Cronologia Incremental ao longo da excursão de Laschamp associado às datas isotópicas. F: Taxa de crescimento do espeleotema (Retirado de Lasca et al. 2016).....22
- Figura 6** - Variação da magnetite e dos isótopos estáveis ao longo de um espeleotema da América do Norte e valores de CO₂ dos testemunhos de gelo da Antártida e de Vostok (Retirado de Bourne et al. 2015).....23
- Figura 7** - Séries temporais multi proxy para duas estalagmites de Israel que mostram como variam a magnetite e os isótopos estáveis (Retirado de Burstyn et al. 2021)...24
- Figura 8** - Carta geológica simplificada do MCE com as principais unidades morfoestruturais e a localização das grutas; geologia adaptada da Carta Geológica de Portugal à escala 1/50000 (Adaptado de Carvalho, J., 2013).....29
- Figura 9** - Gruta Nova do Santuário, com destaque para a existência de bastantes formações espeleológicas (estalagmites e estalactites). (Foto cedida pelo meu orientador de dissertação).....30
- Figura 10** - Fotografia de campo dos espeleotemas da Gruta de Mira d’Aire.....30
- Figura 11** - Modelo do dipolo geocêntrico inclinado, que descreve o campo geomagnético. (Retirado de Butler, 1992).....33
- Figura 12** - Componentes do campo geomagnético (Adaptado de Butler, 1992). H – Campo magnético; D – declinação; I – inclinação; Hh – componente horizontal; Hv – componente vertical.....33
- Figura 13** - Modelo de dipolo geocêntrico axial (Adaptado de Butler, 1992). M – Dipolo

magnético colocado no centro da Terra e alinhado com o eixo de rotação; λ - Latitude geográfica; r_e – Raio médio da Terra; H – Campo magnético; I – Inclinação; N – Pólo Norte Geográfico.....34

Figura 14 - Posição do polo norte magnético nos últimos 2000 anos (Butler, 1992)..35

Figura 15 – Representação de diferentes tipos de comportamentos magnéticos. a) diamagnetismo; b) paramagnetismo; c) ferromagnetismo, curva de histerese de um grão SD (de domínio simples) com indicação de cada parâmetro de histerese: M_s é a magnetização de saturação, M_{sr} é a magnetização remanescente de saturação, H_c é a coercividade e H_{cr} é a coercividade remanescente. (modificado por Butler, 1992 e Lowrie, 1997).....36

Figura 16 - Gráfico da magnetização de saturação normalizada versus temperatura para a magnetite e para a hematite. (Butler, 1992).....38

Figura 17 - Diagrama TiO_2 - FeO - Fe_2O_3 com as composições de minerais ferromagnéticos importantes (adaptado de Butler, 1992).....39

Figura 18 - Domínios magnéticos em partículas SD e MD a) Esfera de material ferromagnético uniformemente uniformizada; b) Esfera de material ferromagnético subdividido em vários domínios; c) rotação do momento magnético dentro da parede de domínio. (Butler, 1992).....40

Figura 19 - Influência do tamanho e da forma das partículas de magnetite na sua classificação como partículas monodomínio, multidomínio ou superparamagnéticas. São apresentados os valores teóricos para o parâmetro d_0 em partículas de magnetite paralelepípedicas e cúbicas. Partículas de magnetite cúbicas devem ter diâmetro $d < 0.1 \mu m$ para ser SD, mas partículas paralelepípedicas podem ter até $1 \mu m$ de comprimento. (Butler, 1992).....41

Figura 20 - Distribuição da carga magnética em grãos uniformemente magnetizados (a e b). (Figura adaptada de Butler, 1992).....42

Figura 21 - Curva de histerese típica de uma partícula monodomínio e orientação das partículas magnéticas ao longo da curva de histerese. (Retirado de Butler, 1992).....43

Figura 22 - Diagrama que representa os tempos de relaxação para partículas monodomínio estáveis e para partículas superparamagnéticas. (Adaptado de Butler, 1992).....44

Figura 23 - a) Relação entre a inclinação do MRD e a inclinação de um campo magnético aplicado num sedimento redepositado; b) Representação de grãos ferromagnéticos alongados que tendem a rodar ao serem depositados, resultando numa menor inclinação do MRD. (Butler, 1992).....48

Figura 24 - Tratamento CLG da curva de aquisição MRI, representado através de uma escala linear (LAP), como gradiente (GAP) e numa escala probabilística (SAP). Obtenção dos parâmetros de DP e B1/2 (Kruiver et al., 2001).....50

Figura 25 - Estalagmite a ser orientada in situ e retirada da Gruta Nova do Santuário pelo professor doutor Eric Font.....52

Figura 26 - Fotos das duas estalagmites cortadas: a) à esquerda a estalagmite GMA-II da Gruta de Mira d'Aire; b) à direita a estalagmite GN-III da Gruta Nova do Santuário.53

Figura 27 - Amostragem de rocha mãe e solos que cobriam as Grutas de Mira d'Aire em 39° 32' 25"N, 8° 42' 09"W.....	54
Figura 28 - Materiais utilizados no procedimento laboratorial: a) Desmagnetizador MolSpin; b) magnetizador de impulso IM-10-30 (ASC Scientific); c) magnetômetro "spinner" JR-6-A (AGICO).....	56
Figura 29 - Resultados da desmagnetização de amostras representativas da estalagmite GMA – II. Projeções estereográficas, projeções ortogonais e queda de intensidade durante desmagnetizações de campo alternadas (AF) das amostras GMA-II.11, GMA-II.25 e GMA-II.47.....	58
Figura 30 - curvas de SM, NRM, MRA, declinação e inclinação para a estalagmite GMA-II.....	59
Figura 31 - Resultados da desmagnetização de amostras representativas da estalagmite GMA-III. Projeções estereográficas, projeções ortogonais e queda de intensidade durante desmagnetizações de campo alternadas (AF) das amostras GMA-III.1, GMA-III.5 e GMA-III.8.....	60
Figura 32 - Curvas de aquisição de magnetização remanescente isotérmica (MRI) da estalagmite GMA-II após tratamento dos dados com MAXUnmix. Do topo para baixo encontram-se representadas duas curvas de MRI de dois espécimes de estalagmite representativos (GMA-II. 17 e GMA-II.33), curvas de MRI para duas amostras de rocha mãe (MA-2 e MA-4) e curvas de MRI para duas amostras de solos (SMA-1 e SMA-3). Para cada amostra tem também o valor de B1/2 e o valor do parâmetro de dispersão DP.....	63
Figura 33 - Curvas de aquisição de magnetização remanescente isotérmica (MRI) de quatro amostras representativas da estalagmite GN-III após tratamento dos dados com MAXUnmix: GN-III.1, GN-III.8, GN-III.12 e GN-III.39. Para cada amostra tem também o valor de B1/2 e o valor do parâmetro de dispersão DP.....	64
Figura 34 - Curvas de desmagnetização MRA de três amostras representativas, uma amostra de estalagmite (GMA-II.6), uma amostra de solo (SMA-1) e uma amostra de rocha mãe (MA-4). Para cada curva determinou-se o componente MDF ("mean destructive field"). As figuras à direita são um zoom do ponto de interseção que permite calcular o valor de MDF.....	65
Figura 35 - curvas das concentrações isotópicas dos isótopos estáveis $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$..	71
Figura 36 - Marcas da dissolução da calcite numa seção da estalagmite GN-III.....	74
Figura 37 - Projeção dos pontos das duas estalagmites num gráfico de SIRM vs Log B1/2.....	75
Figura 38 - Propriedades magnéticas das amostras de estalagmite GMA-II, solos e carbonatos plotadas no diagrama de Egli (2004).....	76
Figura 39 - Gráficos de correlação: a) entre a suscetibilidade magnética χ e $\delta^{13}\text{C}$ e b) entre χ e $\delta^{18}\text{O}$	78

Índice de tabelas

Tabela 1 - Propriedades magnéticas para cada amostra da estalagmite GMA-II. DEC(°): declinação magnética; INC(°): inclinação magnética; MAD(°): desvio máximo angular, MRN: magnetização remanescente natural, MRA: magnetização remanescente anisterética, e χ : suscetibilidade. que correspondem a declinação e inclinação magnética, MAD que é o desvio máximo angular.....	66
Tabela 2 - Resumo dos parâmetros que caracterizam os componentes magnéticos das amostras da estalagmite GMA-II e identificados após o “unmixing” das curvas de MRI: SIRM (mA/m), log B1/2, DP e contribuição de cada componente (%).....	67
Tabela 3 - Resumo dos parâmetros que caracterizam os componentes magnéticos das amostras de solo e identificados após o “unmixing” das curvas de MRI: SIRM (mA/m), log B1/2, DP e contribuição de cada componente (%).....	67
Tabela 4 - Resumo dos parâmetros que caracterizam os componentes magnéticos das amostras de rocha mãe identificados após o “unmixing” das curvas de MRI: SIRM (mA/m), log B1/2, DP e contribuição de cada componente (%).....	68
Tabela 5 - Resumo dos parâmetros que caracterizam os componentes magnéticos das amostras da estalagmite GN-III e identificados após o “unmixing” das curvas de MRI: SIRM (mA/m), log B1/2, DP e contribuição de cada componente (%).....	68
Tabela 6 - Concentração isotópica de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ para as amostras da estalagmite GMA-II.....	70
Tabela 7 - Cálculo dos parâmetros necessários para projetar os pontos das amostras no diagrama de Egli.....	77

Siglas e acrónimos

AF	Campo alternado
ChRM	Magnetização Remanescente Característica
CMT	Campo Magnético Terrestre
DP	Parâmetro de dispersão
GAP	Curva de aquisição de gradiente
GMA	Gruta de Mira d’Aire
GN	Gruta Nova do Santuário
LAP	Curva de aquisição linear
MAD	Desvio Máximo Angular
MCE	Maciço Calcário Estremenho
MD	Multidomínio
MDF	Mean Destructive Field
MRA	Magnetização Remanescente Anisterética
MRD	Magnetização Remanescente Detrítica
MRI	Magnetização Remanescente Isotérmica
MRN	Magnetização Remanescente Natural
MRQ	Magnetização Remanescente Química

MRT	Magnetização Remanescente Térmica
MRV	Magnetização Remanescente Viscosa
PCA	Análise de Componentes Principais
PNSAC	Parque Natural da Serra de Aire e Candeeiros
PSD	Pseudo Monodomínio
SAMEPA	Speleothems as magnetic, environmental and paleo-fire archives
SAP	Curva de aquisição padronizada
SARM	Saturação da Magnetização Remanescente Anisterética
SD	Monodomínio
SIRM	Saturação de Magnetização Remanescente Isotérmica

I. Introdução

Nesta dissertação é apresentado o estudo magnético de dois espeleotemas. São estudadas a estalagmite GMA-II da Gruta de Mira d'Aire e a estalagmite GN-III, uma estalagmite retirada de uma gruta adjacente à Gruta de Mira d'Aire, Gruta Nova do Santuário. Este trabalho foi realizado no âmbito de um projeto de investigação financiado pela Fundação de Ciência e Tecnologia (FCT) de Portugal (Projeto SAMEPA, Speleothems as magnetic, environmental and paleo-fire archives; ref. PTDC/CTA-GEO/0125/2021), coordenado pelo meu supervisor Professor Eric Font, e no qual fiz parte da equipa de investigação.

I.I - Estado da arte

Os espeleotemas calcínicos são depósitos secundários formados pela precipitação química de carbonato de cálcio (CaCO_3) nas grutas. A água infiltra-se através do solo e do substrato rochoso rico em dióxido de carbono (CO_2) derivado de matéria orgânica em decomposição. Ao reagirem forma-se ácido carbónico (H_2CO_3), um ácido fraco que progressivamente dissolve certa quantidade dos minerais que compõem as rochas carbonatadas (CaCO_3). Esta reação produz iões cálcio (Ca^{2+}) e bicarbonato (HCO_3^-) e a água que escorre pelas paredes, superfícies e fissuras da gruta é, na verdade, uma solução de bicarbonato de cálcio. Quando chega à gruta, a solução aquosa liberta CO_2 , na tentativa de equilibrar com a pressão parcial de CO_2 (P_{CO_2}) da atmosfera da gruta, resultando na formação de espeleotemas por precipitação de CaCO_3 (figura 1).

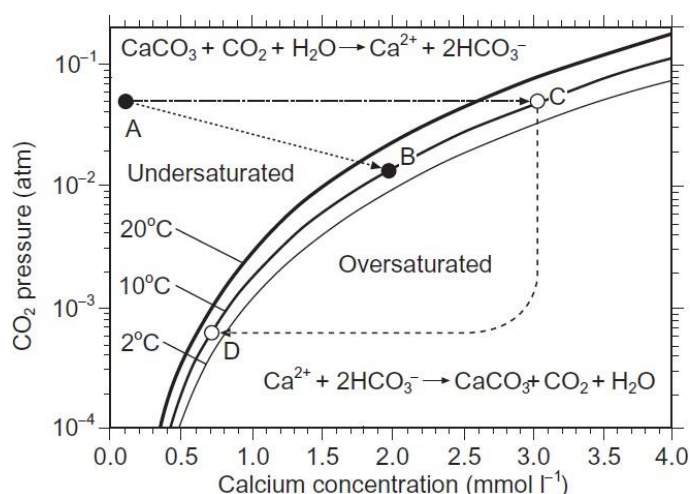


Figura 1 - Processos químicos que levam à formação de espeleotemas. A pressão parcial de CO_2 (P_{CO_2}) surge no solo devido à decomposição da matéria orgânica no ponto A. A água dissolve os carbonatos, aumentando a concentração de cálcio na solução e segue o caminho para a saturação no ponto B. No ponto C atinge-se a saturação, à medida que o CO_2 é reabastecido para manter P_{CO_2} constante, levando à precipitação (Retirado de Fairchild, I. J., & Baker, A., 2012).

Os espeleotemas têm vindo a ser explorados como «arquivos do campo magnético terrestre» porque durante a deposição da magnetite pedogénica dentro das camadas de calcite dos espeleotemas (Figura 2), essas partículas magnéticas alinham-se com o campo magnético e são rapidamente encapsuladas pela precipitação de calcite que ocorre rapidamente após a sua deposição, levando a um registo eficaz e contínuo do campo magnético terrestre (Lascu & Feinberg, 2011). Os minerais magnéticos existem em concentração suficiente para serem capazes de serem medidos através de técnicas magnéticas de laboratório. Então, ao longo desta dissertação é explorado um dos aspetos mais importantes do magnetismo, que é o facto de que o campo geomagnético pode ser registado na altura de formação da rocha e retido ao longo do tempo geológico. O Paleomagnetismo de Espeleotemas também se tornou num tema com maior interesse para investigação na comunidade científica pelo facto de se ter descoberto que as estalagmites podem fazer um registo paleomagnético ainda melhor que outros tipos de rochas (Lascu & Feinberg, 2011), que eram geralmente usadas para estes estudos, como o caso de rochas vulcânicas ou rochas sedimentares. Para além de poderem ser datadas com muita precisão por métodos U-Th, no interior das grutas, as estalagmites estão salvaguardadas dos processos de diagénese, o que faz com que sejam mais promissoras para os registos paleomagnéticos. Uma das grandes vantagens das estalagmites em relação a outras rochas sedimentares é a inexistência de bioturbações que podem deformar, com maior ou menor intensidade, o substrato não consolidado e modificar a orientação dos minerais (Lascu & Feinberg, 2011). Um outro fator que pode interferir no vetor magnético dos minerais é a compactação, que pode resultar num registo da inclinação magnética inferior ao que era suposto, pelo facto de que a compactação “horizontaliza” o vetor magnético, um fenómeno a que se dá o nome de “inclination shallowing”. O estudo dos espeleotemas é também promissor por outras razões: pode-se fazer uma análise multi-proxy; são fisicamente e quimicamente robustos logo, relativamente protegidos da erosão; encontram-se espalhados em áreas continentais desabitadas logo os seus registos podem ser relevantes para os ambientes e climas regionais; e possuem crescimento contínuo por milhares de anos, com preservação de informações que representam uma escala temporal de dias até um milhão de anos (Fairchild, I. J., & Baker, A., 2012).

Como a concentração dos minerais magnéticos dentro da estalagmite é controlada por fatores como precipitação, humidade/aridez e vegetação, atuando no solo, também é possível que as propriedades magnéticas das estalagmites informem sobre as variações climáticas e ambientais do passado. Estes dados podem ser

complementados com dados isotópicos. Grandes variações de $\delta^{13}\text{C}$ são geralmente causadas por dois efeitos distintos, ambos potencialmente influenciados pelo clima (a mudança na proporção de diferentes tipos de plantas que crescem acima da gruta e o carbono orgânico armazenado no solo). As variações de $\delta^{18}\text{O}$ estão mais relacionadas com a temperatura do ar, precipitação e circulação atmosférica, dando assim informações sobre condições ambientais e paleotemperatura (White, 2015).

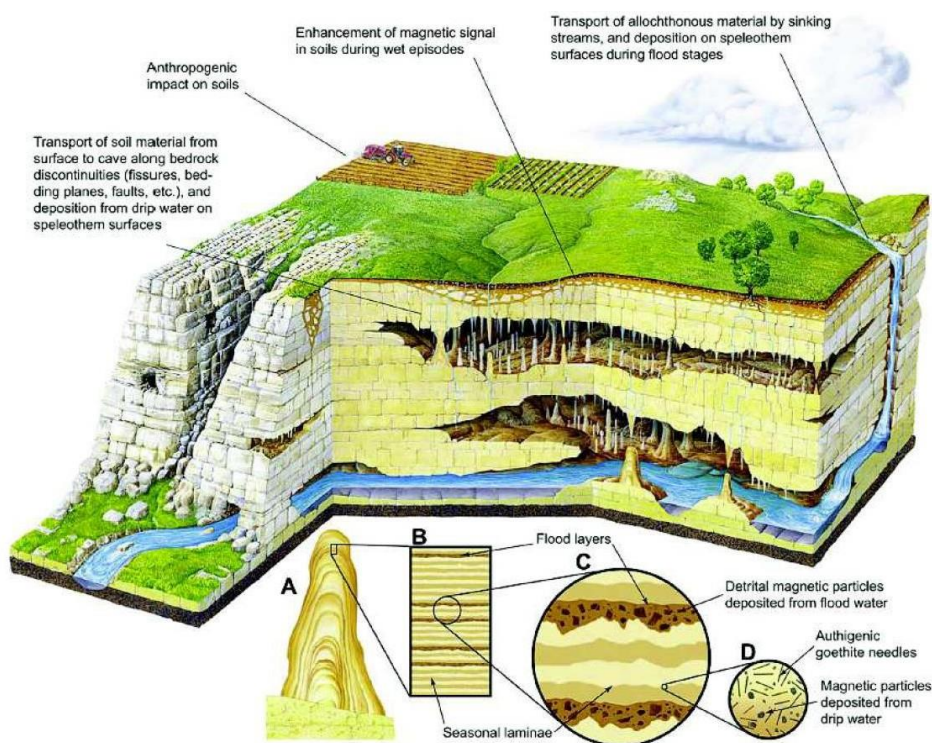


Figura 2 - Modelo conceitual dos processos que afetam o magnetismo de espeleotemas (Lascu & Feinberg, 2011).

Os registros magnéticos preservados nos espeleotemas calcínicos e a natureza dos seus minerais magnéticos constituintes têm um enorme potencial para reconstruções paleomagnéticas e paleoambientais (Lascu & Feinberg, 2011). O potencial dos espeleotemas foi primeiramente reconhecido por Latham et al. (1979), que mostrou a utilidade dos dados paleomagnéticos dos espeleotemas para complementar outros dados paleomagnéticos registrados em rochas sedimentares, basaltos e objetos arqueológicos.

Têm vindo a ser feitos vários avanços recentes na área de magnetismo de espeleotemas. Os estudos magnéticos dos espeleotemas podem fornecer registos em alta resolução das variações de curto prazo do campo magnético terrestre, o que permite que se use o paleomagnetismo como uma ferramenta de datação de espeleotemas (Lascu & Feinberg, 2011; Osete et al., 2012). Além disso a identificação das excursões magnéticas nos espeleotemas e a sua precisão temporal é um ponto essencial para se entender o efeito dínamo e para a correlação magnetoestratigráfica (Osete et al. 2012).

Relativamente à associação de propriedades magnéticas a proxies climáticos existem menos estudos e este trabalho propõem-se a abordar também esse tema tendo como base trabalhos mais recentes (Bourne et al., 2015; Burstyn et al. 2021).

I.I.I Registos paleomagnéticos

Os espeleotemas têm vindo a ser alvo de vários estudos, já que são considerados arquivos de alta resolução do campo magnético terrestre (Lascu & Feinberg, 2011; Osete et al., 2012; Font et al. 2014; Ponte et al., 2017). As pequenas partículas magnéticas com proveniência do solo são transportadas através da água que se infiltra ao longo das várias fissuras das rochas. Após a infiltração e percolação da água, estas partículas são incorporadas nas estalagmites através do gotejamento da água do topo da gruta, ocorrendo precipitação de CaCO_3 de seguida. Este processo ocorre rapidamente, encapsulando os minerais ferromagnéticos na matriz calcítica (Lascu & Feinberg. 2011) e de forma que eles fornecem informação confiável e exata da orientação do campo magnético do momento em que foram depositados. Um dos fatores mais importantes para explicar o potencial das estalagmites para registos paleomagnéticos é o seu crescimento contínuo na ausência de efeitos pós deposicionais significantes que podem afetar outros tipos de sedimentos. As partículas magnéticas presentes nos espeleotemas podem ser de origem detrítica (prevalendo os minerais magnéticos como magnetite, titanomagnetite e hematite) ou podem ser autigénicas (maioritariamente magnetite pedogénica e goethite) (Lascu et al., 2011; Bourne et al., 2015).

Font et al. 2014 estudou espeleotemas em diferentes estágios de evolução. Verificou-se que para as amostras recolhidas de grutas do Algarve havia uma semelhança nas propriedades magnéticas, sugerindo que os óxidos de ferro presentes nos solos de *terra rossa* que cobriam as grutas tinham sido transportados através da

água para os espeleotemas por percolação. O estudo também verificou que o principal componente magnético nos espeleotemas é a magnetite detrítica, e concluiu-se que a estalagmite SPAll era boa candidata para estudos paleomagnéticos (figura 3).

