

Universidade de São Paulo
Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas
Departamento de Geofísica

JANINE ARAUJO DO CARMO

A anomalia geomagnética do Levante: perspectivas a partir de
registros paleomagnéticos de estalagmites do Marrocos

São Paulo

2023

JANINE ARAUJO DO CARMO

A anomalia geomagnética do Levante: perspectivas a partir de
registros paleomagnéticos de estalagmites do Marrocos

Tese apresentada ao Departamento de
Geofísica do Instituto de Astronomia,
Geofísica e Ciências Atmosféricas da
Universidade de São Paulo como requisito
parcial para obtenção do título de Doutora em
Ciências.

Área de Concentração: Geofísica
Orientador: Prof. Dr. Ricardo Ivan Ferreira da
Trindade

São Paulo

2023

Aos meus pais, Carlos e Andréa, à minha
irmã, Julia, e à minha companheira, Roberta.
Sem vocês, nada seria possível.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Agradeço ao meu orientador, professor Dr. Ricardo Trindade, pela sua orientação, paciência, incentivo e entusiasmo em compartilhar seus conhecimentos. Essas qualidades, somadas à sua amizade e companheirismo, foram fundamentais em toda a minha jornada acadêmica.

Aos Profs. Dr. Chico Bill, Dr. Ivo Karmann e Dr. Nicolás Stríkis pelas discussões científicas e ensinamentos sobre o sistema cárstico, que certamente contribuíram muito para a minha formação.

I am grateful to Professor Roger Fu for his significant contribution to this project, opening new horizons for me in the field of magnetic microscopy.

A todos os coordenadores do programa de pós-graduação de geofísica que atuaram durante a minha formação, agradeço pela disposição, agilidade e por estarem sempre abertos ao diálogo.

Ao Laboratório de Paleomagnetismo da Universidade de São Paulo (USPmag) e a toda a Paleogalera, agradeço de coração pelas inúmeras discussões científicas, risadas, experiências enriquecedoras e pela alegria que vocês trouxeram para cada um dos meus dias.

A todos os amigos com os quais convivi durante esse período e que me apoiaram ao longo de todo o processo, expresso minha imensa gratidão por cada palavra de carinho, apoio e incentivo. Suas presenças foram fundamentais para me fortalecer e encorajar durante essa jornada, e sou profundamente grata.

À minha família, Carlos, Andréa e Júlia, pelo apoio incondicional. Não há palavras suficientes para descrever a imensa gratidão que sinto em relação a vocês.

À minha companheira, Roberta, que foi mais do que essencial durante todos os momentos desta jornada.

RESUMO

A Anomalia geomagnética do Levante (LIAA) refere-se a um fenômeno geomagnético incomum ocorrido entre o início do primeiro milênio antes da era comum. Essa anomalia foi identificada por meio do registro de intensidades excepcionalmente altas do campo geomagnético em artefatos arqueológicos na região do Levante, que chegam a ser quase o dobro da intensidade atual do campo geomagnético terrestre. Desta forma, ela tem recebido grande atenção devido às suas características únicas e implicações para nossa compreensão do campo magnético da Terra. Esse campo regional anômalo parece se estender além da região do Levante, incluindo as Ilhas Canárias e a Península Ibérica, mas a extensão espacial e o possível deslocamento para o oeste da LIAA ainda são debatidos. Neste estudo, fornecemos um registro paleomagnético e paleointensidade contínuo de 6.000 anos de estalagmites das cavernas Wintimdouine, no Marrocos, abrangendo o intervalo de tempo da LIAA. Foram identificados dois principais portadores magnéticos através da desmagnetização por campos alternados e térmica. O mineral de baixa coercividade é a magnetita parcialmente oxidada, confirmada a partir de experimentos em baixa temperatura. O portador de alta coercividade é hematita, definida pelo protocolo de desmagnetização térmica. Ambas as fases magnéticas registram a mesma direção do campo magnético. Esta mineralogia peculiar permitiu discutir, com a ajuda de modelos numéricos os mecanismos de aquisição de magnetização em espeleotemas. Além disso, através de técnicas de mapeamento magnético, verificamos que a estabilidade magnética está relacionada à quantidade e o tamanho de grãos magnéticos presentes nas amostras. Os dados paleomagnéticos direcionais obtidos das estalagmites mostraram-se estáveis ao longo do registro. Essas direções foram comparadas com modelos magnéticos globais e regionais, apresentando sobreposição com os dados do GEOMAGIA50 v3.4 para a região do Mar Mediterrâneo e com outros modelos geomagnéticos. A estimativa de paleointensidade foi realizada por meio do método de pseudo-Thellier, e os resultados foram calibrados utilizando o modelo Pfm9k.2. A variação da intensidade ao longo do registro não apresentou correlação com mudanças na mineralogia das estalagmites. A intensidade máxima registrada durante a LIAA foi de 111 ZAm², abaixo do limite estabelecido para anomalia (155 ZAm²). Esses resultados indicam que a anomalia magnética da LIAA está limitada à Europa Oriental, sugerindo uma estrutura mais complexa do campo geomagnético nessa região durante esse período. Modelos de campo magnético no limite manto-núcleo mostram configurações diferentes de manchas de fluxo normais e reversas durante a LIAA, o que indica uma dinâmica complexa nessa região.

Palavras-chave: Anomalia geomagnética, Levante, LIAA, Paleomagnetismo, Espeleotemas.

ABSTRACT

The Levant geomagnetic anomaly (LIAA) is an unusual geomagnetic phenomenon that occurred from the beginning of the first millennium BCE. This anomaly was identified through the record of exceptionally high intensities of the geomagnetic field in archaeological artefacts in the Levant region, reaching almost double the current intensity of the Earth's geomagnetic field. Therefore, it has received great attention due to its unique characteristics and implications for our understanding of the Earth's magnetic field. This anomalous regional field seems to extend beyond the Levant region, including the Canary Islands and the Iberian Peninsula, but the spatial extent and possible westward shift of the LIAA are still debated. In this study, we provide a continuous paleomagnetic and paleointensity record of 6,000 years from stalagmites in the Wintimdouine caves in Morocco, covering the time interval of the LIAA. Two main magnetic carriers were identified through alternating