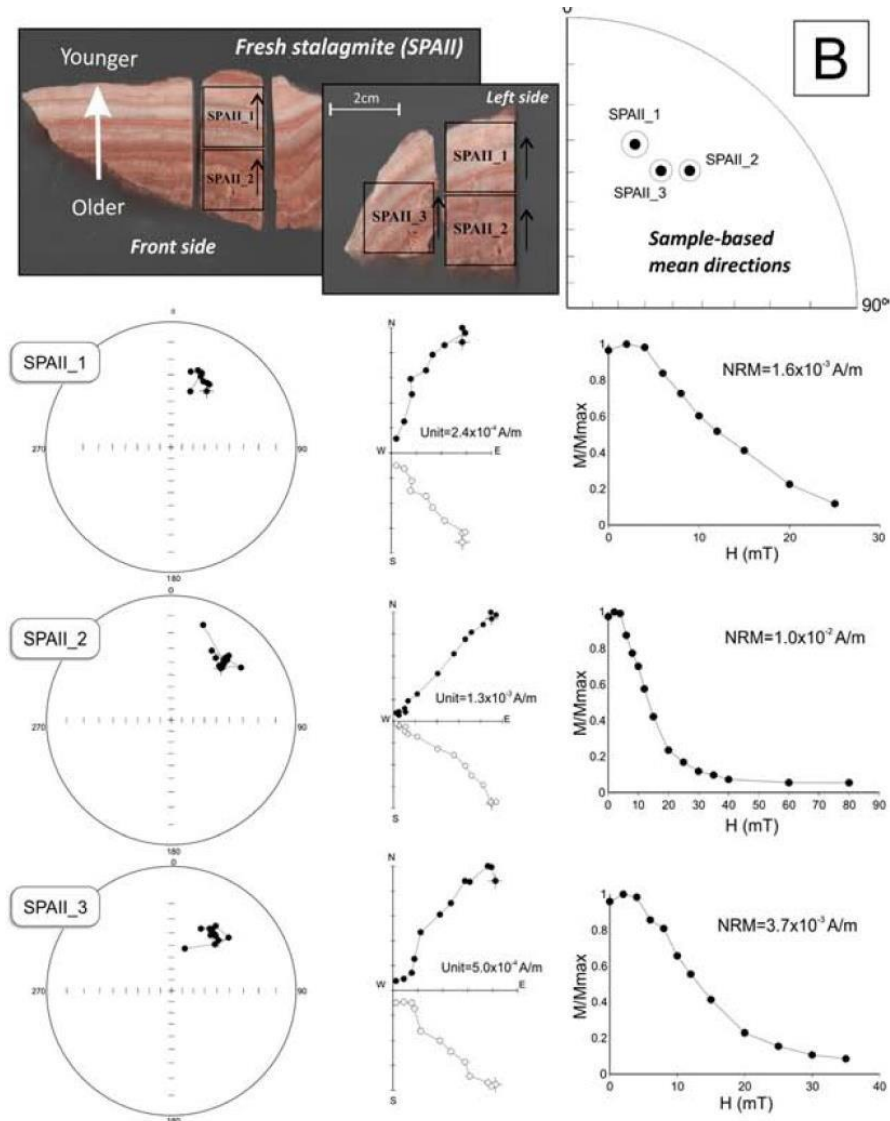


Figura 3 - Projeções estereográficas, projeções ortogonais e magnetizações remanescentes durante um campo alternado (AF) na estalagmite SPAll do Algarve (Retirado de Fonte et al., 2014).

Em alguns estudos paleomagnéticos foi possível registar anomalias magnéticas de curta duração, denominadas de excursões geomagnéticas, consistem em reversões do campo magnético terrestre de curta duração, e normalmente associadas a eventos catastróficos tais como destruição da camada do ozono, maior exposição a tempestades solares e ainda alterações climáticas extremas. As excursões geomagnéticas são geradas por processos que ocorrem na fronteira manto-núcleo. (Glazmaier & Coer, 2015; Laj & Channell 2015).

Os espeleotemas mostraram ser úteis neste caso ao fornecer idades precisas para estes eventos e esclarecendo por vezes as discrepâncias observadas na literatura, tal como ocorrido na observação da excursão magnética de Blake, consistindo em dois períodos de reversão da polaridade que foi identificada pela primeira vez em espeleotemas por Osete et al., 2012 na estalagmite C8 da Gruta do Cobre, norte de Espanha (figura 4). Além da excursão ter sido identificada, também foi possível datar as suas diferentes fases.

No estudo da excursão geomagnética de Laschamp, que foi a primeira excursão geomagnética registada, os espeleotemas também foram úteis. A excursão de Laschamp coincide com o final do último período glacial e foi identificada primeiramente em fluxos de lava. Em comparação com estes, a determinação da idade da excursão por datação U-Th de um espeleotema da América do Norte por Lascu et al., (2016) permitiu diminuir os intervalos de erro pelo menos uma ordem de magnitude inferior, estimando-se uma duração de ~2550 anos para este evento (figura 5).

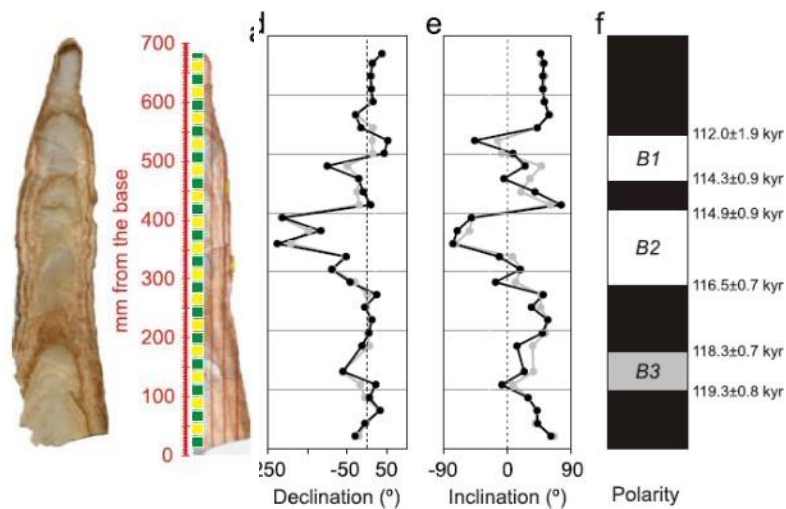


Figura 4 - Esquerda: estalagmite estudada e localização das amostras; (d,e): valores de declinação e inclinação em comparação com os valores de MRN (a cinzento); f: coluna magnetoestratigráfica com a zona normal (preto), reversa (branco) e ambígua (cinzento). (Retirado de Osete et al. 2012).

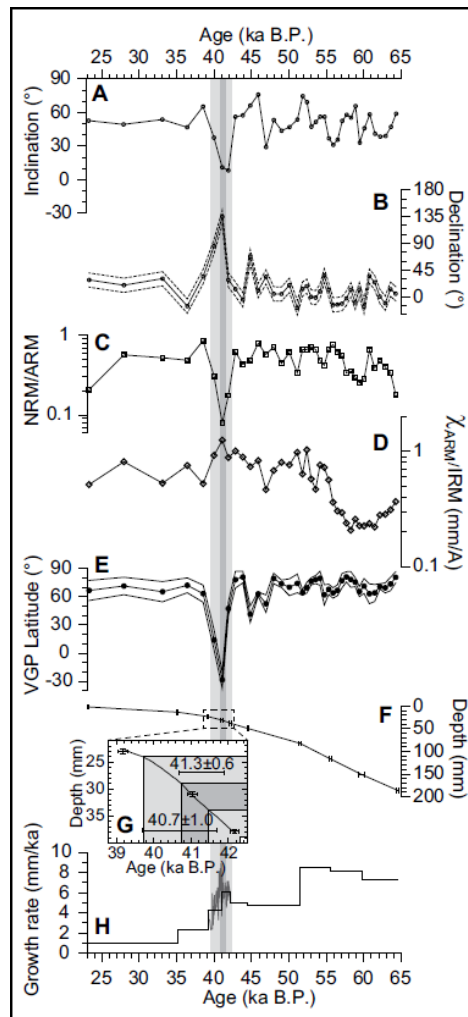


Figura 5 - Propriedades magnéticas e cronologia da excursão de Laschamp num espécime de espeleotema da Gruta de Crevice, Missouri (USA). A: inclinação. B: declinação. C: paleointensidade relativa (MRN/MRA). D: Tamanho do grão magnético. E: Latitude do polo geomagnético virtual (VGP). F: Modelo idade-profundidade baseado em datas obtidas por ^{230}Th . G: Cronologia Incremental ao longo da excursão de Laschamp associado às datas isotópicas. F: Taxa de crescimento do espeleotema (Retirado de Lascu et al. 2016).

I.I.II Correlação entre parâmetros magnéticos e climáticos

A disposição e a concentração dos minerais magnéticos nos espeleotemas podem ser interpretadas com base em vários fatores:

- i) Processos atmosféricos (precipitação e temperatura)
- ii) Processos que ocorrem à superfície sobre a gruta (formação de solo, taxa de dissolução do carbonato, mudança de vegetação)
- iii) Deposição de sedimentos alóctones transportados pelo vento ou pela água
- iv) Modificação da mineralogia magnética do espeleotema *in situ*

O estudo dos espeleotemas tem potencial para se fazerem interpretações paleoclimáticas, associando os dados paleomagnéticos com as medições de isótopos estáveis de oxigênio e carbono datados pelo método U-Th. Para complementar as medições isotópicas que são usadas como proxies climáticos, as medições magnéticas têm o potencial de registrar mudanças importantes no ambiente local acima do sistema cársico, como o desenvolvimento pedogênico (Bourne et al., 2015; Burstyn et al. 2021).

Através desses proxies climáticos que refletem alterações climáticas globais, pode ser analisado também a nível regional o impacto dessas alterações que se traduzem na variação da concentração dos minerais magnéticos.

A precipitação é um dos principais fatores na formação dos espeleotemas devido às interações entre carbonato e a água que abrangem os processos de dissolução e precipitação de carbonato. Como a água é também um meio de transporte da magnetite pedogênica as alterações na precipitação que está associada aos isótopos estáveis podem influenciar a concentração de magnetite no espeleotema como sugeriu Bourne et al. 2015 (figura 6). Então, há medida que a precipitação aumenta, mais partículas magnéticas chegam dentro da gruta. Zhu et al., 2017 também fez a mesma observação.

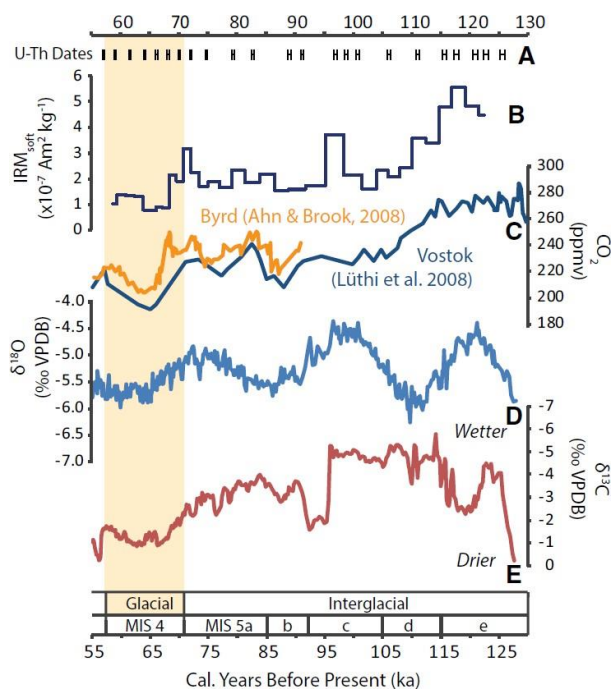


Figura 6 - Variação da magnetite e dos isótopos estáveis ao longo de um espeleotema da América do Norte e valores de CO₂ dos testemunhos de gelo da Antártida e de Vostok (Retirado de Bourne et al. 2015).

Burstyn et al. 2021 estudou estalagmites de Israel (figura 7) e chegou à conclusão de que existem informações importantes das condições físico-químicas dos solos que cobrem as grutas que estão armazenadas nas partículas magnéticas dos espeleotemas e que se pode usar o magnetismo de espeleotemas como proxy paleo-hidrológico para espeleotemas que crescem em regiões sub-áridas. Estes espeleotemas tendem a ter menos partículas magnéticas pedogénicas.

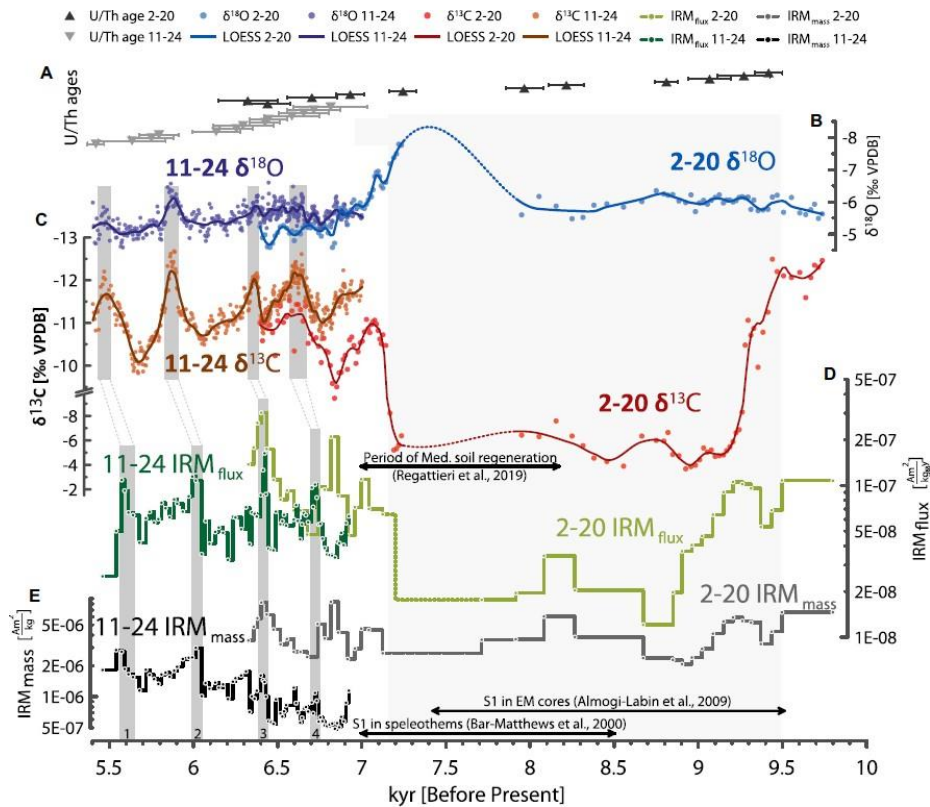


Figura 7 - Séries temporais multi proxy para duas estalagmites de Israel que mostram como variam a magnetite e os isótopos estáveis (Retirado de Burstyn et al. 2021).

I.II Objetivos

De um modo geral, a investigação paleomagnética em espeleotemas na atualidade tem como objetivo adquirir e comparar registos de espeleotemas de localizações parecidas de forma a garantir repetibilidade, expandir estes estudos a uma escala global e expandir a escala temporal dos registos (Openshaw et al., 1997).

Para esta dissertação foram investigadas duas estalagmites das Grutas de Mira d'Aire (GMA-II e GN-III) com o objetivo de responder a várias questões:

1. As estalagmites destas grutas são boas candidatas para estudos paleomagnéticos?
2. Qual seria a origem dos minerais magnéticos e o mecanismo de aquisição da magnetização?
3. Existe uma correlação significativa entre a mineralogia magnética das estalagmites e marcadores climáticos (i.e., composição isotópica de carbono e oxigénio) de modo a saber se as propriedades magnéticas das estalagmites podem ser utilizadas para estudar variações paleo-climáticas e/ou paleo-ambientais?

Os objetivos específicos consistem no/na:

1. Tratamento e análise das componentes principais (ACP) dos dados paleomagnéticos obtidos através o projeto SAMEPA;
2. Aquisição da curva de magnetização remanescente Isotérmica (MRI) e tratamento usando software MaxUnmix de forma a permitir a diferenciação das diferentes componentes magnéticas (“unmixing”);
3. Aquisição da curva de magnetização remanescente anisterética (MRA).

Os ensaios em laboratório foram feitos em amostras de estalagmites previamente recolhidas no campo pelo meu supervisor no âmbito do projeto SAMEPA, mas também em amostras de solos (*terra rossa*) e rocha-mãe recolhidas acima das grutas por mim próprio.

Para o objetivo 3, o meu trabalho consistiu em comparar os dados adquiridos no objetivo 2 com as composições isotópicas de carbono e oxigénio obtidas através do projeto SAMEPA.

II - Enquadramento geológico

A estalagmite da Gruta de Mira d'Aire (39° 32' 25"N, 8° 42' 15" W) (figura 10) estava localizada em Mira d'Aire, Município de Porto de Mós, Distrito de Leiria, Portugal. A outra estalagmite pertence à Gruta Nova do Santuário (39° 32' 25"N, 8° 42' 09"W) (figura 9) que é uma pequena gruta muito próxima da Gruta de Mira d'Aire.

A Gruta de Mira d'Aire faz parte de um grande sistema espeleológico com extensão superior a 10km e com um desnível superior a 200m que faz a drenagem do bordo sudoeste do Planalto de S. Mamede para o Polje de Minde. Esta é a gruta mais famosa de Portugal tendo sido descoberta em 1947, no entanto o percurso turístico é apenas de cerca de 700 metros de comprimento, havendo ainda galerias que não foram exploradas. Esta gruta situa-se na Serra de Aire e Candeeiros, que é o mais importante repositório de formações calcárias existentes em Portugal, razão principal para a sua classificação como Parque Natural, permitindo preservar a sua morfologia cársica. Foi definido esse estatuto através do decreto-lei nº 118/79 de 4 de maio de 1979 que refere o grande interesse paisagístico desta área protegida.

A área de estudo pode ser identificada na folha 27-A-Vila Nova de Ourém da carta Geológica de Portugal na escala 1:50000. Esta abrange quatro regiões geomorfológicas distintas: a Plataforma Litoral, a Noroeste; a Bacia de Ourém, a Nordeste; a Bacia do Tejo, a sudeste; e o Maciço Calcário Estremenho, que ocupa o centro da carta (figura 8).

A área central da carta, correspondente ao Maciço Calcário Estremenho que é onde se encontra a Gruta de Mira d'Aire e a Gruta Nova do Santuário, de onde foram retiradas as estalagmites que são objeto de estudo deste trabalho.

As formações do Dogger (Jurássico Médio) constituem a maior parte dos afloramentos da área cartografada podendo ser destacadas três regiões principais e facilmente destacáveis: Planalto de Fátima-São Mamede e Serra de Aire a norte e a Este; Serra dos Candeeiros a oeste; Serra de S. Bento – Planalto de Santo António – Serra de Santo António ao centro e a sul. Estas subunidades são separadas por três depressões originadas por grandes fraturas, a depressão da Mendiga, o polje de Minde-Mira e a depressão de Alvados.

Quase toda a área do Parque Natural da Serra de Aire e Candeeiros (PNSAC) encontra-se incluída no Maciço Calcário Estremenho, sendo que os constituintes

geológicos principais pertencem ao Jurássico, com predominância dos calcários das formações do Dogger (Jurássico Médio). Encontram-se formações Cretácicas e Miocénicas junto da extremidade SE e S do parque natural que correspondem à série de planaltos Miocénicos da Bacia Terciária do Tejo. Na parte SW da Serra dos Candeeiros existem formações Plio-Plistocénicas. Formações mais recentes, detríticas e de *terra rossa* também se podem encontrar nos vales e depressões fechadas, assim como aluviões modernas ao longo de algumas linhas de água (Manuppella et al., 2000). Muitos dos espeleotemas dos maciços carbonáticos do centro de Portugal apresentam um elevado conteúdo detrítico. Isto deve-se à presença de uma cobertura siliciclástica Paleogénica-Neogénica nas unidades jurássicas onde se desenvolvem os sistemas cársticos. Esta cobertura é constituída por areias vermelhas denominadas de *terra rossa*, que fornecem os minerais magnéticos que se infiltram nos sistemas cársticos das unidades jurássicas.

A unidade em que se desenvolvem as formas cársticas superficiais e subterrâneas mais importantes é a formação de Calcários Micríticos da Serra de Aire, que é a mais extensa, com uma espessura na ordem dos 350-400m (Manuppella et al., 2000). Os calcários micríticos desta formação apresentam-se bem estratificados e são altamente carsificáveis.

Da passagem do Jurássico Médio para o Jurássico Superior houve um hiato deposicional que se verifica a nível de toda a Bacia Lusitânica, devido a um período de regressão eustática a nível global, que conduziu à emersão e interrupção da sedimentação marinha e erosão de formações superiores precedentes. Esta fase continuou até ao Oxfordiano Inferior.

II.1 – Maciço Calcário Estremenho (MCE)

O Maciço calcário estremenho (MCE) encontra-se integrado na Bacia Lusitânica, no setor sudeste da Orla Mesocenozóica Ocidental, sendo um dos maiores Maciços calcários portugueses (900 km²), integrando o PNSAC.

Este Maciço foi definido e caracterizado por Fernandes Martins, (1949) como uma grande unidade geomorfológica, que se destacava das regiões circundantes devido às suas características geológicas, morfológicas e paisagísticas distintas. Possui uma forma alongada na direção NE-SW, delimitada pelos concelhos de Batalha e Vila Nova de Ourém a N e NE; Torres Novas e Alcanena a E e SE; Rio Maior a S e Alcobaça a W.

Encontra-se localizado entre duas importantes falhas regionais: a Falha da Lousã-Pombal-Nazaré e a falha dos Arrifes/Aire-Montejunto (Ribeiro et al., 1979), as duas com orientação geral NNE-SSW. O Maciço Calcário Estremenho, enquanto unidade geomorfológica encontra-se elevada acima da Plataforma Litoral, Bacia de Ourém e Bacia do Tejo.

Morfologicamente, o Maciço é composto por duas estruturas anticlinais elevadas na ordem dos 600m, a Serra de Candeeiros (615m), a ocidente, e a Serra de Aire (679m), a leste, dois planaltos com altitudes entre os 350 e os 500m, planalto de Santo António no centro-sul e planalto de São Mamede no centro-Norte, a depressão de Minde que separa os planaltos e a depressão de Mendiga que separa o Planalto de Santo António da Serra dos Candeeiros (figura 8).

A área ocupada por esta unidade geomorfológica é caracterizada pela pouca presença de cursos de água à superfície, com quase total ausência de drenagem superficial, devido à grande permeabilidade das rochas calcárias, onde se vieram a desenvolver fenómenos de carsificação, que são característicos desta zona. Encontram-se diferentes tipos de formas cársicas superficiais como campos de lapíás, dolinas, uvalas, polja, recullés, vales secos e canhões fluviocársicos. Encontram-se dispersas uma grande quantidade de cavidades cársicas subterrâneas, que estão entre as maiores e mais famosas de todo o país, das quais estão associadas nascentes cársicas importantes que fazem parte do complexo sistema de drenagem subterrâneo. Destas cavidades cársicas destaca-se a Gruta de Mira d'Aire que é alvo de estudo deste trabalho.

A gruta localiza-se na vertente nordeste do Polje de Minde, a sua entrada fica a 300 metros de altitude. É constituída por uma galeria de grande diâmetro, completamente inativa na parte montante. A jusante é semiativa, estando ligada com vários afluentes. Destes, a maioria são fósseis, mas dois recebem águas de um andar inferior ativo.

No que diz respeito às formas estruturais do Maciço existem a Escarpa de falha da Costa de Minde, da Costa de Alvados e a escarpa de falha dos Arrifes que limitam o maciço a W e SE e estão associadas a acidentes tectónicos (Carvalho, J., 2013).

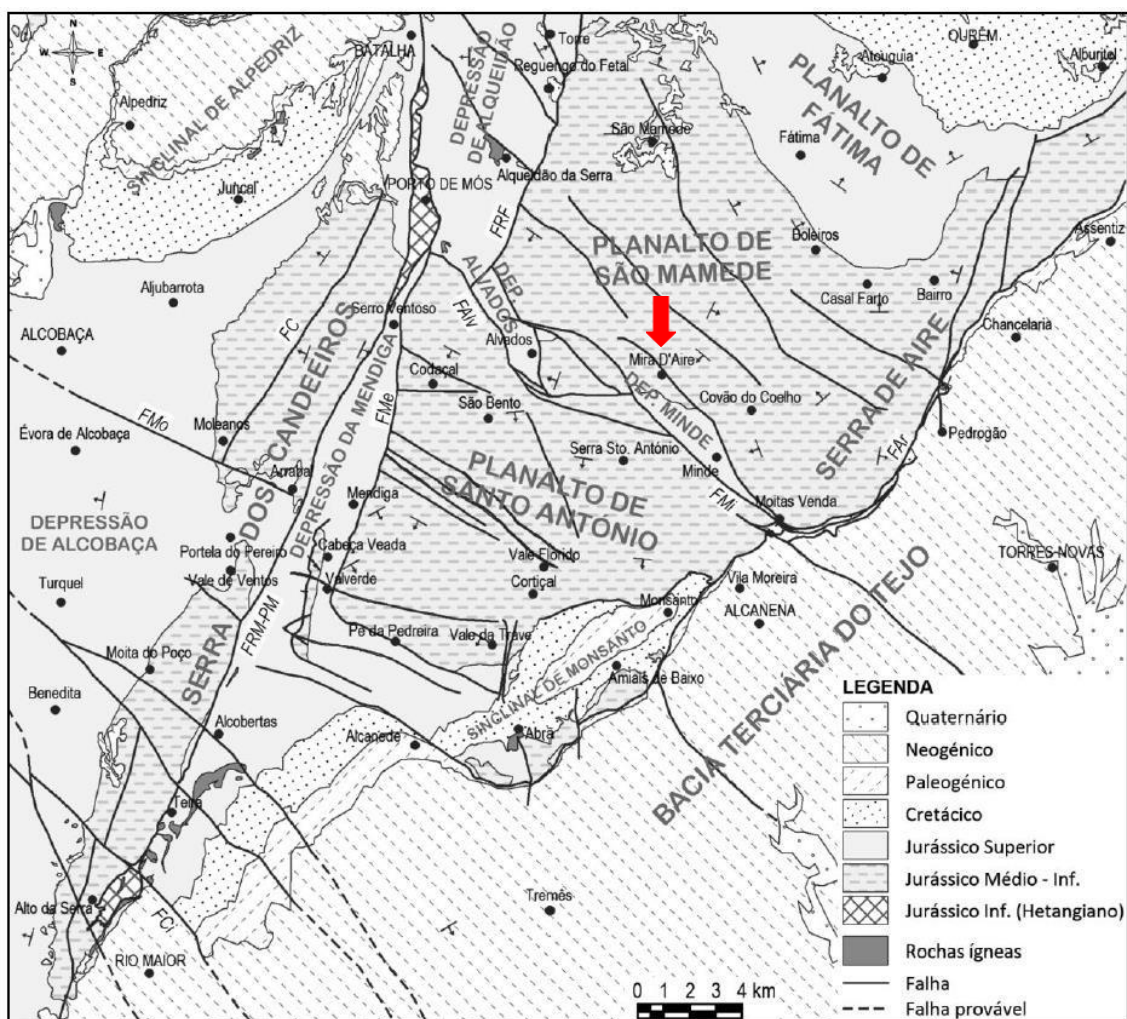


Figura 8 - Carta geológica simplificada do MCE com as principais unidades morfoestruturais e a localização das grutas; geologia adaptada da Carta Geológica de Portugal à escala 1/50000 (Adaptado de Carvalho, J., 2013).

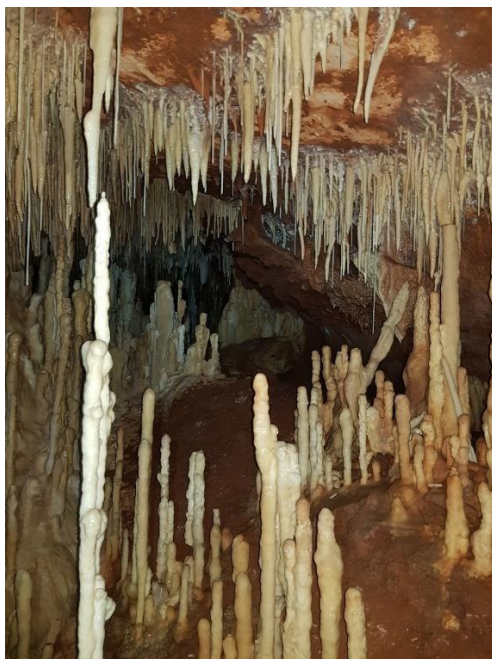


Figura 9 - Gruta Nova do Santuário, com destaque para a existência de bastantes formações espeleológicas (estalagmites e estalactites). (Foto cedida pelo meu orientador de dissertação).



Figura 10 - Fotografia de campo dos espeleotemas da Gruta de Mira d'Aire.

III – Princípios teóricos do magnetismo

III.1 – Geomagnetismo

O objetivo principal do trabalho de pesquisa paleomagnética é obter um registro das configurações passadas do campo magnético. Assim, de modo a entender o paleomagnetismo é necessário ter conhecimento básico do campo geomagnético, começando primeiro por introduzir alguns termos comuns usados em geomagnetismo e paleomagnetismo de forma a termos a informação essencial para a discussão posterior das propriedades magnéticas das rochas.

Inicialmente, é necessário definir alguns conceitos essenciais, como por exemplo: momento magnético, M ; magnetização, J ; campo magnético, H ; e suscetibilidade magnética, χ .

O momento magnético ou momento de dipolo magnético, M , pode ser definido fazendo referência a um par de cargas magnéticas ou a um circuito de corrente elétrica. Para um par de cargas magnéticas a magnitude da carga é m , e um vetor de distância infinitesimal, l , separa a carga positiva da carga negativa. O momento magnético, M , neste caso pode ser definido por $M = m l$. Para um circuito de área A que transporta corrente elétrica I , o momento magnético é $M = I A n$, onde n é o vetor de unidade de comprimento perpendicular ao plano do circuito. A direção correta de n é dada pela regra da mão direita. As unidades do momento magnético vêm em A/m^2 (Butler, 1992).

O campo de força magnético ou campo magnético, H , numa região é definido como a força sobre uma unidade de carga magnética positiva naquela região.

Um momento magnético que é livre para rodar vai alinhar-se com o campo magnético. A agulha de uma bússola tem um momento magnético que se alinha com o componente horizontal de um campo magnético determinando o rendimento de um azimute magnético (Butler, 1992).

A energia de alinhamento dos momentos magnéticos com os campos magnéticos é normalmente encontrada quando se estuda o magnetismo das rochas. A energia potencial pode expressar-se através do produto escalar vetorial:

$$E = -\mathbf{M} \cdot \mathbf{H} = -MH \cos \theta$$

Nesta expressão é necessário usar um sinal negativo de forma que a configuração de energia mínima seja atingida quando M é paralelo a H .

A intensidade magnética ou a magnetização de um material, J , é o momento de dipolo magnético por unidade de volume. Para calcular a magnetização de um determinado volume, o vetor soma dos momentos magnéticos é dividido pelo volume que envolve estes componentes magnéticos:

$$J = \frac{\sum M_i}{\text{volume}}$$

Nesta expressão, M_i simboliza o momento magnético constituinte.

Existem dois tipos de magnetização: magnetização induzida e magnetização remanescente. Quando um material é exposto a um campo magnético H , ele adquire uma magnetização induzida, J_i .

Por fim a suscetibilidade magnética, χ , pode ser interpretada como a magnetização de uma substância. A suscetibilidade magnética relaciona-se com a magnetização através da seguinte expressão:

$$J_i = \chi H$$

Além da magnetização induzida, os materiais também possuem magnetização remanescente J_r . Esta magnetização remanescente é um registo dos campos magnéticos antigos a que o material esteve sujeito. Assim as rochas apresentam registo da direção do campo geomagnético quando se formaram (Butler, 1992; Dunlop, 1997).

III.1.1 – O campo magnético terrestre

A morfologia do campo magnético atual pode ser ilustrada através de gráficos isomagnéticos que mostram algumas propriedades do campo num mapa global.

O campo geomagnético é gerado através de um processo de dínamo autossustentável na zona do núcleo externo da Terra, rico em ferro e níquel no estado líquido. As correntes elétricas em movimento geram esse campo cujo eixo está inclinado cerca de 11° em relação ao eixo de rotação. Assim os polos geomagnéticos e os polos geográficos não coincidem (figura 11, Butler, 1992).

O equador geomagnético (Inclinação, $I = 0^\circ$) está perto do equador geográfico e as inclinações são positivas no hemisfério norte e negativas no hemisfério sul. Os pólos magnéticos (Inclinação, $I = \pm 90^\circ$) não estão nos pólos geográficos como esperado e o equador magnético ondula à volta do equador geográfico como se

pode ver na figura 11. Os polos geomagnéticos são pontos antípodas que correspondem à interseção da superfície da terra com o eixo do dipolo magnético que melhor se alinha com o eixo de rotação da terra.

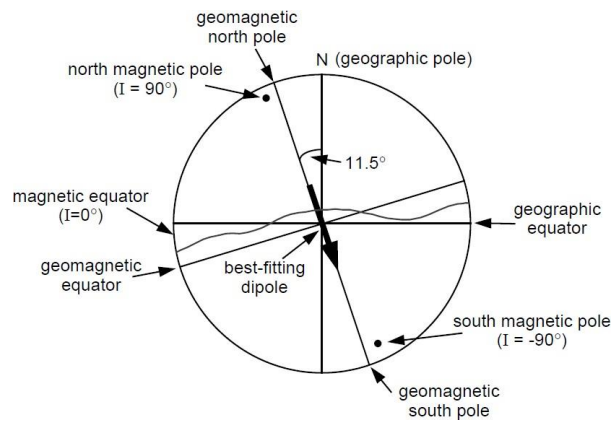


Figura 11 - Modelo do dipolo geocêntrico inclinado, que descreve o campo geomagnético. (Retirado de Butler, 1992).

O campo geomagnético é descrito por três parâmetros: a intensidade da força de campo; a declinação magnética e a inclinação magnética (figura 12). A inclinação “I” é o ângulo que o vetor campo magnético “H” faz com o plano horizontal. A declinação “D” é o azimute (ângulo medido a partir do norte geográfico) da projeção na horizontal do vetor de campo “H” (a agulha de uma bússola convencional).

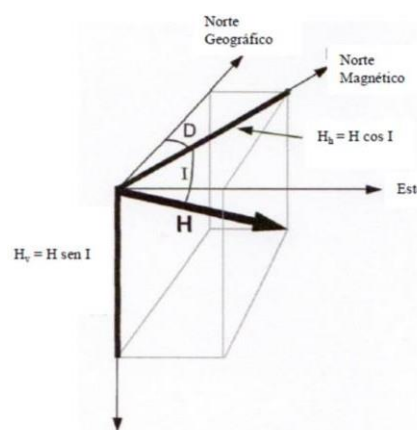


Figura 12 - Componentes do campo geomagnético (Adaptado de Butler, 1992). H – Campo magnético; D – declinação; I – inclinação; H_h – componente horizontal; H_v – componente vertical

III.I.II – Modelo do dipolo geocêntrico axial

O modelo de dipolo geocêntrico axial (GAD) é essencial para o paleomagnetismo. Neste modelo, o campo magnético produz um único dipolo magnético no centro da Terra e alinhado com o eixo de rotação (figura 13).

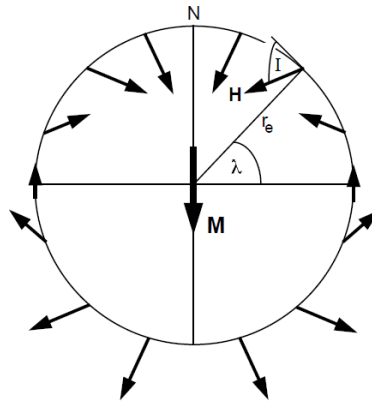


Figura 13 - Modelo de dipolo geocêntrico axial (Adaptado de Butler, 1992). M – Dipolo magnético colocado no centro da Terra e alinhado com o eixo de rotação; λ - Latitude geográfica; r_e – Raio médio da Terra; H – Campo magnético; I – Inclinação; N – Pólo Norte Geográfico.

O GAD tem uma componente horizontal e uma componente vertical:

$$H_h = \frac{M \cos \lambda}{r_e^3}$$
$$H_v = \frac{2M \sin \lambda}{r_e^3}$$

Onde M é o dipolo magnético; λ a latitude geográfica que varia entre -90° e $+90^\circ$; e r_e é o raio médio da Terra (Butler, 1992). Existe ainda uma equação final para o campo H:

$$H = \frac{M}{r_e^3} \sqrt{1 + 3 \sin^2 \lambda}$$

III.I.III - Variações no Campo Magnético Terrestre

A direção e a magnitude do campo geomagnético superficial mudam com o tempo. As mudanças em períodos entre 1 ano e 10^5 anos são designadas de variações geomagnéticas seculares.

Os padrões de variação secular podem ser idênticos em regiões subcontinentais, mas variam bastante de continente para continente (figura 14).

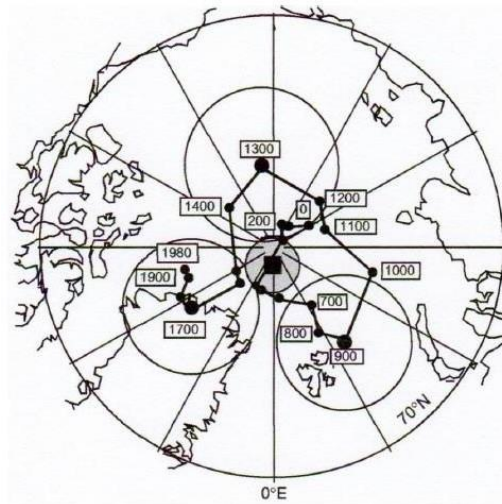


Figura 14 - Posição do polo norte magnético nos últimos 2000 anos (Butler, 1992).

III.II – Propriedades magnéticas das rochas

III.II.I – Comportamentos magnéticos

Relativamente à magnetização J , adquirida em resposta à aplicação de um campo magnético, H podem existir vários tipos de comportamentos magnéticos: diamagnetismo, paramagnetismo e ferromagnetismo.

Diamagnetismo

A resposta diamagnética (figura 15a) à aplicação de um campo magnético é a aquisição de uma magnetização contrária ao campo induzido. A aplicação do campo magnético altera o movimento orbital dos elétrons para produzir uma pequena magnetização antiparalela ao campo magnético aplicado.

Diz-se que um material é diamagnético quando, a suscetibilidade é negativa e o mineral adquire uma magnetização contrária ao campo induzido (H), que posteriormente, quando este é retirado, a magnetização (J) volta a zero, ou seja, perde a magnetização. A suscetibilidade para um material diamagnético é negativa e independentemente da temperatura, tem um valor absoluto muito baixo e é negativo. Assim sendo, as substâncias diamagnéticas são essencialmente os minerais de quartzo, calcite, feldspatos e todos aqueles que não contêm ferro.

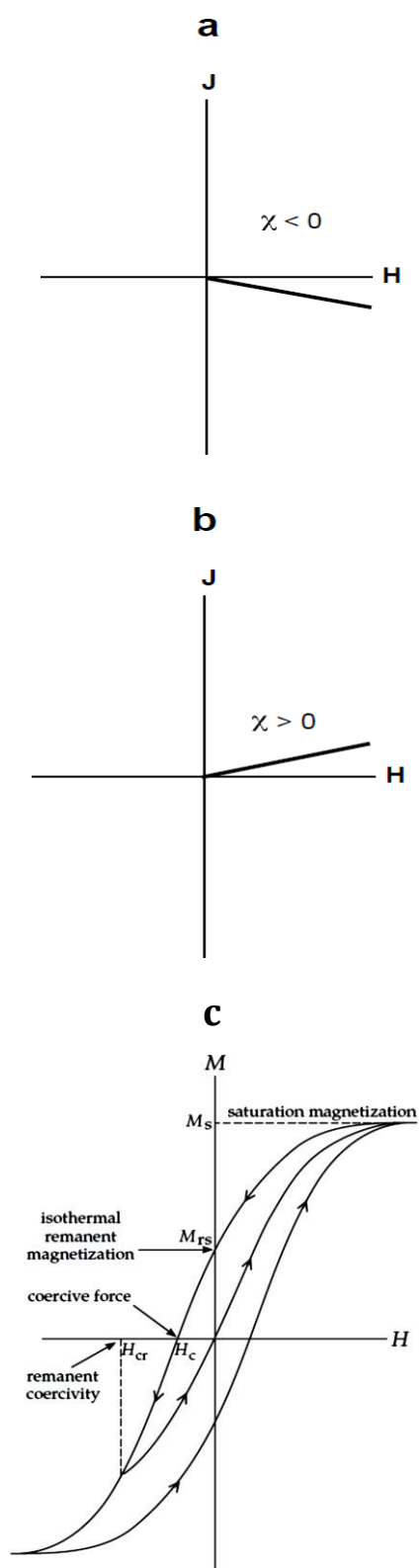


Figura 15 – Representação de diferentes tipos de comportamentos magnéticos. a) diamagnetismo; b) paramagnetismo; c) ferromagnetismo, curva de histerese de um grão SD (de domínio simples) com indicação de cada parâmetro de histerese: M_s é a *magnetização de saturação*, M_{rs} é a *magnetização remanescente de saturação*, H_c é a *coercividade* e H_{cr} é a *coercividade remanescente*. (modificado por Butler, 1992 e Lowrie, 1997).

Paramagnetismo

Os materiais paramagnéticos adquirem magnetização induzida paralela ao campo aplicado.

Diz-se que um mineral é paramagnético quando a suscetibilidade é positiva, ou seja, o campo magnético induzido tem a mesma direção que o campo aplicado, mas em semelhança com o diamagnetismo quando se retira o campo a magnetização volta a zero (figura 15b). O valor de um material paramagnético é dominante sobre um material diamagnético, isto porque, um elemento paramagnético tem 3 ordens de grandezas superiores do que um elemento diamagnético, logo, em termos de volume não é necessário uma grande quantidade de minerais paramagnéticos para que a suscetibilidade seja dominada por esses, que são por exemplo minerais de moscovite, biotite, argilas, piroxenas, faialite, ilite, olivina, etc.

Ferromagnetismo

Um material ferromagnético apresenta uma magnetização espontânea, mesmo quando há ausência de um campo magnético externo, a este fenômeno chamamos de magnetização remanescente (J_r). O ferromagnetismo depende do arranjo tridimensional dos átomos na estrutura cristalina (Butler, 1992).

O comportamento magnético pode ser caracterizado por uma curva de histerese (figura 15c).

Quando um campo magnético é induzido, a magnetização começa a subir porque os momentos magnéticos começam a orientar-se no sentido desse mesmo campo, à medida que a intensidade de campo aumenta o material acaba por obter um estado de saturação denominado de magnetização de saturação (J_s), onde todos os momentos magnéticos estão alinhados e a magnetização atinge um valor máximo. Este estado de saturação depende essencialmente do grão e do tamanho do grão das partículas ferromagnéticas. Aplica-se um campo magnético no sentido contrário e a magnetização começa a baixar, apesar de não atingir o estado inicial (antes de ser induzida a magnetização) devido à coercividade da rocha que é a resistência que o mineral tem para se desmagnetizar. Para cancelar os momentos magnéticos mais difíceis tem de se induzir um campo, chamado de coercividade remanescente (H_{cr}).

O ferromagnetismo tem uma ordem de grandeza muito superior à dos materiais paramagnéticos e diamagnéticos, e é influenciado pela temperatura (figura 16). O aumento da temperatura, que leva a que as interações de troca se quebrem e o comportamento magnético desapareça, a esta temperatura dá-se o nome de temperatura de Curie (T_c). Os materiais deixam de ser ferromagnéticos e tornam-se paramagnéticos quando estão acima dessa temperatura (Butler, 1992). Isto está relacionado com o tempo de relaxamento. Para a magnetite a Temperatura de Curie é de 580°C e para a hematite é de 680°C (figura 16).

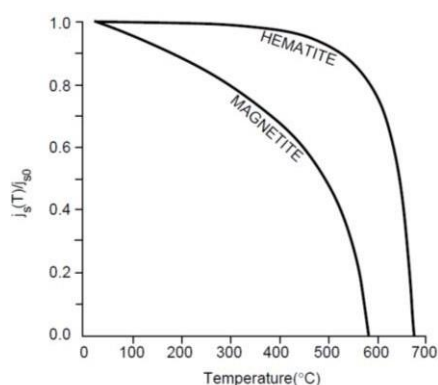


Figura 16 - Gráfico da magnetização de saturação normalizada versus temperatura para a magnetite e para a hematite. (Butler, 1992).

III.II.II – Minerais ferromagnéticos

Os minerais ferromagnéticos mais importantes são os óxidos de ferro-titânio (FeTi). Estes caracterizam-se por serem geralmente opacos. Os óxidos FeTi primários, que aparecem primeiro na sequência de cristalização das rochas ígneas são as titanomagnetites e as titanohematites que cristalizam a cerca de 1300°C . Estas partículas magnéticas finas podem ser eficazes em registos paleomagnéticos (Butler, 1992, Dunlop 1997).

Devido a processos de diferenciação magmáticos, as rochas ígneas máficas tendem a ter uma maior quantidade de óxidos FeTi primários do que rochas ígneas félsicas.

A composição dos óxidos FeTi pode ser representada num diagrama $\text{TiO}_2\text{--FeO--Fe}_2\text{O}_3$ (figura 17). De acordo com o diagrama, da esquerda para a direita há um aumento da proporção de Fe^{3+} em relação a Fe^{2+} , enquanto debaixo para cima há um aumento de Ti (Butler, 1992).

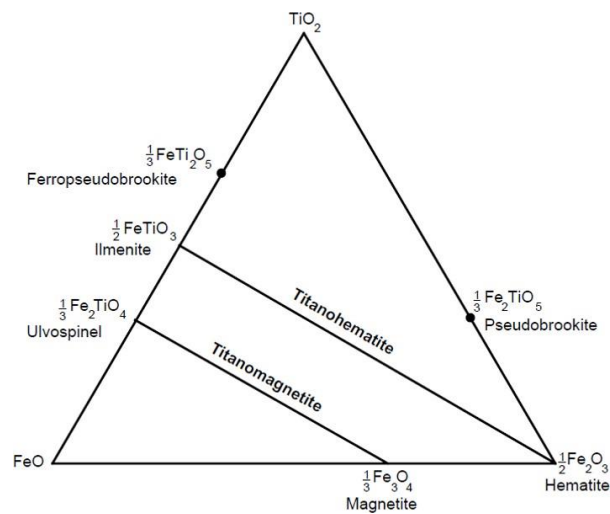


Figura 17 - Diagrama TiO₂-FeO-Fe₂O₃ com as composições de minerais ferromagnéticos importantes (adaptado de Butler, 1992).

III.II.III – Domínios magnéticos

As rochas são constituídas por minerais ferromagnéticos de grão fino dispersos dentro de uma matriz de minerais paramagnéticos e diamagnéticos. Assim é preciso fazer uma distinção entre os parâmetros da magnetização de grãos ferromagnéticos individuais e a magnetização da rocha na sua totalidade (com a matriz). A magnetização de uma magnetite individual é j , enquanto a magnetização da amostra total é J .

Numa partícula esférica de um material ferromagnético com magnetização uniforme (como na figura 18a) os momentos magnéticos podem ser interpretados como pares de cargas magnéticas.

Para um grão com magnetização uniforme $j=j_s$ as cargas magnéticas adjacentes dos átomos cancelam-se internamente na partícula mas produzem uma distribuição da carga magnética na superfície da partícula. Para uma partícula esférica um hemisfério tem carga positiva e o outro tem carga negativa. Há energia armazenada nesta distribuição de carga devido à repulsão entre as cargas adjacentes. A esta energia dá-se o nome de energia magnetostática.

Os domínios magnéticos são regiões dentro de um mineral ferromagnético na qual a magnetização está representada numa direção, de forma uniforme, o que significa que os momentos magnéticos individuais dos átomos estão alinhados entre si e apontam na mesma direção. Para uma esfera de material ferromagnético subdividido em vários domínios magnéticos (figura 18b), internamente a cada domínio individual, a magnetização é j_s mas o grão inteiro tem magnetização $j < j_s$. A formação de domínios magnéticos faz diminuir a energia magnetostática porque a percentagem de superfície coberta com cargas magnéticas é reduzida e as cargas de sentido oposto estão adjacentes. Devido à troca de energia de átomos adjacentes os momentos atômicos magnéticos variam gradualmente (figura 18c) ao longo da parede de domínio (“domain wall”) que tem energia e espessura finita ($\sim 1000\text{\AA}$ para a magnetite).

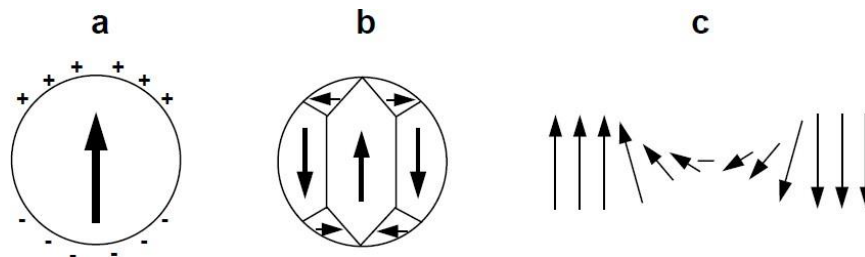


Figura 18 - Domínios magnéticos em partículas SD e MD a) Esfera de material ferromagnético uniformemente uniformizada; b) Esfera de material ferromagnético subdividido em vários domínios; c) rotação do momento magnético dentro da parede de domínio. (Butler, 1992).

Com o decréscimo do tamanho do grão, o número de domínios magnéticos diminui. Eventualmente o grão torna-se tão pequeno que a energia necessária para criar uma parede de domínio é maior do que o decréscimo na energia magnetostática resultante da divisão dos grãos em dois domínios. Abaixo de determinado tamanho da partícula não é energeticamente favorável a subdivisão do grão em vários domínios (Butler, 1992). Em vez disso o grão contém apenas um domínio. Estes grãos são chamados de monodomínio ou “single domains” (SD) e as propriedades magnéticas dos grãos SD são bastante diferentes dos grãos multidomínio (MD).

São consideradas partículas pseudo monodomínio (PSD) grãos SD de grandes dimensões e grãos MD de pequenas dimensões. As partículas PSD são importantes para se entender a magnetização das rochas que contêm magnetite ou titanomagnetite. O tamanho PSD para a magnetite varia entre 1–10 μm . Neste intervalo podem ter um pequeno número de domínios e podem ter também estabilidade da magnetização remanescente ao longo do tempo sendo úteis para o paleomagnetismo (Butler, 1992).

O tamanho do grão até ao qual as partículas são SD é o *limite de tamanho de grão monodomínio* (d_0). Este tamanho depende de fatores como a forma do grão e *saturação de magnetização*, j_s . Os materiais ferromagnéticos com baixa j_s têm pouca tendência a formar domínios magnéticos porque a energia magnetostática é baixa. Assim, a hematite com j_s baixa ($j_s=2G$) é monodomínio até um diâmetro de grão $d_0=15\mu m$, o que equivale a uma grande porção de hematite. A magnetite, no entanto, tem j_s muito mais elevado e apenas a magnetite de grão fino é monodomínio (figura 19).

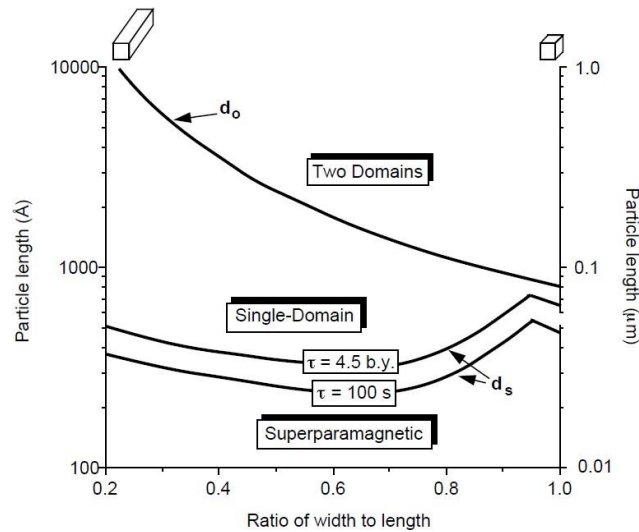


Figura 19 - Influência do tamanho e da forma das partículas de magnetite na sua classificação como partículas monodomínio, multidomínio ou superparamagnéticas. São apresentados os valores teóricos para o parâmetro d_0 em partículas de magnetite paralelepípedicas e cúbicas. Partículas de magnetite cúbicas devem ter diâmetro $d < 0.1 \mu m$ para ser SD, mas partículas paralelepípedicas podem ter até $1 \mu m$ de comprimento. (Butler, 1992).

Para entender o comportamento dos grãos SD é necessário entender as energias que controlam a direções de magnetização nos grãos SD.

Existe uma energia de interação E_H entre a magnetização das partículas ferromagnéticas individuais, j , e um campo magnético, H . Esta energia representa a interação entre o campo magnético e o momento atômico magnético. A energia de interação descreve como a magnetização de um grão ferromagnético é influenciada por um campo magnético externo que é aplicado (Butler, 1992). O seu valor vem em energia por unidades de volume e pode aplicar-se a grãos SD e MD. A energia de interação é dada pela equação:

$$e_H = \frac{-\mathbf{j} \cdot \mathbf{H}}{2}$$

A distribuição da carga magnética pode produzir um campo magnético interno no grão ferromagnético. Esse campo magnético interno é chamado de campo interno desmagnetizante porque é oposto à magnetização do grão. Para um grão esférico SD, a distribuição da carga magnética é mostrada na figura 20a.

Para elipsóides uniformemente magnetizados o campo interno desmagnetizante é dado pela expressão $\mathbf{H}_D = -ND \mathbf{j}$, em que \mathbf{j} é a magnetização do grão e ND é o fator interno desmagnetizante (coeficiente que relaciona a força do campo interno desmagnetizante com a magnetização) (figura 20b).

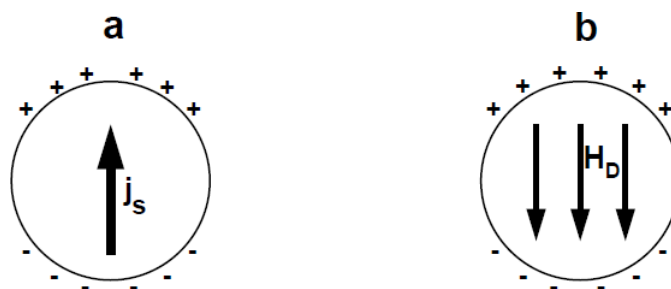


Figura 20 - Distribuição da carga magnética em grãos uniformemente magnetizados (a e b). (Figura adaptada de Butler, 1992).

III.II.IV – Curvas de Histerese

A magnetização de uma amostra é dada pela expressão:

$$\mathbf{J} = \frac{\sum_n V_n \mathbf{j}_n}{\text{volume da amostra}}$$

V_n é o volume de um grão ferromagnético individual, \mathbf{j}_n é o momento magnético de um grão SD individual.

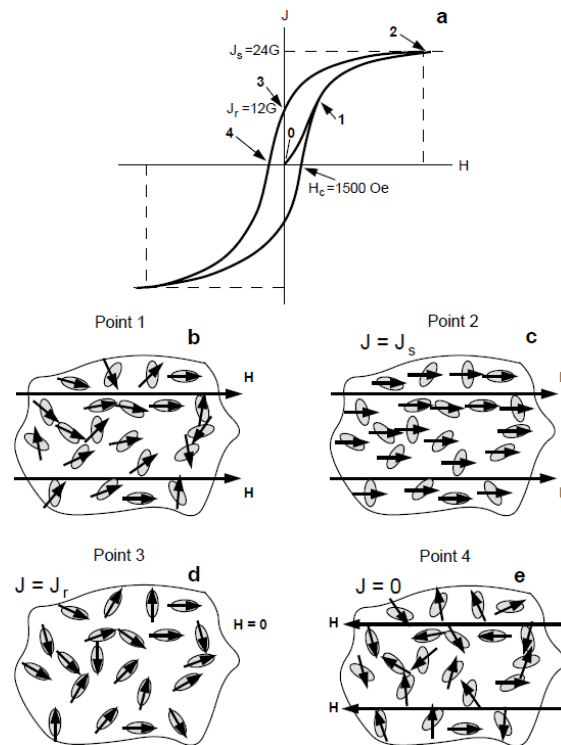


Figura 21 - Curva de histerese típica de uma partícula monodomínio e orientação das partículas magnéticas ao longo da curva de histerese. (Retirado de Butler, 1992).

Para grãos monodomínio (SD), uniformemente magnetizados, a dependência do campo “H” da magnetização induzida é geralmente representada por uma curva de histerese (“loop”). Começando com $H=0$ e magnetização $M=0$, a magnetização aumenta lentamente com o campo aplicado. A magnetização atinge o seu máximo num ponto em que todos os momentos estão alinhados, saturação de magnetização (J_s). Ao remover-se o campo a magnetização não decresce para zero e fica com um valor positivo, magnetização remanescente (J_r). Para remover a magnetização remanescente é aplicado um campo oposto, a força coerciva (H_c) até que a magnetização atinja o valor de zero.

Para grãos multidomínio (MD), estes reagem de forma diferente ao aplicar-se um campo magnético, produz-se crescimento preferencial dos domínios com magnetização paralela ao campo. Se o campo for suficientemente forte, as paredes de domínio são destruídas e a magnetização atinge a saturação ($j = j_s$). Na remoção do campo, os domínios diminuem até que as paredes de domínio estabilizem a uma energia mínima próxima das suas posições iniciais resultando numa baixa magnetização remanescente. A magnetização das partículas MD tende a decair com o tempo e estas partículas são muito menos eficazes em estudos paleomagnéticos (Butler, 1992).

III.II.V – Relaxamento magnético

O relaxamento magnético é um dos efeitos da ativação térmica das paredes de domínio e consiste no decaimento da magnetização remanescente com o tempo. O tempo de relaxamento mostra uma forte dependência da temperatura e pode ser dado pela equação:

$$\tau = \frac{1}{C} \exp\left(\frac{v h_c j_s}{2kT}\right)$$

Em que C é o fator frequência $\approx 10^8 \text{ s}^{-1}$; v é o volume do grão SD; h_c é a força microscópica coerciva, j_s é a saturação de magnetização do mineral ferromagnético e kT é a energia térmica.

As partículas com baixo tempo de relaxamento são denominadas de partículas superparamagnéticas (figura 22). Se o tempo de relaxamento for maior o grão mudar de comportamento de superparamagnético para SD estável. A temperatura em que esta transição ocorre dá-se o nome de temperatura de bloqueio T_B . Entre a temperatura de Curie e a temperatura de bloqueio o grão é ferromagnético, mas a magnetização remanescente decai rapidamente.

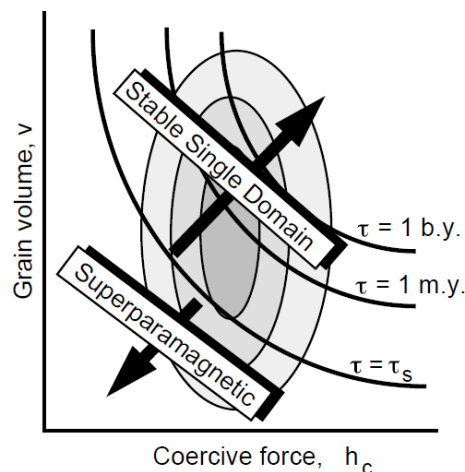


Figura 22 - Diagrama que representa os tempos de relaxamento para partículas monodomínio estáveis e para partículas superparamagnéticas. (Adaptado de Butler, 1992).

III.II.VI – Magnetismo natural remanescente (MRN)

A magnetização remanescente natural (MRN) é a magnetização existente na rocha antes de esta ser utilizada em laboratório. Esta depende do campo magnético e dos processos geológicos que ocorreram à data da formação da rocha. A MRN pode ser constituída por uma ou mais componentes magnéticas adquiridas em diferentes

momentos. A componente primária é aquela que é adquirida no momento de formação da rocha. As componentes secundárias podem ser causadas depois da formação, quando a rocha é afetada por altas temperaturas, campos altos, ou processos químicos. Frequentemente, aparece uma componente viscosa mais fraca (que pode ser eliminada a campos baixos ou baixas temperaturas) originada na atualidade e não no momento de formação da rocha (Butler, 1992).

Os componentes primários podem ser a magnetização termoremanescente, magnetização remanescente química e magnetização remanescente detrítica. A magnetização remanescente térmica (MRT) pode ser gerada através do arrefecimento a partir da temperatura de Curie (T_c) na presença de um campo magnético e é a forma de magnetismo remanescente adquirida pela maior parte das rochas ígneas. No caso das estalagmites os principais mecanismos são detríticos e químicos. Os componentes secundários podem resultar de alterações químicas nos minerais ferromagnéticos ou exposição prolongada ao campo geomagnético subsequente da formação da rocha (Butler, 1992). O ideal é isolar o componente primário (mais importante para estudos paleomagnéticos) do componente secundário, através de processos de desmagnetização.

A desmagnetização é feita em etapas para que se possam ver os diferentes vetores de desmagnetização e separar o componente primário do secundário. A remoção das componentes secundárias por processos de desmagnetização parcial ao remover componentes de baixa coercividade permite separar os componentes de alta coercividade, existentes desde a formação da rocha e representantes da MRN primária. Desta forma obtém-se a componente característica da MRN abreviada para ChRM ("Characteristic Remanent Magnetization").

Para medir a magnetização das rochas existem diferentes tipos de magnetómetros. O magnetómetro spinner tornou-se popular nas décadas de 1960 e 1970. Consiste num suporte no qual a amostra é inserida e rodada e um sensor do campo magnético que deteta as oscilações do campo magnético produzidas pela rotação do momento magnético da amostra. O sinal do sensor é depois amplificado na frequência de rotação do suporte da amostra que está em giração. Estes dispositivos têm vindo a ser bastante desenvolvidos e têm maior sensibilidade.

Na década de 1970 foram desenvolvidos os magnetómetros criogénicos que conseguem medir amostras com magnetização fraca de forma mais rápida.

As medidas obtidas nos magnetómetros têm 3 componentes do momento

magnético das amostras (M_x , M_y , M_z) e são feitas várias medições para cada componente permitindo avaliar a homogeneidade do MRN.

As direções dos vetores em paleomagnetismo são descritas pela inclinação, I , e declinação, D (em relação ao norte geográfico). Para representar essas direções, a projeção deve ser usada para descrever informação tridimensional num plano horizontal (2D). O procedimento normal é ver a direção MRN a radiar do centro de uma esfera e representar a interseção do vetor MRN com essa esfera. Existe uma forma de diferenciar as direções que apontam para cima das direções que apontam para baixo. Quando se representam os dados usam-se pontos a cheio para as direções no hemisfério inferior e pontos abertos para as direções no hemisfério superior. Existem vários tipos de projeções:

1. A projeção de igual área (ou projeção estereográfica);
2. A projeção de igual área (projeção de Lambert ou projeção de Schmidt);
3. A projeção ortogonal (projeção de Zijderveld).

III.II.VII – Magnetização remanescente química (MRQ)

A aquisição de magnetismo remanescente químico (MRQ) deve-se às mudanças químicas que formam minerais ferromagnéticos abaixo das suas temperaturas de bloqueio e sobre a ação de um campo magnético. As reações químicas que envolvem minerais ferromagnéticos incluem a alteração de um mineral preexistente (que pode ser ferromagnético) para um mineral ferromagnético ou precipitação de um mineral ferromagnético de uma solução.

Apesar de existirem exceções, MRQ é mais comum de ser encontrada em rochas sedimentares (Butler, 1992).

Durante a formação química de um mineral ferromagnético, os grãos crescem desde um volume igual a zero e há medida que crescem sofrem um aumento no tempo de relaxação e passam de superparamagnéticos para monodomínio estável. Quando esta transição ocorre o volume do grão denomina-se de volume de bloqueio. Depois de crescimento contínuo e passagem pelo volume de bloqueio a ação do campo magnético pode produzir uma magnetização remanescente química que é estável ao longo do tempo geológico.

III.II.VIII – Magnetização remanescente detrítica (MRD)

O magnetismo remanescente detrítico (MRD) é adquirido durante a deposição e litificação das rochas sedimentares. O MRD resulta do alinhamento físico que ocorre durante a deposição, no entanto existem processos que ocorrem depois da deposição, mas antes da litificação que ocorre na parte superior do sedimento depositado (10-20cm) e afetam a remanescência (figura 23). O magnetismo adquirido durante estes processos designa-se de magnetismo remanescente pós-deposicional (MRpD). Assim, o MRD é a combinação dos processos de magnetização deposicionais e pós deposicionais (Butler, 1992).

O MRD é complexo porque existem muitos processos complexos envolvidos na formação de rochas sedimentares e assim existe uma grande variedade de minerais constituintes que por vezes não se encontram em equilíbrio químico entre si ou com o ambiente de deposição. Na maior parte dos ambientes sedimentares o mineral ferromagnético dominante é a magnetite.

Processos físicos como a bioturbação e compactação podem afetar a magnetização.

Processos químicos também podem alterar ou remover minerais ferromagnéticos detríticos afetando o registo paleomagnético.

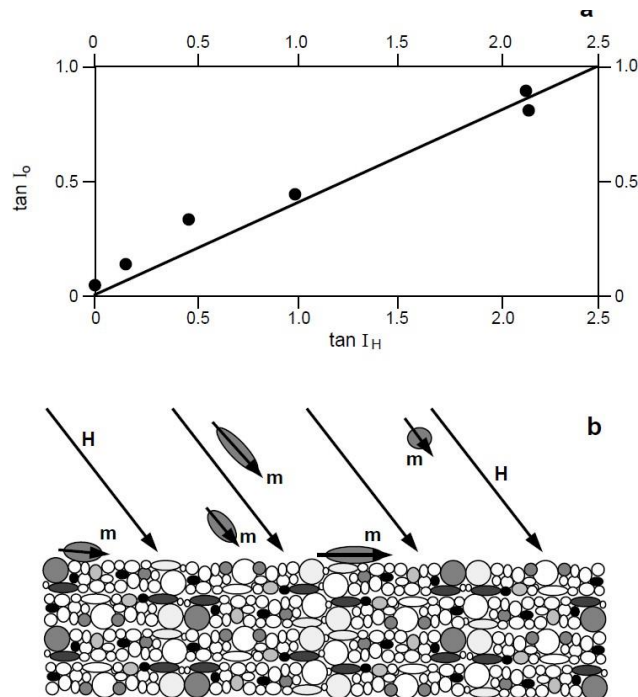


Figura 23 - a) Relação entre a inclinação do MRD e a inclinação de um campo magnético aplicado num sedimento redepositado; b) Representação de grãos ferromagnéticos alongados que tendem a rodar ao serem depositados, resultando numa menor inclinação do MRD. (Butler, 1992).

III.II.IX – Magnetismo remanescente viscoso (MRV)

O magnetismo remanescente viscoso (MRV) é a magnetização remanescente que é gradualmente adquirida durante a exposição a campos magnéticos fracos. O MRV natural é a magnetização secundária resultante da ação de um campo geomagnético muito após a formação da rocha. Do ponto de vista paleomagnético, a MRV é considerada como ruído, sendo indesejada. A MRV a determinada temperatura é adquirida de acordo com a seguinte equação:

$$\text{MRV} = S \log t$$

onde t é o tempo de aquisição em segundos e S é o coeficiente de viscosidade.

A MRV é adquirida por grãos MD e PSD através da energia térmica que ativa as paredes de domínio. A movimentação das paredes de domínio é favorecida pela energia de interação, resultando num aumento da magnetização na direção do campo aplicado. (Butler, 1992).

Para grãos multidomínio existe uma relação inversa entre força coerciva e o coeficiente de viscosidade. Grãos com baixa força coerciva adquirem rapidamente MRV.

III.II.X – Magnetismo Remanescente Isotérmico (MRI)

O MRI é a magnetização remanescente adquirida por uma rocha quando exposta a campos magnéticos fortes, contínuos, de curta duração e a temperatura constante (Thompson & Oldfield, 1986). Após a indução do campo magnético, a magnetização remanescente decai exponencialmente com o tempo. No entanto, o tempo de medição é suficientemente curto para permitir a caracterização da magnetização da rocha.

A MRI é normalmente usada para estudar a mineralogia magnética das rochas e é útil para identificar e separar minerais magnéticos de baixa coercividade e minerais magnéticos de alta coercividade. Antes de adquirir o MRI em laboratório deve-se remover outras magnetizações de remanescência até que a magnetização seja quase zero. A amostra é depois exposta a um campo magnético e o MRI adquirido é medido antes de voltar a aplicar outro campo magnético. E vai-se repetindo o processo sucessivamente com intensidades crescentes. (Butler, 1992)

Cada mineral ferromagnético possui uma coercividade característica. A forma da curva vai depender da coercividade dos minerais que compõem a amostra. Se os minerais de baixa coercividade forem majoritários na composição da amostra, a magnetização da amostra aumenta mais rápido até atingir a magnetização de saturação (SIRM). Este tipo de curva corresponde à magnetite um mineral de baixa coercividade que pode ser saturado a 100mT. Na SIRM todas as partículas ferromagnéticas já foram magnetizadas e a magnetização das amostras não vai aumentar, resultando na estabilização da curva. Por outro lado, se os componentes de elevada coercividade forem dominantes a curva vai demorar mais tempo até se atingir a magnetização de saturação. Neste caso pode estar associado a outros minerais como hematite e goethite (Kruiver et al., 2011).

Devido à distribuição magnética do tamanho do grão ser logarítmica, a curva de aquisição de MRI de um mineral ferromagnético pode ser representada por uma curva cumulativa do tipo *log-Gaussian* (CLG). A CLG baseia-se no ajuste da curva MRI versus o logaritmo do campo aplicado. A curva de MRI pode ser decomposta em três diferentes curvas: LAP (“linear acquisition plot”), GAP (“gradient acquisition plot”) e SAP (“standardized acquisition plot”) [(figura 24, Kruiver et al., 2001).

Cada uma destas curvas é representada por valores específicos de Saturação da Magnetização Remanescente Isotérmica (SIRM), coercividade média ($B_{1/2}$) e índice de dispersão (DP) (figura 24, Kruiver et al., 2001).

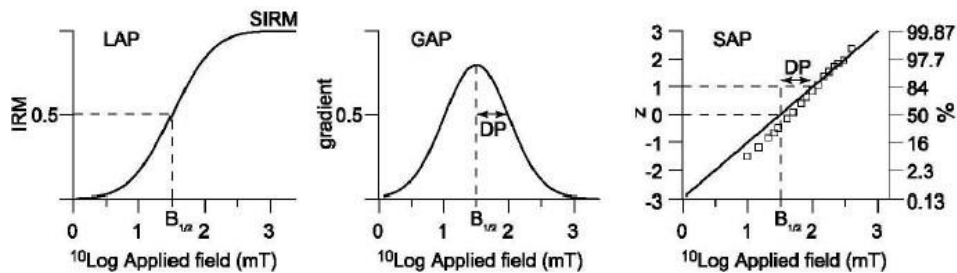


Figura 24 - Tratamento CLG da curva de aquisição MRI, representado através de uma escala linear (LAP), como gradiente (GAP) e numa escala probabilística (SAP). Obtenção dos parâmetros de DP e $B_{1/2}$ (Kruiver et al., 2001).

Kruiver *et al.* (2001) desenvolveu um modelo, na forma de um ficheiro excel, que permite transformar os valores do campo induzido em valores logarítmicos (LAP), transformar a curva linear MRI numa curva gaussiana (distribuição normal) a partir do gradiente da MRI e converter a escala linear vertical em escala de probabilidade (SAP). Além de permitir a caracterização individual de cada mineral magnético presente nas amostras a partir da sua curva de distribuição normal, este método tem a capacidade de caraterizar minerais altamente coercivos, como é o caso da hematite e da goethite, mesmo quando a amostra não atingiu o estado de saturação pois os valores típicos de cada mineral magnético são conhecidos

Com o CLG também é possível obter parâmetros importantes como a coercividade média, que pode ser expressa como o campo magnético em que se atinge metade da saturação ($B_{1/2}$) e o parâmetro de dispersão (DP) que é dado pelo desvio padrão da distribuição logarítmica.

Para a magnetite a suscetibilidade é geralmente 56500×10^{-8} , o valor da magnetização de saturação (J_s) é $\sim 92 \text{ Am}^2/\text{Kg}$, a coercividade é baixa (dezenas de

mT), a coercividade remanescente é ~300mT (Maxbauer et al., 2016).

Para a hematite a suscetibilidade é geralmente $\sim 40 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{Kg}$, a magnetização de saturação (M_s) é $\sim 0.4 \text{ Am}^2/\text{Kg}$, a coercividade (H_c) é $\sim 150\text{-}350\text{mT}$ (Maxbauer et al., 2016).

Para a goethite a suscetibilidade é geralmente $\sim 70 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{Kg}$, a magnetização de saturação é $\sim 0.05\text{-}0.30 \text{ Am}^2/\text{Kg}$ e a coercividade (H_c) é elevada (acima de 100 mT) (Maxbauer et al., 2016).

IV – Materiais, procedimento e amostragem

Amostragem

A recolha de espeleotemas nas grutas para análises paleomagnéticas foi feita pelo meu supervisor através da extração do espeleotema pela base (figura 25) e posterior corte dos espeleotemas ao meio em laboratório, através do plano vertical (figura 26). Este método é preferível porque dá um número maior de amostras e orientações mais exatas das amostras. Este foi o método utilizado para ambas as estalagmites.



Figura 25 - Estalagmite a ser orientada in situ e retirada da Gruta Nova do Santuário pelo professor doutor Eric Font.

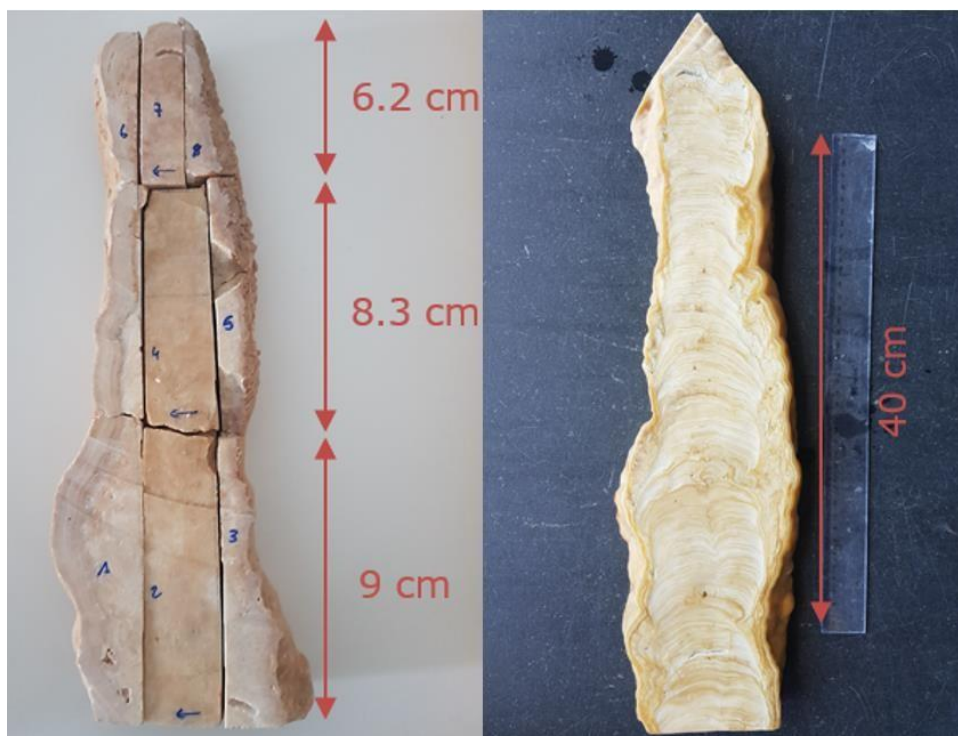


Figura 26 - Fotos das duas estalagmites cortadas: a) à esquerda a estalagmite GMA-II da Gruta de Mira d'Aire; b) à direita a estalagmite GN-III da Gruta Nova do Santuário.

No terreno que cobria a Gruta Nova do Santuário fez-se a amostragem de rocha mãe e de solos (figura 27). Teoricamente os solos (“terra rossa”) que cobriam as duas grutas possuem as mesmas características pois os locais são muito próximos e as condições ambientais são as mesmas. Para a amostragem de solos, retiraram-se várias camadas de 1cm-2.5cm nos dois locais de amostragem por cima da Gruta Nova do Santuário, considerando-se como a camada número 1 a camada mais superficial. As amostras de rocha mãe, que estava por baixo dos solos foram recolhidas nos mesmos locais, verificando-se que a cobertura sedimentar que a cobria era pouca.

No laboratório, as amostras de rocha mãe foram posteriormente trituradas num almofariz de ágata para encher cubos de amostras paleomagnéticas de 7cm³ a serem usados no magnetómetro AGICO JR-6. Os mesmos cubos foram usados para os solos. Teve-se o cuidado de deixar a amostra bem compactada, enchendo o cubo de forma que houvesse o mínimo de movimentação da amostra e não houvesse risco de sair enquanto o magnetómetro girasse.

Para as amostras de estalagmite GMA-II foi ainda utilizado o Dremel de forma a obter uma pequena amostra de pó fino de cada amostra a serem enviadas ao laboratório de Burgos em pequenos tubos de amostragem devidamente identificados.



Figura 27 - Amostragem de rocha mãe e solos que cobriam as Grutas de Mira d'Aire em 39° 32' 25"N, 8° 42' 09"W.

Medições magnéticas

Uma parte das medições magnéticas foram feitas no laboratório de arqueomagnetismo de Burgos, pertencente ao Centro Nacional de Investigación sobre la Evolución Humana (CENIEH), onde se usou o magnetómetro criogénico 2G. As amostras foram desmagnetizadas com campo alternado AF até 100mT e a remanência foi medida no magnetómetro. Estes dados foram providenciados pelo supervisor deste trabalho, o professor doutor Eric Font.

As medições magnéticas também foram feitas no laboratório de paleomagnetismo da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra (FCTUC), que possui o equipamento magnético básico.

As propriedades magnéticas a serem medidas são:

- Desmagnetização gradual da magnetização remanescente natural (MRN) por campo alternado (AF) usando um desmagnetizador de campo alterno acoplado a um magnetizador de campo anisterético (Molspin) (figura 28^a) e um magnetómetro JR6A (AGICO) (sensitivity of $2.4 \times 10^{-6} \text{A/m}$). O primeiro passo consiste em medir a

MRN que vai ser o vetor magnético (soma de todos os componentes magnéticos possíveis na rocha) que fornece a intensidade inicial de magnetização. Aplica-se de seguida um campo alternado com magnitudes sucessivamente mais elevadas. A cada um destes passos de desmagnetização mede-se a MRN. Os resultados são depois mostrados numa projeção estereográfica que mostra a evolução da direção do vetor magnético durante o processo de desmagnetização AF. Para tratar os dados, primeiro faz-se a técnica de análise de componentes principais (PCA) usando o software Remasoft desenvolvido pela AGICO. Geralmente os pontos obtidos nos passos de desmagnetização inicial são excluídos pois são afetados pelas componentes secundárias que se pretendem remover, como uma possível magnetização remanescente viscosa. Os passos de desmagnetização usados depois de se medir o MRN inicial totalizaram 19 pontos (2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 21, 24, 27, 30, 35, 40, 50, 60, 80, 100 mT). Após obter os dados magnéticos com o processo de desmagnetização, esses dados são tratados para determinar o vetor magnético final que vai ser representado numa projeção ortogonal.

- Magnetização remanescente anisterética MRA medida no JR6-A spinner magnetometer (AGICO) da figura 28c. Para trabalhar com as curvas de desmagnetização do MRA, começa-se por desmagnetizar a amostra para que a magnetização inicial seja perto de zero. Define-se um campo magnético fraco que vai ser o mesmo em cada magnetização aplicada no processo. O valor deste campo direto (DC), que é aplicado constantemente enquanto o campo AF é aumentado é de $50\mu\text{T} = 0.05\text{mT}$ (próximo ao campo médio atual). Progressivamente aumenta-se a intensidade AF e mede-se o MRA adquirido em cada passo. Posteriormente o MRA vai ser útil para obter o valor de MDF (“mean destructive field”)
- Suscetibilidade magnética usando um suscetibilímetro MS2 Bartington, que permite inferir a capacidade de um material de magnetizar quando se aplica um campo.
- Magnetização Remanescente Isotérmica (MRI) através de um magnetizador de impulso IM10-30 (ASC Scientific) e de um magnetómetro JR6A (AGICO). O procedimento consistiu em usar um magnetizador de impulso (figura 28 b) aplicando na amostra um campo magnético com intensidade progressivamente mais elevada. Entre cada aplicação dos campos magnéticos a magnetização adquirida é medida usando um magnetómetro “spinner” JR6. Nos espeleotemas estudados o campo que se aplicou varia entre 0 e 941 mT. A análise de fases de diferentes coercividades através do software MAX UnMix (Maxbauer, 2016), permite o

parcelamento dos dados em fases magnéticas individuais. Ao usar o Max UnMix procura achar-se um modelo que melhor se ajusta aos dados, estimando o número de componentes, o SIRM e os valores de B1/2 e DP. O número de pontos recomendado para este procedimento é de 30 até a amostra atingir a saturação. Foram usados 46 pontos nas amostras de solos e rocha-mãe. Nas estalagmites usou-se 35 pontos.

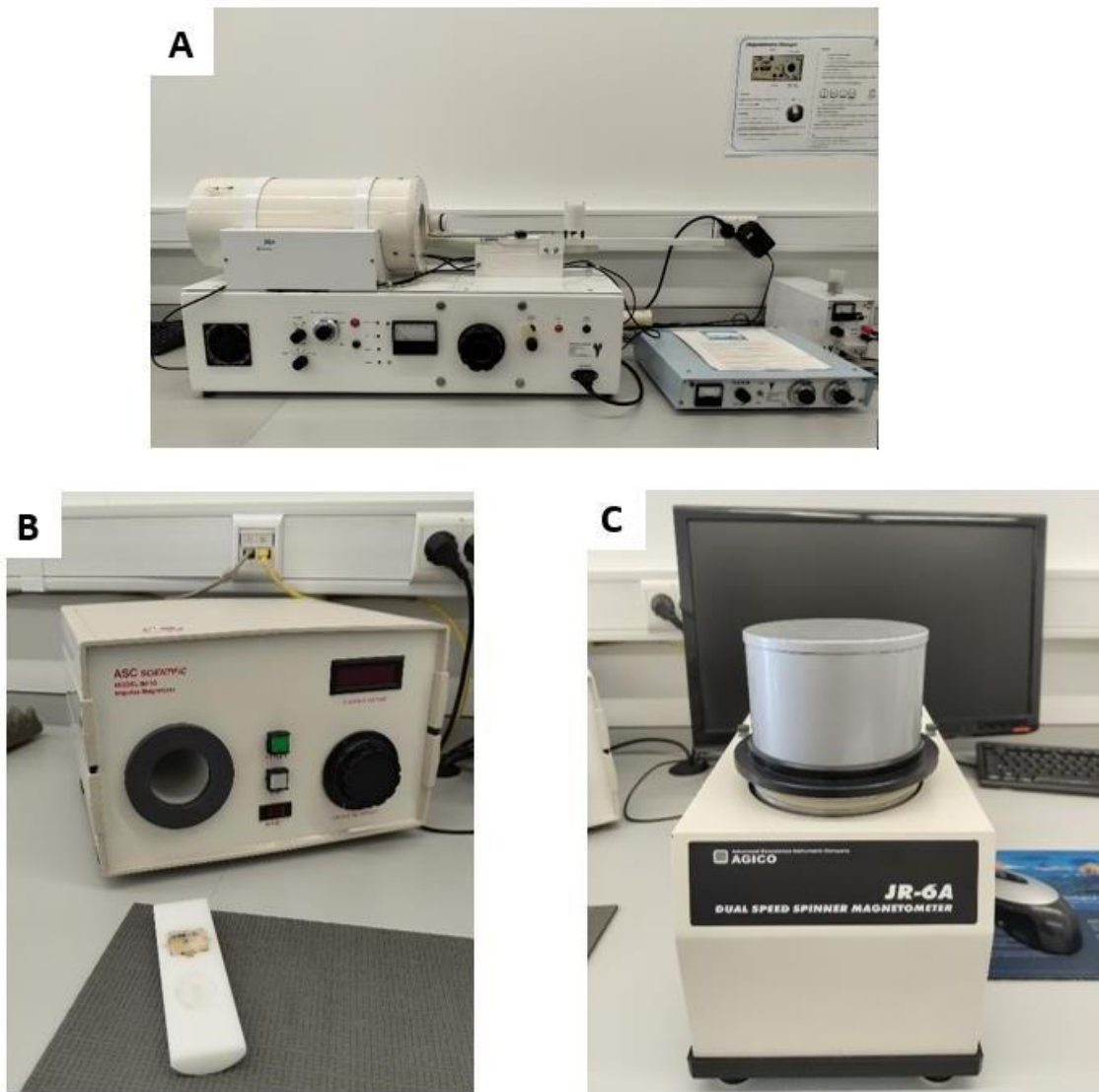


Figura 28 - Materiais utilizados no procedimento laboratorial: a) Desmagnetizador MolSpin; b) magnetizador de impulso IM-10-30 (ASC Scientific); c) magnetómetro “spinner” JR-6-A (AGICO).

V – Resultados

V.I – Dados paleomagnéticos

Obteve-se resultados da desmagnetização em campo AF de todas as amostras de GMA-II, escolhendo-se três das mais representativas e para GN-III também se escolheram três que foram projetadas em projeções estereográficas e ortogonais com resultados bastante distintos entre as duas estalagmites:

- Na GMA-II a magnetização é estável e as direções magnéticas são coerentes (figura 29);
- Na GN-III a magnetização é instável e as direções magnéticas são aleatórias (figura 31).

As projeções ortogonais da GMA-II mostram a presença de duas componentes magnéticas: uma componente magnética viscosa e uma componente mais estável de alta coercividade, cuja direção aponta para a origem da projeção ortogonal. A análise em componente principal desta componente de maior coercividade foi feita através do *software* Remasoft. A componente viscosa é fraca e é removida para obter a ChRM. As direções da ChRM apontam majoritariamente para Norte, no entanto a amostra GMA-II.11 apresenta-se distinta das restantes nas projeções estereográficas.

De forma a visualizar as curvas de aquisição para cada amostra são representados os valores de suscetibilidade, MRN, intensidade MRA, declinação e inclinação, agrupando-se estes dados na figura 30. As curvas de suscetibilidade, MRN e MRA têm evolução semelhante. A suscetibilidade varia entre valores de $-3E-09$ a $5E-09$ m^3/Kg até ter um grande aumento no topo da estalagmite. O MRN varia entre $2E-08$ A/m e $2.7E-08$ A/m , aumentando bastante nas últimas amostras. O MRA varia entre $1.00E-04$ Am^2/Kg e $1.00E-02$ Am^2/Kg . Espécimes do espeleotema GMA-II apresentam declinações magnéticas variando entre 53° e 76° . A inclinação oscila entre valores entre 51° e 68° . O desvio máximo angular (MAD) para essas direções paleomagnéticas na maioria das amostras é inferior a 3° . Existe uma exceção em que um ponto anômalo aos 4.9 cm na amostra GMA-II.11 com valor de declinação 138.5° e valor de inclinação -54.2° . GMA-II.10 apresenta uma inclinação menor que as demais ($35,8^\circ$), embora ainda seja positiva.

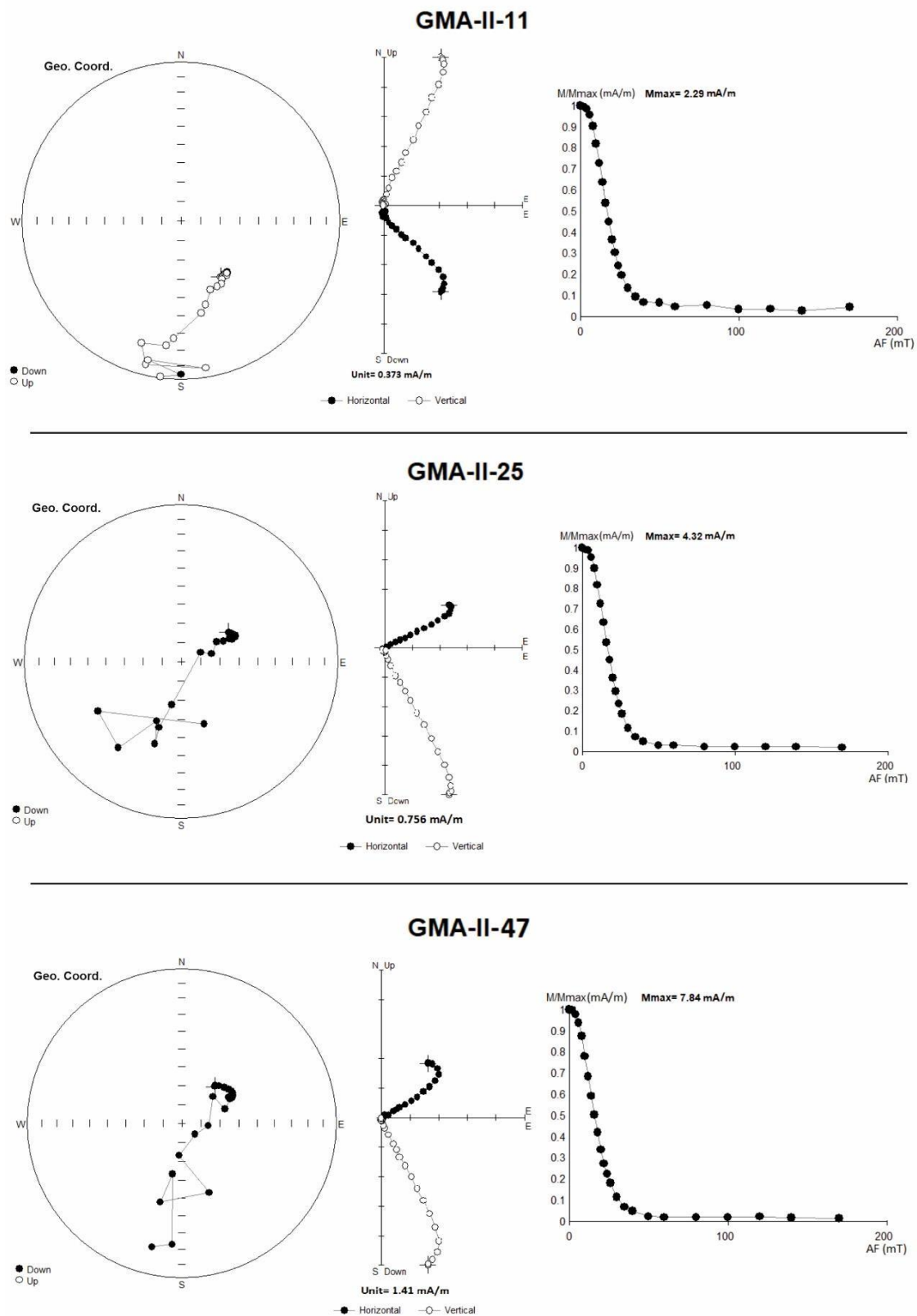


Figura 29 - Resultados da desmagnetização de amostras representativas da estalagmite GMA – II. Projeções estereográficas, projeções ortogonais e queda de intensidade durante desmagnetizações de campo alternadas (AF) das amostras GMA-II.11, GMA-II.25 e GMA-II.47.

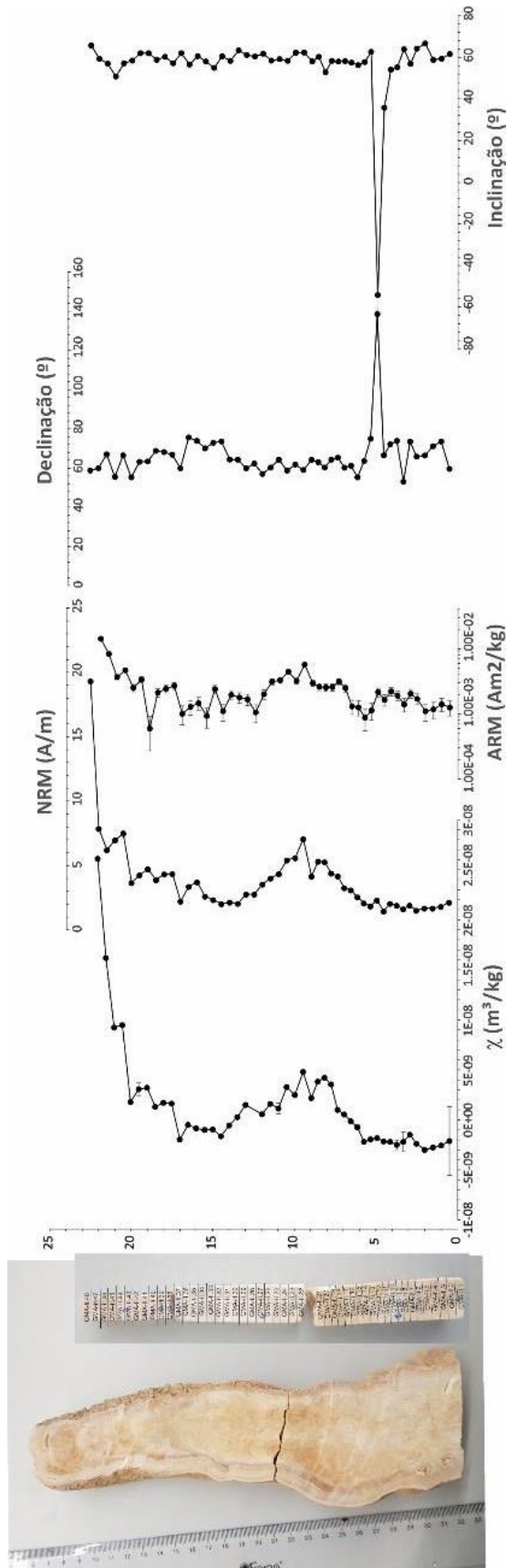


Figura 30 - curvas de SM, NRM, MRA, declinação e inclinação para a estalagmite GMA-II.

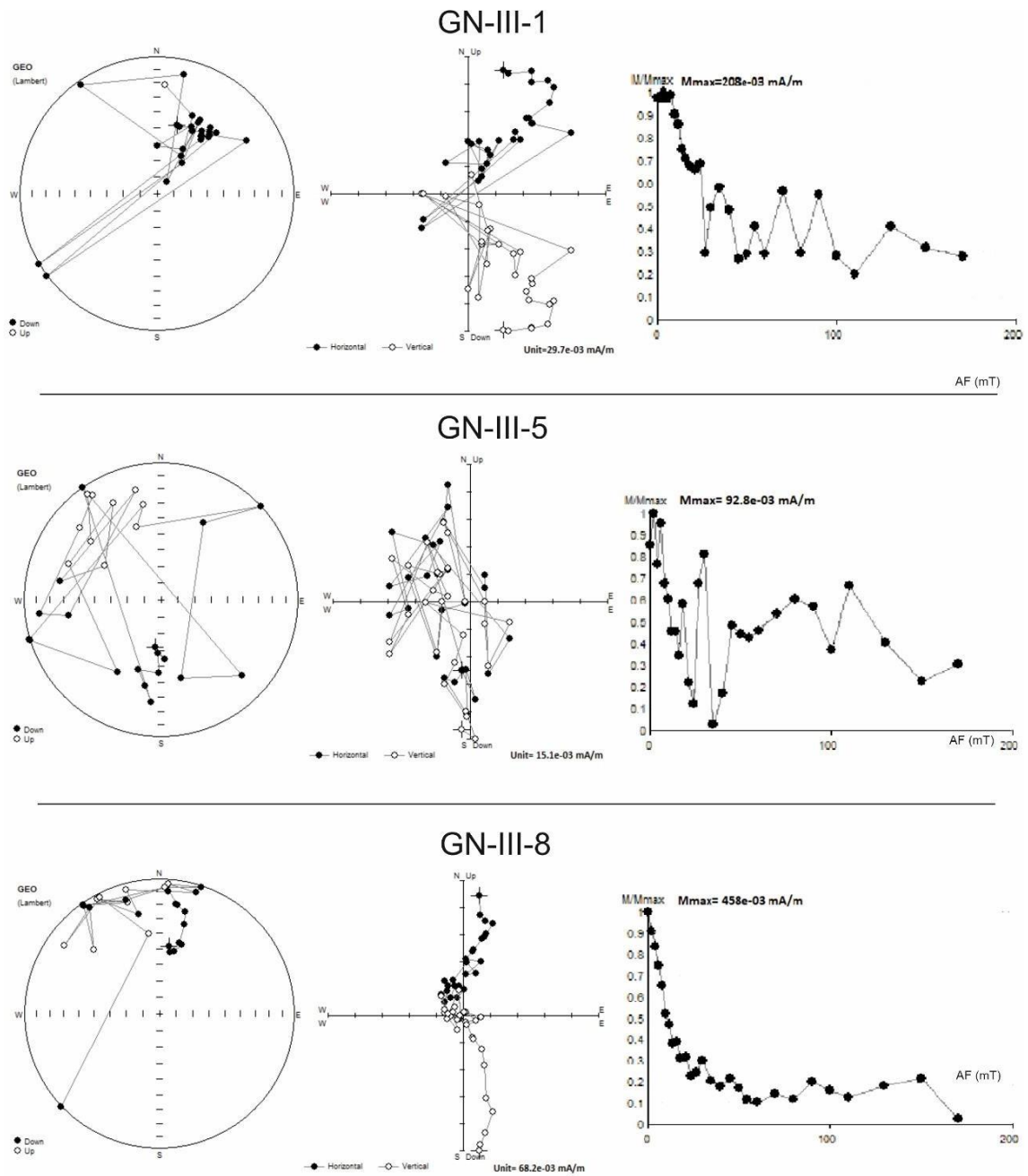


Figura 31 - Resultados da desmagnetização de amostras representativas da estalagmite GMA-III. Projeções estereográficas, projeções ortogonais e queda de intensidade durante desmagnetizações de campo alternadas (AF) das amostras GMA-III.1, GMA-III.5 e GMA-III.8.

V.II – Mineralogia magnética

De forma a ser possível entender a composição e origem dos portadores da magnetização, bem como a natureza da magnetização remanescente em Mira d'Aire, procedeu-se à medição das propriedades magnéticas das amostras das estalagmites e dos solos e rocha mãe recolhidos.

Após as amostras terem sido desmagnetizadas adquiriu-se a curva de MRI induzindo um campo magnético crescente e medindo a MRI adquirida para cada indução do campo até se atingir a magnetização remanescente isotérmica de saturação (MRI).

As curvas de MRI foram analisadas com uma função log-Gaussiana cumulativa, que pode ser capaz de identificar fases de diferentes coercividades e de forma a poder caracterizar os minerais que carregam magnetização, usando o software desenvolvido por Kruiver et al. (2001). Usou-se também o modelo de MaxUnmix (MaxBauer et al., 2016) disponível na página <http://shinyapps.its.carleton.edu/max-unmix/>, de modo a verificar o ajuste feito pelo software de Kruiver (Kruiver et al., 2001).

V.II.I – Curvas de magnetização remanescente Isotérmica (MRI)

A MRI foi induzida em oito amostras da estalagmite GMA-II, quatro amostras da estalagmite GN-III, quatro amostras de rocha mãe e duas amostras de solos, totalizando 18 amostras. A saturação SIRM é atingida por volta dos 100mT nas curvas das amostras da estalagmite GMA-II e dos solos. Nos carbonatos e nas amostras de estalagmite GNA- III a magnetização de saturação é superior e por volta de 200mT.

As curvas MRI foram depois tratadas no software MaxUnmix (Maxbauer et al., 2016). Para todas as amostras da estalagmite GMA-II foi considerada uma componente. No GN-III existem duas fases de coercividade diferente. Para a rocha mãe considerou-se duas componentes. Para os solos considerou-se também uma componente.

Os espécimes do espeleotema GMA-II são caracterizados por uma fase de baixa coercividade com $B_{1/2} < 30\text{mT}$, característica da magnetite e dominante em todas as amostras. As amostras possuem valores de coercividade média, $B_{1/2}$ ("mean acquisition field") mais divergentes entre si e do parâmetro de dispersão (DP) mais

elevados chegando até 0.4. Na figura 32 selecionaram-se dois dos espécimes mais representativos: GMA-II.17 e GMA-II.33. Consideraram-se estes espécimes por apresentarem uma curva menos ruidosa. Essas curvas poderiam ser ajustadas com um segundo componente, no entanto como esse componente teria intensidades de remanescência muito baixas optou-se por não se considerar e fazer o ajuste só com um componente.

Das amostras de solos, foram selecionadas duas amostras representativas, SMA-1 e SMA-3 com valores de DP e B1/2 quase idênticos. pouco divergentes.

Das amostras de rocha, selecionaram-se duas amostras representativas MA-2 e MA-4 com valores de DP e B1/2 pouco divergentes.

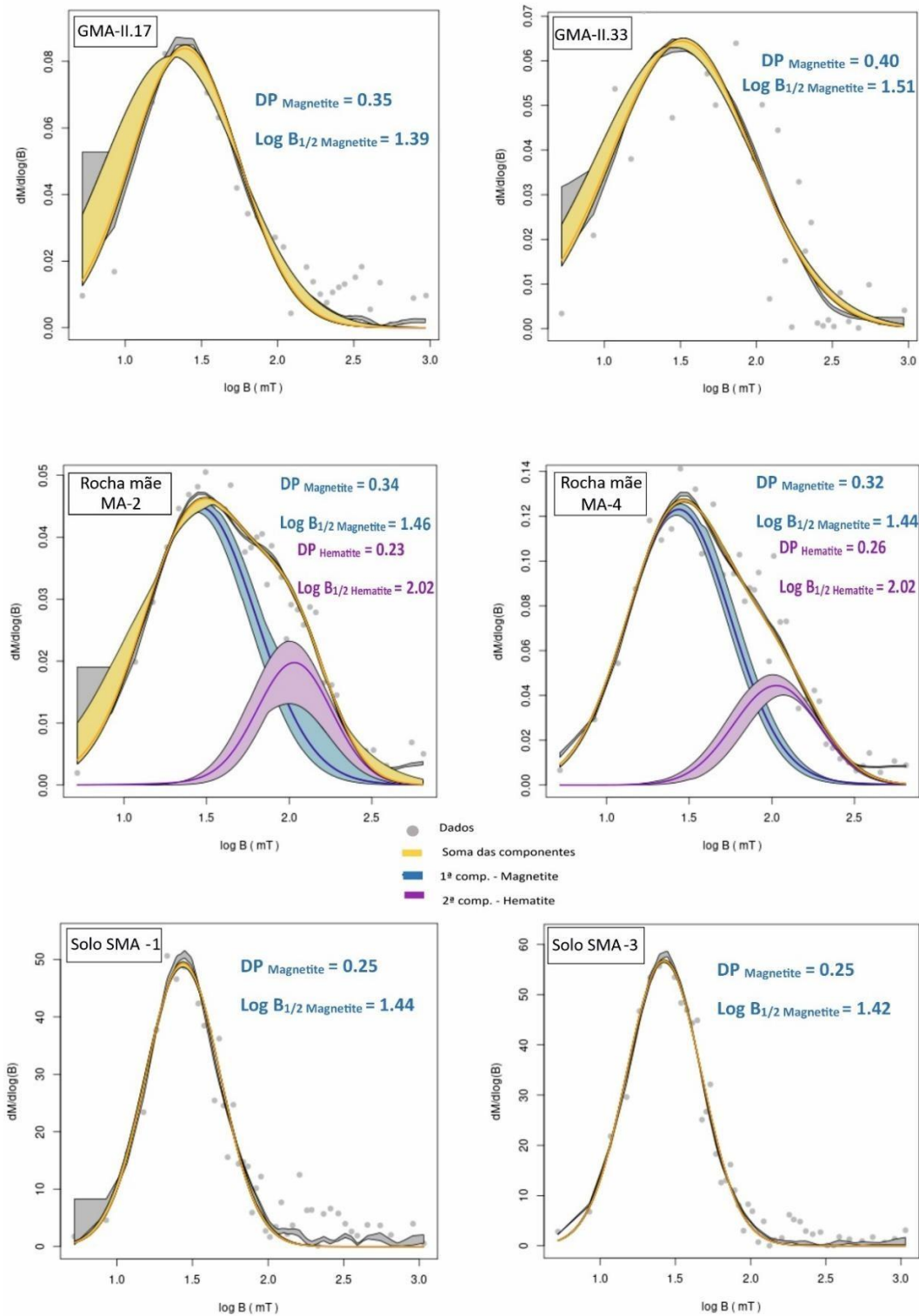


Figura 32 - Curvas de aquisição de magnetização remanescente isotérmica (MRI) da estalagmite GMA-II após tratamento dos dados com MAXUnmix. Do topo para baixo encontram se representadas duas curvas de MRI de dois espécimes de estalagmite representativos (GMA-II. 17 e GMA-II.33), curvas de MRI para duas amostras de rocha mãe (MA-2 e MA-4) e curvas de MRI para duas amostras de solos (SMA-1 e SMA-3). Para cada amostra tem também o valor de $B_{1/2}$ e o valor do parâmetro de dispersão DP.

Para as amostras da estalagmite GN-III também se fizeram curvas MRI (figura 33) tratadas no software MaxUnmix (Maxbauer et al., 2016) e escolheram-se quatro amostras representativas. A primeira componente a azul e a segunda componente a roxo podem ser visualizadas no “unmixing” dos componentes das curvas de MRI abaixo. Os valores de $B_{1/2}$ não variam muito. Os valores de DP são semelhantes para o primeiro componente no ajuste da curva de aquisição de MRI, mas mais elevados e divergentes nas curvas do MAXUnmix em que se identificaram dois componentes.

A componente 1 tem valor de coercividade média de 1.11-1.39 mT e com DP de 0.3-0.48. Estes valores são típicos de magnetite de baixa coercividade. A componente 2 tem valor de coercividade média de 1.78-1.86 mT e DP de 0.29-0.35 mT, típico de magnetite de alta coercividade ou hematite.

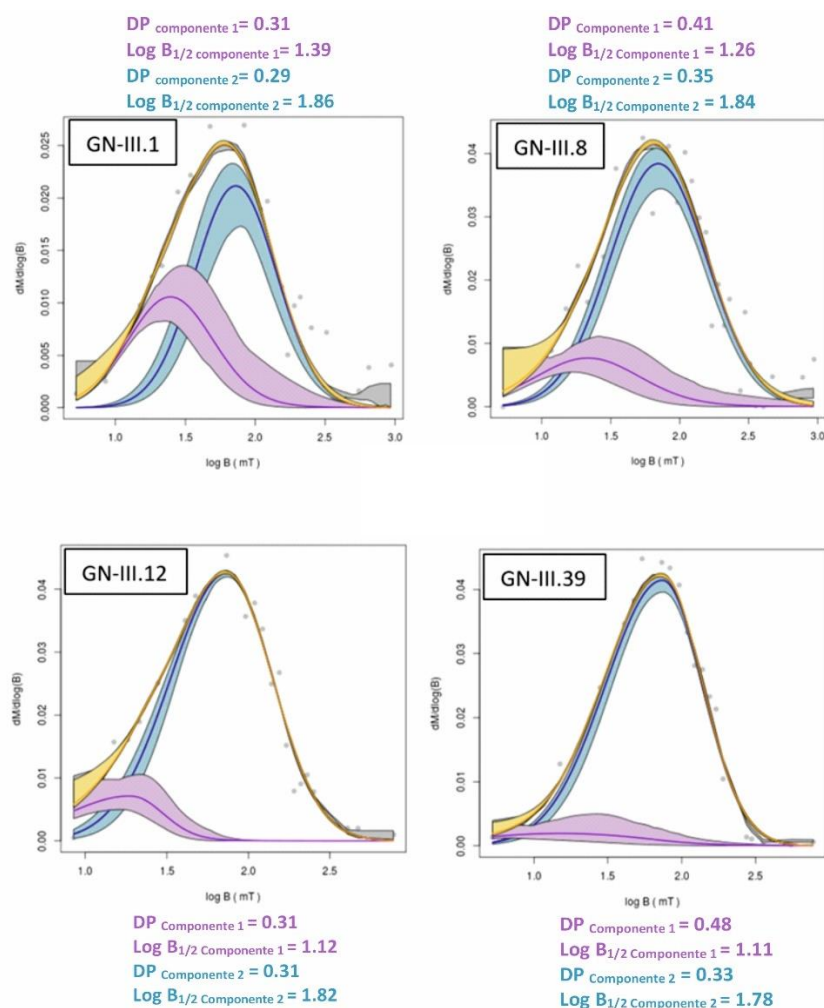


Figura 33 - Curvas de aquisição de magnetização remanescente isotérmica (MRI) de quatro amostras representativas da estalagmite GN-III após tratamento dos dados com MAXUnmix: GN-III.1, GN-III.8, GN-III.12 e GN-III.39. Para cada amostra tem também o valor de $B_{1/2}$ e o valor do parâmetro de dispersão DP. Componente 1 representada a roxo, componente 2 representada a azul, soma dos componentes a amarelo e os dados estão representados pelos círculos cinzentos.

V.II.II – Curvas de magnetização remanescente Anisterética (MRA)

Para construir os gráficos de MRA para a estalagmite (figura 34) usou-se os valores do CENIEH medidos em Burgos e normalizou-se o MRA pelo valor de saturação (SARM). Para as curvas MRA dos solos e de rocha, usaram-se os valores de campo AF desmagnetizante e o valor de MRA medida no JR6-A.

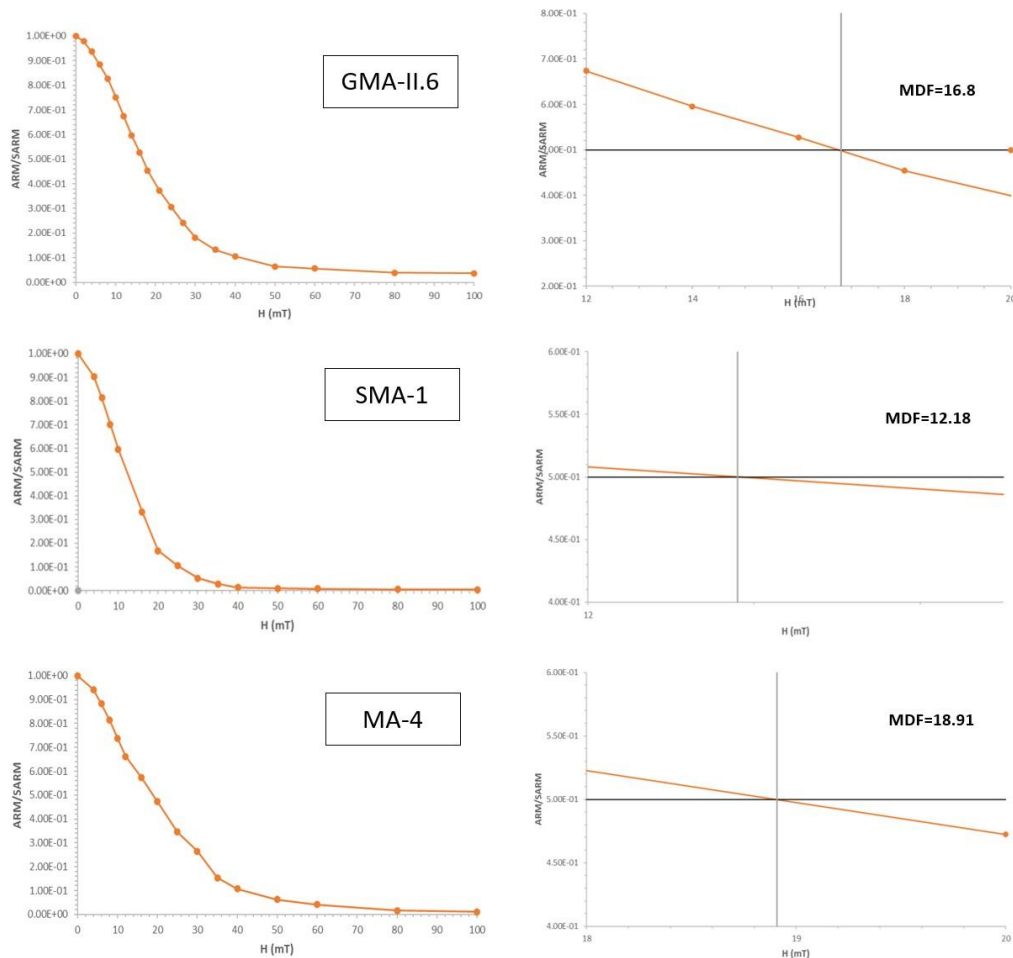


Figura 34 - Curvas de desmagnetização MRA de três amostras representativas, uma amostra de estalagmite (GMA-II.6), uma amostra de solo (SMA-1) e uma amostra de rocha mãe (MA-4). Para cada curva determinou-se o componente MDF (“mean destructive field”). As figuras à direita são um zoom do ponto de interseção que permite calcular o valor de MDF.

O MDF ou “mean destructive field” (campo destrutivo médio) está relacionado com a mudança de campo de partículas individuais. Por causa dos efeitos da ativação térmica o MDF também pode depender do tempo, especialmente para partículas magnéticas ultrafinas e por essa razão o MDF pode depender do número de pontos usado no processo de desmagnetização (Dunlop & West, 1969; Egli, R., 2004). O MDF calculou-se para as várias amostras identificando o ponto de interseção entre a

linha horizontal correspondente a metade da magnetização normalizada ($y=0.5$) e a linha vertical que indica o valor do campo correspondente. Usando o zoom do gráfico identificou-se qual o valor de campo em que as linhas cruzavam com a curva de desmagnetização MRA.

Na figura 34 optou-se por escolher o gráfico da amostra de carbonato com maior MDF, que é o que se deveria esperar que ocorra naturalmente na natureza.

Tabela 1 - Propriedades magnéticas para cada amostra da estalagmite GMA-II. DEC($^{\circ}$): declinação magnética; INC($^{\circ}$): inclinação magnética; MAD($^{\circ}$): desvio máximo angular, MRN: magnetização remanescente natural, MRA: magnetização remanescente anisterética, e χ : suscetibilidade. que correspondem a declinação e inclinação magnética, MAD que é o desvio máximo angular.

AMOSTRAS	D (CM) CENTRO	ESPESSURA (MM)	MASSA (G)	VOLUME (CCM)	DEC ($^{\circ}$)	INC ($^{\circ}$)	MAD ($^{\circ}$)	MRN [MA/M]	MRA (AM ² /KG)	χ (M ³ /KG)
GMA-II.1	0.5	0.5	6.89	2.54	59.6	61.6	2	1.885138	1.26E-03	-2.11E-09
GMA-II.2	1	0.5	5.55	2.05	73.5	59.4	1.5	1.416801	1.41E-03	-2.56E-09
GMA-II.3	1.5	0.5	5.40	1.99	71.2	58.8	1	1.876781	1.18E-03	-2.75E-09
GMA-II.4	2	0.5	6.72	2.48	66.4	66.7	0.8	1.70126	1.10E-03	-2.99E-09
GMA-II.5	2.5	0.5	5.64	2.08	65.8	64.2	0.9	1.975269	1.71E-03	-2.36E-09
GMA-II.6	2.9	0.4	5.35	1.98	73.5	56.9	0.8	2.391043	2.05E-03	-1.47E-09
GMA-II.7	3.3	0.4	5.49	2.02	53.1	63.9	3.6	2.441175	1.40E-03	-2.19E-09
GMA-II.8	3.7	0.4	4.01	1.48	73.9	55.3	0.9	2.784198	1.91E-03	-2.49E-09
GMA-II.9	4.1	0.4	5.32	1.96	72.1	54.1	0.9	3.313092	2.22E-03	-2.20E-09
GMA-II.10	4.5	0.4	3.62	1.34	66.5	35.8	2.1	3.545696	1.65E-03	-2.15E-09
GMA-II.11	4.9	0.4	4.12	1.52	138.5	-54.2	0.6	4.627731	2.16E-03	-1.81E-09
GMA-II.12	5.3	0.4	2.99	1.10	75	62.7	2.8	1.441482	1.13E-03	-1.95E-09
GMA-II.13	5.7	0.4	4.07	1.50	63.6	57.8	3.8	4.266682	8.78E-04	-2.19E-09
GMA-II.14	6.1	0.4	5.01	1.85	55.3	56.3	0.8	3.652181	1.26E-03	-7.35E-10
GMA-II.15	6.5	0.4	3.28	1.21	61.2	57.5	0.8	6.294062	1.30E-03	-1.27E-10
GMA-II.16	6.9	0.4	3.83	1.41	60.2	58.2	1	4.509596	2.50E-03	5.47E-10
GMA-II.17	7.3	0.4	3.98	1.47	65.3	58	1.1	4.465089	3.14E-03	9.98E-10
GMA-II.18	7.7	0.4	3.06	1.13	64.3	58.3	1.1	3.885417	2.58E-03	3.55E-09
GMA-II.19	8.1	0.4	4.18	1.54	60.3	52.9	1.1	3.208666	2.55E-03	4.21E-09
GMA-II.20	8.5	0.4	4.75	1.75	63	60.3	1.1	2.843103	2.62E-03	3.83E-09
GMA-II.21	8.9	0.4	6.66	2.46	64.2	58.1	1.2	2.47357	2.96E-03	2.19E-09
GMA-II.22	9.4	0.5	3.65	1.35	59	62.4	1	2.240452	5.72E-03	4.80E-09
GMA-II.23	9.9	0.5	3.50	1.29	61.8	62.3	1.1	1.281942	3.23E-03	2.49E-09
GMA-II.24	10.4	0.5	3.75	1.38	58.7	58.4	1.2	1.629755	4.46E-03	3.29E-09
GMA-II.25	10.9	0.5	4.43	1.63	64.3	59.2	0.8	1.727895	3.29E-03	1.14E-09
GMA-II.26	11.4	0.5	3.68	1.36	60.3	58.5	1.1	1.607263	3.13E-03	1.61E-09
GMA-II.27	11.9	0.5	3.49	1.29	57	61.8	1.4	1.932264	2.00E-03	5.74E-10
GMA-II.28	12.4	0.5	3.43	1.27	62.3	60.4	1.4	2.094984	1.06E-03	2.19E-09
GMA-II.29	12.9	0.5	4.32	1.60	59.9	61.1	1.3	2.59532	1.68E-03	1.50E-09
GMA-II.30	13.4	0.5	3.26	1.20	64.3	63.4	1.4	2.733728	1.79E-03	2.80E-10
GMA-II.31	13.9	0.5	3.95	1.46	64.4	58.3	1	1.815761	1.97E-03	-5.43E-10
GMA-II.32	14.4	0.5	4.14	1.53	73.6	60.5	1.1	3.459494	1.10E-03	-1.62E-09
GMA-II.33	14.9	0.5	3.39	1.25	72.9	55	1.1	3.492754	2.41E-03	-9.38E-10
GMA-II.34	15.4	0.5	4.19	1.55	70.1	58	0.8	1.195615	9.32E-04	-1.01E-09
GMA-II.35	15.9	0.5	3.22	1.19	73.9	60.6	1.1	3.116137	1.47E-03	-8.43E-10

GMA-II.36	16.4	0.5	3.22	1.19	75.6	56.6	0.5	3.808573	1.29E-03	-4.83E-10
GMA-II.37	16.9	0.5	3.17	1.17	59.9	62	1.3	3.380331	1.00E-03	-1.96E-09
GMA-II.38	17.4	0.5	4.07	1.50	66.8	57.2	0.8	3.329037	2.70E-03	1.63E-09
GMA-II.39	17.9	0.5	4.27	1.57	68.2	60.3	1	5.217183	2.43E-03	1.73E-09
GMA-II.40	18.4	0.5	4.06	1.50	68.8	58.8	1.3	4.856613	2.13E-03	1.31E-09
GMA-II.41	18.9	0.5	4.22	1.56	63.4	62	0.8	3.680321	5.99E-04	3.22E-09
GMA-II.42	19.4	0.5	3.70	1.36	63.2	62	1	5.36317	3.38E-03	3.07E-09
GMA-II.43	19.9	0.5	3.49	1.29	55.3	58.5	0.8	5.176482	2.52E-03	1.79E-09
GMA-II.44	20.4	0.5	3.08	1.14	66.5	57.1	1.3	1.216167	4.69E-03	9.47E-09
GMA-II.45	20.9	0.5	3.46	1.28	55.5	50.8	1	1.545223	3.68E-03	9.24E-09
GMA-II.46	21.4	0.5	3.94	1.45	67	57	0.9	1.208621	8.34E-03	1.62E-08
GMA-II.47	21.9	0.5	3.94	1.45	60	59.3	1.2	1.330202	1.43E-02	2.61E-08
GMA-II.48	22.4	0.5	7.06	2.61	58.8	65.7	1.1	1.441462	3.89E-02	6.18E-08

Tabela 2 - Resumo dos parâmetros que caracterizam os componentes magnéticos das amostras da estalagmite GMA-II e identificados após o “unmixing” das curvas de MRI: SIRM (mA/m), log B1/2, DP e contribuição de cada componente (%).

SAMPLE	D (CM)	MASS (G)	COMP. 1 (20-40 MT)					S-RATIO (calculado)
			%	SIRM (mA/m)	Log B1/2	B1/2	DP	
GMA-II.15	6.5	3.064	100	0.061	1.44	27.5	0.33	0.998
GMA-II.17	7.3	3.646	100	0.072	1.42	26.3	0.33	0.999
GMA-II.24	10.4	3.483	100	0.105	1.51	32.4	0.35	0.994
GMA-II.26	11.4	3.509	100	0.113	1.58	38.0	0.38	0.982
GMA-II.33	14.9	3.289	100	0.070	1.55	35.5	0.40	0.993
GMA-II.38	17.4	3.539	100	0.070	1.42	26.3	0.31	0.999
GMA-II.43	19.9	3.132	100	0.063	1.37	23.4	0.28	1.000
GMA-II.46	21.4	3.556	100	0.330	1.39	24.5	0.23	1.000

Tabela 3 - Resumo dos parâmetros que caracterizam os componentes magnéticos das amostras de solo e identificados após o “unmixing” das curvas de MRI: SIRM (mA/m), log B1/2, DP e contribuição de cada componente (%).

SAMPLE	MASS (G)	COMP. 1 (20-40 MT)					S-RATIO (calculado)
		%	SIRM (mA/m)	Log B1/2	B1/2	DP	
SM-1	9.5	100.0	30.3	1.44	27.5	0.24	1.000
SM-3	6.252	100.0	35.5	1.42	26.3	0.25	1.000

Tabela 4 - Resumo dos parâmetros que caracterizam os componentes magnéticos das amostras de rocha mãe identificados após o “unmixing” das curvas de MRI: SIRM (mA/m), log B1/2, DP e contribuição de cada componente (%).

SAMPLE	MASS (G)	COMP. 1 (20-40 MT)					COMP. 2 (50-80 MT)				S-RATIO (calculado)	
		%	SIRM (mA/m)	Log B1/5	B1/2	DP	%	SIRM	Log B1/2	B1/2		DP
MA-1	12.811	71	0.013	1.48	30.2	0.37	29.0	0.005	2.00	100.00	0.26	0.976
MA-2	12.071	78.4	0.038	1.47	29.5	0.33	21.6	0.011	2.03	107.15	0.21	0.991
MA-3	11.499	59.7	0.020	1.48	30.2	0.34	40.3	0.014	1.99	97.72	0.24	0.981
MA-4	12.63	74.8	0.092	1.44	27.5	0.29	25.2	0.031	2.00	100.00	0.25	0.986

Tabela 5 - Resumo dos parâmetros que caracterizam os componentes magnéticos das amostras da estalagmite GN-III e identificados após o “unmixing” das curvas de MRI: SIRM (mA/m), log B1/2, DP e contribuição de cada componente (%).

SAMPLE	MASS (G)	COMP. 1 (20-40 MT)					S-RATIO (calculado)
		%	SIRM (mA/m)	Log B1/2	B1/2	DP	
GN-III.1	6.426	75	0.021	1.75	56.2	0.33	0.976
GN-III.8	9.2	88	0.038	1.77	58.9	0.36	0.946
GN-III.12	9.791	100	0.038	1.77	58.9	0.36	0.951
GN-III.39	7.59	100	0.0365	1.76	57.5	0.34	0.965

V.III – Dados isotópicos

A relação entre a composição isotópica da calcite e o clima é complexa, dependendo não só da temperatura, mas também da quantidade de precipitação e quantidade de água que se perde por evaporação. A composição isotópica também depende da variação climática regional, que, por vezes, poderá diferir significativamente da tendência que se regista a nível global. Uma das desvantagens é que taxas de crescimento do espeleotema podem ser baixas (variam 1mm/ano até menos 1µm/ano), limitando a resolução.

Os dados da composição isotópica ($\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$) da estalagmite GMA- II foram fornecidos pelo meu orientador no âmbito do projeto SAMEPA (tabela 6) e foram medidos no laboratório de Burgos.

Na curva da variação da concentração isotópica de $\delta^{13}\text{C}$ ao longo da estalagmite GMA-II vêm-se valores estáveis por volta de -11 ‰, aumentando depois para valores de -7 ‰ na secção basal da estalagmite. Para a concentração de $\delta^{18}\text{O}$ os valores variam entre -4 ‰ e -3 ‰, tendo também um aumento que coincide com o de $\delta^{13}\text{C}$ na mesma secção da estalagmite (Figura 35).

Há uma forte correlação entre $\delta^{18}\text{O}$ no carbonato do solo e a água intemperizada (White, W., 2015). Devido a esta correlação a composição isotópica do carbonato do solo pode ser usada como um indicador paleoclimático, tendo em conta que a água transporta os minerais magnéticos, que também podem ter origem nos carbonatos até às estalagmites.

As alterações climáticas também têm vindo a ser associadas à concentração do CO_2 atmosférico. Devido ao grande fracionamento de isótopos de carbono associados à fotossíntese, estes mecanismos prevêm mudanças no $\delta^{13}\text{C}$ na atmosfera e oceanos (Fairchild, I. J., & Baker, A., 2012).

Para $\delta^{13}\text{C}$, há certos casos em que a forte diferença na composição isotópica entre as gramíneas C4 (fixam o CO_2 formando como primeira molécula o oxaloacetato, uma molécula com quatro carbonos) tolerantes à aridez e a vegetação C3 (cujo produto da fixação do carbono pelo ciclo de Calvin são moléculas com três carbonos, 3-fosfoglicerato) se reflete diretamente na alteração das assinaturas de $\delta^{13}\text{C}$ ao longo do tempo nos espeleotemas (Fairchild, I. J., & Baker, A., 2012). Existe esta relação vegetação-espeleotema, porque a mudança de vegetação pode influenciar a disposição e a concentração dos minerais magnéticos dentro do espeleotema.

Tabela 6 - Concentração isotópica de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ para as amostras da estalagmite GMA-II

AMOSTRAS	D13C (VPDB)	D18O (VPDB)
GMA-II.1	-11.25	-3.33
GMA-II.2	-10.86	-3.71
GMA-II 3	-10.12	-3.30
GMA-II 4	-10.36	-3.04
GMA-II 5	-10.66	-3.64
GMA-II 6	-8.06	-3.08
GMA-II 7	-9.40	-3.74
GMA-II 8	-8.35	-2.92
GMA-II 9	-7.94	-3.03
GMA-II 10	-7.62	-3.12
GMA-II 11	-7.20	-3.26
GMA-II 12	-8.45	-2.91
GMA-II 13	-7.01	-3.01
GMA-II 14	-7.15	-3.20
GMA-II 15	-8.18	-3.01
GMA-II 16	-9.87	-3.54
GMA-II 17	-8.54	-2.91
GMA-II 18	-9.32	-3.10
GMA-II 19	-7.64	-2.94
GMA-II 20	-7.73	-3.09
GMA-II 21	-8.40	-3.01
GMA-II 22	-10.06	-3.81
GMA-II 23	-10.49	-3.35
GMA-II 24	-10.75	-3.65
GMA-II 25	-10.67	-3.72
GMA-II 26	-10.68	-3.79
GMA-II 27	-10.63	-3.63
GMA-II 28	-10.45	-3.58
GMA-II 29	-10.54	-3.59
GMA-II 30	-10.30	-3.75
GMA-II 31	-10.38	-3.82
GMA-II 32	-11.12	-3.83
GMA-II 33	-11.16	-4.14
GMA-II 34	-11.15	-4.18
GMA-II 35	-11.03	-4.08
GMA-II 36	-11.14	-4.06
GMA-II 37	-10.75	-3.82
GMA-II 38	-10.51	-3.81
GMA-II 39	-10.09	-3.47
GMA-II 40	-10.47	-3.82
GMA-II 41	-10.07	-3.53
GMA-II 42	-10.08	-3.26
GMA-II 43	-10.32	-3.55
GMA-II 44	-9.96	-3.79
GMA-II 45	-9.21	-3.28
GMA-II 46	-10.37	-3.36
GMA-II 47	-9.49	-3.50
GMA-II 48	-8.47	-3.19

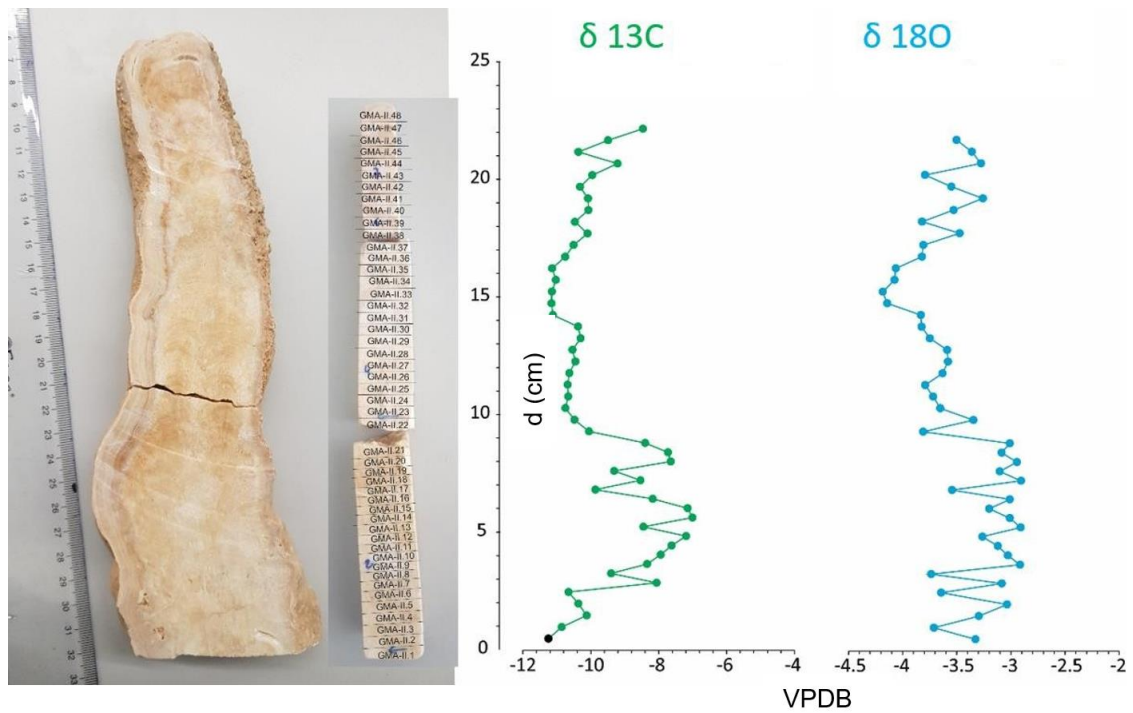


Figura 35 - curvas das concentrações isotópicas dos isótopos estáveis $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$. d: distância à base da estalagmite; VPDB (“Vienna Peedee Belemnite”) em ‰.

VI - Discussão de resultados

Paleomagnetismo

Para a estalagmite GMA-II todas as amostras analisadas produzem direções paleomagnéticas de inclinação positiva com exceção da amostra GMA-II.11 em que se registou uma direção de "inclinação paleomagnética negativa".

Após a desmagnetização a 30mT tinha sido removida mais de 90% da remanescência, como pode ser visto nos gráficos de queda de intensidade durante as desmagnetizações AF (figura 31), o que sugere que a magnetite é o principal componente magnético nestas amostras, como também é sugerido pela análise de curvas de aquisição de MRI. As direções magnéticas das amostras da GMA-II têm valores de declinação que variam entre 53° e 76° e valores de inclinação que variam entre 51° a 68° com exceção de GMA-II.11 com declinação $138,5^{\circ}$ e inclinação $-54,2^{\circ}$ e ainda GMA-II.10 que apresenta uma inclinação inferior às restantes ($35,8^{\circ}$), embora ainda seja positiva. Não foram notadas tendências de decréscimo da inclinação do topo para a base do espeleotema como em Ponte et al., 2017, o que indica que o campo magnético terrestre permaneceu constante durante o restante período.

A dispersão das direções magnéticas é baixa para as amostras da estalagmite GMA-II, contrastando com uma dispersão elevada para as amostras da estalagmite GMA-III. Nas amostras estudadas da estalagmite GMA-III não foi possível obter direções paleomagnéticas estáveis.

O ponto anômalo referido na amostra GMA-II.11 com valor de declinação $138,5^{\circ}$ e valor de inclinação $-54,2^{\circ}$ pode ter várias interpretações e deveria ser devidamente analisado.

Inicialmente foi considerada a hipótese de ser um erro de medição. Isto poderia acontecer se a amostra tivesse sido inserida ao contrário no magnetómetro, então o vetor encontrar-se-ia ao contrário com inclinação negativa ao invés de ser positiva. Então nesse caso, se a amostra ficasse ao contrário deveria ter mais 180° na declinação.

Outra das hipóteses pode ser a ocorrência de uma variação abrupta da direção do campo magnético terrestre. Acontece que a amostra GMA-II.11 tem uma direção paleomagnética muito estável com todas as direções parecidas e os vetores bem definidos então, a hipótese da inversão do campo magnético terrestre é viável.

Também na amostra GMA-II.10 poderá corresponder a um campo transicional.

Pela figura 30 pode-se ver que a inclinação é perfeitamente antipodal passando de -60° para 60° , o que seria de esperar numa inversão do CMT em que a inclinação passa de positiva para negativa. No entanto, a declinação passa de 60° a $\sim 130^\circ$, então a inversão não é completa e além disso também só se observa numa amostra, ou seja, trata-se de uma variação muito rápida. A ocorrência de uma variação do CMT num curto espaço de tempo sem chegar completamente à inversão corresponderia ao que se chama de excursão magnética. Sendo possível que as excursões representem uma reversão do CMT que foi abortada (Jacobs, J. A., 1994).

Também se vê que existe inclinação magnética negativa nas amostras da estalagmite GMA- II das projeções estereográficas da figura 29. Esta figura representa os mesmos dados das direções paleomagnéticas obtidas ao longo de toda a estalagmite GMA-II, a partir dos quais se calculou a componente magnética média de cada amostra para representar os vetores. Então esta figura 29 corrobora a hipótese da excursão magnética registada na estalagmite GMA-II.

Apesar de existirem muitas excursões ao longo do tempo geológico seria de interesse para este estudo saber qual seria a excursão e se o evento já teria sido identificado em outros estudos. No entanto é impossível saber porque a estalagmite não foi datada. Houve uma tentativa para datar a estalagmite usando o método radiométrico de U-Th, mas este método não resultou porque havia muito tório detrítico a contaminar as amostras.

Na estalagmite GN-III observou-se que quanto ao paleomagnetismo a magnetização é instável e as direções magnéticas são aleatórias. Uma hipótese para a estalagmite Gn-III não ser boa candidata para estudos paleomagnéticos poderia ser baixa concentração de minerais magnéticos, mas não é o caso porque os carbonatos que formam a Gruta nova do Santuário são os mesmos da Gruta de Mira d'Aire e à partida não se esperaria uma concentração diferente e o solo típico de alteração do carbonato no clima de Portugal (*terra rossa*) também é o mesmo. Os fluídos que destroem a calcite poderiam ter destruído os minerais magnéticos. No entanto, a calcite é bem mais frágil e os óxidos de ferro são muito resistentes, sendo difícil imaginar um cenário desses apesar de que as marcas de dissolução são bem evidentes ao longo da estalagmite atravessando o seu centro e sendo transversal a todas as amostras (figura 36). Mas pode ter havido também uma menor capacidade de a água trazer os minerais devido a uma menor cobertura de solo.



Figura 36 - Marcas da dissolução da calcite numa seção da estalagmite GN-III.

Análise das curvas de MRI

Para os espécimes de carbonato / rocha mãe distinguem-se claramente duas componentes: uma fase de baixa coercividade, correspondente à magnetite (componente 1); e uma fase de maior coercividade (componente 2), com valores no domínio da hematite. Pode existir também alguma goethite, no entanto não foi considerada uma terceira componente porque a sua baixa intensidade de remanescência poderia levar a ajustes da curva mais ruidosos em todas as amostras de rocha geradora analisadas (tabela 4). Os valores de $B_{1/2}$ são bastante homogêneos para cada um dos componentes. Já os valores de DP têm alguma variação do componente 1 (0.29-0.37) para o componente 2 (0.21-0.26). Sabe-se também que o componente 1 é dominante em todas as amostras contribuindo com 60%-75% do total de remanescência.

No ajuste realizado com o software Kruiver (Kruiver et al., 2001) para decomposição da curva de aquisição da magnetização remanescente em componentes de diferentes coercividades, é visível um aumento de curva no final para as amostras MA de carbonatos. Este aumento representa o início de uma terceira componente e é indicador de que as amostras possuem um pouco de goethite. A goethite é um hidróxido de ferro, que geralmente vem da oxidação da pirite, tem alta coercividade, por norma com o valor de $\log B_{1/2}$ acima de 3 e observa-se frequentemente em rochas sedimentares.

O valor de dispersão (DP) também pode ser útil para informar sobre o tamanho de grão das partículas magnéticas dos espeleotemas. O valor de DP depende primeiro do tipo de mineral e depois do tamanho de grão, apresentando valores maiores para a magnetite detrítica. É bem visível para amostras MA a diferença de valores de DP do primeiro para o segundo componente. Com valores entre 0.21 e 0.26 para o segundo componente pode-se dizer que se trata de uma população com tamanho de grão fino e homogêneo.

As amostras de solos apresentam só um componente dominante para as duas amostras que é a magnetite. Têm valores de $B_{1/2}$ homogêneos e valores de DP mais baixos que para as amostras de estalagmite e de rocha mãe.

O intervalo de erros varia também nas amostras sendo menor para as amostras de solos e maior para as amostras de rocha-mãe.

No entanto, na rocha, uma outra componente, a goethite, é muito subjetiva e os pontos que lhe são correspondentes são muito poucos, pelo que não seria possível fazer um ajuste da curva adequado. Então esses pontos não foram considerados.

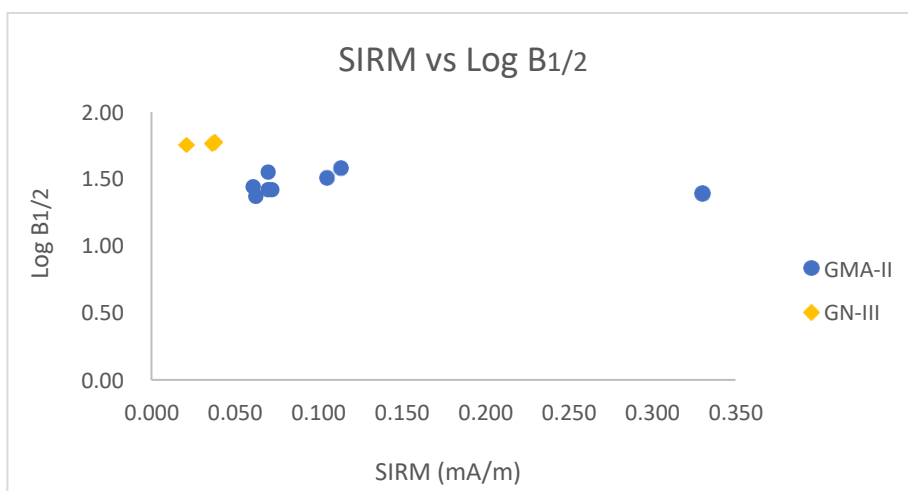


Figura 37 - Projeção dos pontos das duas estalagmites num gráfico de SIRM vs Log B_{1/2}. Os componentes representados são a magnetite, componente 1 (único) para a GMA-II e a hematite, componente 2 para a GN-III.

Vê-se através do Gráfico da SIRM versus Log B_{1/2} (figura 37) que nas amostras de GN-III não é preciso induzir um campo tão forte para chegar ao valor de B_{1/2}, que é superior ao valor de B_{1/2} para as amostras de GMA-II. O componente representado do GN-III é um mineral magnético de maior coercividade que o mineral do componente representado do GMA-II.

Mineralogia magnética: Diagrama de Egli

O diagrama de Egli (2004) permite projetar os componentes magnéticos em diferentes clusters que estão representados pelos retângulos e elipses cuja extensão é igual a quatro vezes o desvio padrão das propriedades magnéticas dos componentes em cada cluster de acordo com o seu estudo. Esses grupos são: BS que representam os magnetossomas de baixa coercividade, BH ou magnetossomas de alta coercividade, EX que é a magnetite extracelular ultrafina, PD é a magnetite pedogénica, D são partículas detríticas transportadas pela água, ED são partículas transportadas pelo vento, UP são partículas atmosféricas causadas por poluição urbana e o componente L é a maghemite.

Para projetar os pontos no diagrama (na figura 38) usaram-se os valores de MDF calculados a partir da curva de desmagnetização MRA para os valores de x. Para os valores de y foi preciso calcular o valor de K_{ARM}/MRI . Em que o valor de MRI é o SIRM da componente 1 (magnetite) que foi calculado através da separação dos componentes (“unmixing”) da curva de MRI. O valor de K_{ARM} é calculado através do valor de saturação de MRA (SARM).

O resumo dos parâmetros necessários para projetar os pontos no diagrama de Egli encontra-se na tabela 7.

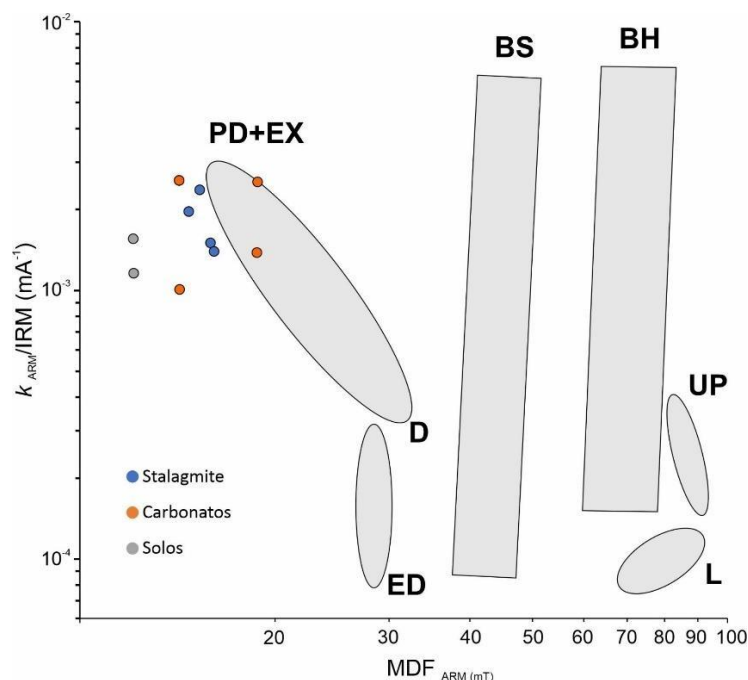


Figura 38 - Propriedades magnéticas das amostras de estalagmite GMA-II, solos e carbonatos plotadas no diagrama de Egli (2004). D: magnetite detrítica; EX: magnetite ultrafina extracelular; ED: magnetite transportada pelo vento; BS: biomagnetite “soft”; BH: biomagnetite “hard”; L: maghemite (loess); UP: partículas atmosféricas.

Tabela 7 - Cálculo dos parâmetros necessários para projetar os pontos das amostras no diagrama de Egli.

SAMPLES	MDF	SARM (A/M)	KARM	SIRM COMP. 1 (A/M)	KARM/MRI (MA ⁻¹)
GMA-II.26	16.2	6.24E-03	1.57E-04	1.13E-01	1.39E-03
GMA-II.38	15.4	6.55E-03	1.65E-04	7.00E-02	2.35E-03
GMA-II.46	16	1.96E-02	4.93E-04	3.30E-01	1.49E-03
MA-1	18.87	7.12E-04	1.79E-05	1.30E-02	1.37E-03
MA-2	14.32	3.85E-03	9.68E-05	3.80E-02	2.55E-03
MA-3	14.34	7.99E-04	2.01E-05	2.00E-02	1.00E-03
MA-4	18.91	9.22E-03	2.32E-04	9.20E-02	2.52E-03
SMA-1	12.18	1.389E+00	3.49E-02	3.03E+01	1.15E-03
SMA-3	12.16	2.186E+00	5.49E-02	3.55E+01	1.55E-03

O diagrama de Egli também permite confirmar que os minerais magnéticos contidos na estalagmite vêm dos solos que cobrem o sistema cársico e da rocha mãe, o que está de acordo com o que se tem observado em outros estudos de outras estalagmites na literatura (Font et al. 2014, Ponte et al. 2017).

No diagrama de Egli, os pontos da rocha mãe ficaram mais dispersos do que seria de esperar. As partículas magnéticas detríticas “D” que estão contidas nas rochas sedimentares situam-se na parte inferior do cluster e mais à direita, então deveriam aparecer no gráfico os pontos da rocha mãe mais deslocados para a direita, enquanto que a magnetite pedogénica “PD” é parte superior do cluster. No entanto no caso de Mira d’Aire esses resultados não são claros e só dois pontos são projetados mais à direita enquanto os restantes pontos correspondentes às amostras de rocha são projetados mais ou menos no mesmo local que os pontos pertencentes à estalagmite. Para esta projeção atípica dos pontos da rocha-mãe podem existir várias hipóteses: grande variedade de partículas magnéticas de amostra para amostra ou grande alteração da rocha. No entanto, parece mais provável que por a rocha ser alterada por meteorização, tenha ocorrido uma grande alteração dos minerais e já as partículas magnéticas também tinham sido alteradas e oxidadas.

Dados isotópicos

As medições magnéticas de espeleotemas podem fornecer informação paleoambiental útil. No entanto os resultados isotópicos de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ não têm uma relação clara aparente com a MRI (White, W., 2015). Através dos gráficos da figura 39 também se observa que não parece haver uma correlação entre a suscetibilidade magnética c e $\delta^{13}\text{C}$ e entre c e $\delta^{18}\text{O}$. Nas curvas de concentração isotópica de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ observou-se também uma maior concentração na seção inferior da estalagmite (figura 35).

Foram feitos gráficos de correlação das concentrações isotópicas $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ com a suscetibilidade χ (figura 38). No entanto, a dispersão dos dados indica que não existe uma correlação forte.

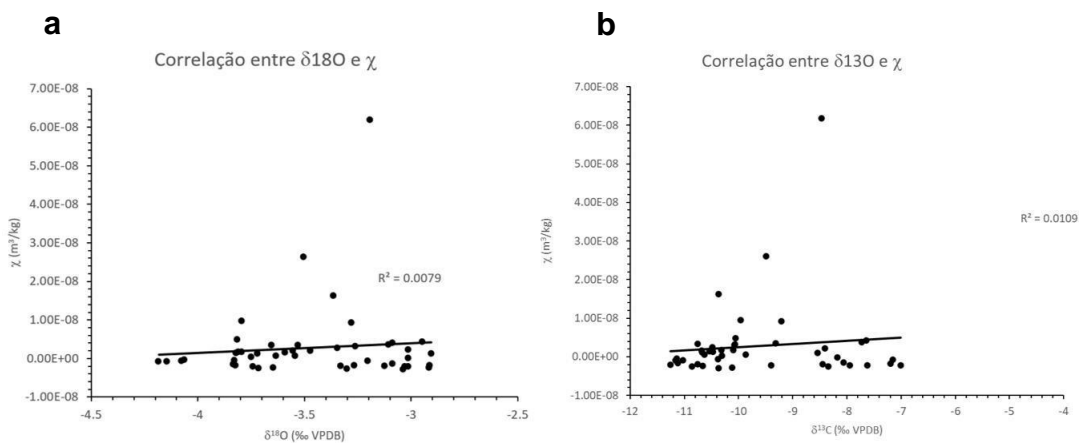


Figura 39 - Gráficos de correlação: a) entre a suscetibilidade magnética χ e $\delta^{13}\text{C}$ e b) entre χ e $\delta^{18}\text{O}$.

VII - Conclusões

Este estudo paleomagnético levou às seguintes conclusões:

1. Os dados paleomagnéticos da estalagmite GMA-II mostraram uma magnetização estável com direções magnéticas coerente entre si. Os vetores magnéticos calculados a partir da análise de componente principal (ACP) aponta para a origem, com valores de desvio angular máximo (DAM) inferior a 4° , o que indica vetores magnéticos bem definidos, com uma magnetização de origem primária. As direções magnéticas são próximas de $60-70^\circ$ de declinação e com uma inclinação média de $\sim 60^\circ$. O fato de a estalagmite não ter sido orientada no campo não permite comparar os valores de declinação das amostras com a declinação do campo magnético terrestre atual. Porém, os valores da inclinação magnética registada na estalagmite GMA-II ($\sim 60^\circ$) são próximos da inclinação magnética do campo magnético terrestre em Portugal (Inc. $\sim 53^\circ$). Foram registadas inclinações negativas num nível da estalagmite, que corresponde provavelmente a uma excursão geomagnética (variação abrupta e rápida do campo magnético terrestre). A partir destas observações, podemos concluir que a magnetização remanescente da estalagmite GMA-II é primária e que esta estalagmite é uma boa candidata para estudos paleomagnéticos futuros.
2. A estalagmite GN-III da Gruta Nova do Santuário, mostra direções magnéticas aleatórias nas projeções estereográficas e diagramas ortogonais, com padrões de desmagnetização em campo alternado caóticos, não sendo uma boa candidata para estudos paleomagnéticos. Comparando os valores da intensidade da magnetização da GMA-II com os valores da intensidade da magnetização da GN-III é possível observar que a da GN-III tem uma intensidade de uma a duas ordens de grandeza inferior que da GMA-II, o que indica que a quantidade de minerais portadores da magnetização da GN-III é bastante inferior à da GMA-II. Essa concentração muito baixa de minerais magnéticos portadores da magnetização poderia explicar a fraca intensidade magnética e o carácter caótico dos vetores magnéticos. A análise das curvas de magnetização isotérmica remanescente (MRI) indica valores de magnetização isotérmica de saturação inferior à da GMA-II (Fig. 37). Uma outra explicação possível é que os minerais magnéticos presentes na GN-III não sejam suficientemente estáveis para guardar uma magnetização, como é por exemplo o caso de partículas de tamanho MD, ou que corresponde a uma mistura de minerais primários (de origem pedogénica) e secundários (formados depois por processos químicos por exemplo). Na fotografia da Figura 36, observa-se que o centro da

estalagmite sofreu dissolução, com a presença de calcite secundária que preencheu as cavidades posteriormente à dissolução. Este processo pode ter como consequência a alteração e oxidação dos minerais magnéticos preexistentes e a formação de novos minerais magnéticos cuja orientação será diferente da orientação dos minerais magnéticos primários. Neste processo, a magnetização, que resulta da soma vetorial da orientação dos momentos magnéticos por volume, pode ser baixa e ter direções aleatórias deste tipo.

3. O espectro de coercividade das amostras de estalagmite GMA-II está de acordo com estudos previamente publicados (Lascu & Feinberg, 2011; Osete et al., 2012; Bourne et al., 2015) e o principal componente magnético é a magnetite detrítica e pedogénica (Egli, 2004). Também se conclui que as partículas finas de magnetite provêm dos solos e rocha à superfície e que os seus grãos são transportados e incorporados na estalagmite, como é comprovado através do diagrama de Egli (2004) onde se observa que os dados dos solos e os dados da estalagmite se situam na área do cluster PD+EX e D, ou seja na mesma região das partículas detríticas e magnetite pedogénica podendo existir simultaneamente (figura 38). Sendo assim pode-se considerar que o estudo da estalagmite GMA-II da Gruta de Mira d'Aire forneceu informação importante e permitiu contribuir para aumentar a informação disponível acerca domagnetismo de espeleotemas.
4. A análise das composições isotópicas de carbono e oxigénio da estalagmite GMA-II revelaram variações coerentes ao longo da estalagmite (Fig. 35), com intervalos de valores relativamente mais altos (parte inferior da estalagmite na Figura 35) e intervalos de valores mais baixos (parte superior). Este padrão de variação é geralmente observado e indicativo de variações climáticas de tipo glacial/interglacial, ou mesmo de variações climáticas locais. Qualquer que seja a origem destas variações, elas demonstram um sinal primário, provavelmente de origem primária, que permite testar se existe uma correlação entre propriedades magnéticas e variações climáticas. Neste caso, e contrariamente aos trabalhos anteriores mencionados na secção I.I. II. não se verifica tal correlação com a suscetibilidade magnética, tendo os valores do coeficiente de determinação R² extremamente baixo (~0.001; Fig. 39)

Referências

- Bourne, M. D., Feinberg, J. M., Strauss, B. E., Hardt, B., Cheng, H., Rowe, H. D., Springer, G., & Lawrence Edwards, R. (2015). Long-term changes in precipitation recorded by magnetic minerals in speleothems. *Geology*, 43 (7): 595–598. doi: <https://doi.org/10.1130/G36695.1>
- Burstyn, Y., Shaar, R., Keinan, J., Ebert, Y., Ayalon, A., Bar-Matthews, M., Feinberg, & J. M. (2021). Holocene wet episodes recorded by magnetic minerals in stalagmites from Soreq Cave, Israel. *Geology*, 50 (3): 284–288. doi: <https://doi.org/10.1130/G49383.1>
- Butler, R. F. (1992), *Paleomagnetism: Magnetic Domains to Geologic Terranes*, Blackwell Scientific Publications, Boston.
- Dunlop, D. J., & Özdemir, Ö. (1997). *Rock Magnetism: Fundamentals and Frontiers*. Cambridge University Press. Cambridge, U.K.
- Egli, R. Characterization of Individual Rock Magnetic Components by Analysis of Remanence Curves, 1. Unmixing Natural Sediments. (2004). *Studia Geophysica et Geodaetica* 48, 391–446. <https://doi.org/10.1023/B:SGEG.0000020839.45304.6d>
- Fairchild, I. J. & Baker, A. (2012). *Speleothem Science: From Process to Past Environments*. Wiley-Blackwell. UK.
- Font, E., Ponte Neto, C. F., & Ernesto, M. (2011). Paleomagnetism and rock magnetism of the Neoproterozoic Itajaí Basin of the Rio de la Plata craton (Brazil): Cambrian to Cretaceous widespread remagnetizations of South America. *Gondwana Research* 20, 782–797. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2011.04.005>
- Font, E., Veiga-Pires, C., Pozo, M., Carvallo, C., Siqueira Neto, A. C., Camps, P., Fabre, S., & Mirão, J. (2014). Magnetic fingerprint of southern Portuguese speleothems and implications for paleomagnetism and environmental magnetism. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 119 (11), 7993-8020. <https://doi.org/10.1002/2014JB011381>
- Glatzmaier, G.A. & Coe, R. S. (2015). Magnetic Polarity Reversals in the Core. Em: Gerald Schubert (Ed) *Treatise on Geophysics* (Vol.8, 2^a ed, 279-295). Oxford. Elsevier.
- Jacobs, J. A. (1994). *Revearsals of the Earth's Magnetic Field*. Cambridge University Press. Cambridge
- Jaqueto, P., Trindade, R. I. F., Feinberg, J. M., Carmo, J., Novello, V.F., Stríkis, N. M., Cruz, F. W., Shimizu, M. H., & Karmann, I. (2021). Magnetic Mineralogy of Speleothems from Tropical-Subtropical Sites of South America. *Frontiers in Earth Science* 9. <https://doi.org/10.3389/feart.2021.634482>
- Kruiver, P.P., Dekkers, M.J., & Heslop, D. (2001). Quantification of magnetic coercivity components by the analysis of acquisition curves of isothermal remanent magnetisation. *Earth and Planetary Science Letters* 189 (3-4), 269/276.

- Laj, C. e Channell, J. E. T. (2015). 5.10 Excursões geomagnéticas. Em G. Schubert (Ed.), *Tratado de geofísica* (Vol. 5, 2ª ed., 343-383). Amsterdão. Elsevier.
- Lascu, I. & Feinberg, J.M. (2011), Speleothem magnetism: Quaternary Science Reviews, v. 30, p. 3306–3320, <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2011.08.004>.
- Lascu, I., Feinberg, J. M., Dorale, J. A., Cheng, H., & Lawrence Edwards, R. (2016). Age of the Laschamp excursion determined by U-Th dating of a speleothem geomagnetic record from North America. *Geology* 44 (2), 139–142. <https://doi.org/10.1130/G37490.1>
- Latham, A. G., H. P. Schwarcz, D. C. Ford, and G. W. Pearce (1979), Paleomagnetism of speleothem deposits, *Nature*, 280, 383-385.
- Latham, A. G., H. P. Schwarcz, and D. C. Ford (1986), The paleomagnetism and U-Th dating of Mexican speleothem, *Earth and Planetary Science Letters*, 79, 195-207.
- Manuppella, G.; Antunes, M. T.; Almeida, C.; Azerêdo, A. C.; Barbosa, B.; Cardoso, J. L.; Crispim, J. A.; Duarte, L. V.; Martins, L. T.; Ramalho, M. M.; Santos, V. F. & Terrinha, P. (2000). *Notícia Explicativa da Folha 27-A, Vila Nova de Ourém*, 2ª edição ed. Lisboa: Instituto Geológico e Mineiro.
- Martins, A. F. (1949). Maciço Calcário Estremenho. Contribuição para um Estudo de Geografia Física. Tese de Doutoramento em Ciências Geográficas, Universidade de Coimbra.
- Maxbauer, D.P., Feinberg, J.M., & Fox, D.L. (2016), MAX UnMix: A web application for unmixing magnetic coercivity distributions: *Computers & Geosciences*, v. 95, p. 140–145, <https://doi.org/10.1016/j.cageo.2016.07.009>.
- Merrill, R. T. (1983). *The Magnetic Field of the Earth: Paleomagnetism, the Core and the Deep Mantle*. San Diego and London. Academic Press.
- Morinaga, H., Inokuchi, H., & Yaskawa, K (1989), Palaeomagnetism of stalagmites (speleothems) in SW Japan: *Geophysical Journal*, v. 96, p. 519–528, doi:10.1111/j.1365-246X.1989.tb06011.x.
- Openshaw, S., A. Latham, and J. Shaw (1997), Speleothem palaeosecular variation records from China; their contribution to the coverage of Holocene palaeosecular variation data in East Asia; Paleosecular variation and intensity, *Journal of Geomagnetism and Geoelectricity*, 49, 485-505.
- Osete, M.-L., Martín-Chivelet, J., Rossi, C., Lawrence Edwards, R., Egli, R., Muñoz-García, M. B., Wang, X., Pavón-Carrasco, F. J., & Heller, F. (2012). The Blake geomagnetic excursion recorded in a radiometrically dated speleothem. *Earth and Planetary Science Letters*, 353-354, 173–181. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.07.041>
- Ponte, J. M., Font, E., Veiga-Pires, C., Hillaire-Marcel, C., & Ghaleb, B. (2017). The effect of speleothem surface slope on the remanent magnetic inclination. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 122 (6), 4143-4156. <https://doi.org/10.1002/2016JB013789>

- Ponte, J. M., Font, E., Veiga-Pires, C., & Hillaire-Marcel (2018). Speleothems as Magnetic Archives: Paleosecular Variation and a Relative Paleointensity Record from a Portuguese Speleothem. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 19 (9), 2962–2972. <https://doi.org/10.1029/2018GC007651>
- Ribeiro, A.; Antunes, M. T.; Ferreira, M. P.; Rocha, R. B.; Soares, A. F.; Zbyszewski, G.; Moitinho de Almeida, F.; Carvalho, D. & Monteiro, J. H. (1979). *Introduction à la géologie générale du Portugal*: Serviços Geológicos de Portugal.
- Strauss, B.E., Strehlau, J.H., Lasca, I., Dorale, J.A., Penn, R.L., & Feinberg, J.M. (2013), The origin of magnetic remanence in stalagmites: Observations from electron microscopy and rock magnetism: *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, v. 14, p. 5006–5025, doi: 10.1002 /2013GC004950.
- Thompson, R., & Oldfield, F. (1986). *Environmental Magnetism*. Allen & Unwin. London.
- White, W. M. (2015). *Isotope Geochemistry*. Wiley Blackwell. UK.
- Zhu, Z. M., Zhang, S. H., Tang, C. Y., Li, H. Y., Xie, S. C., Ji, J. L., & Xiao, G. Q. (2012). Magnetic fabric of stalagmites and its formation mechanism. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 13, Q06006. <https://doi.org/10.1029/2011GC003869>

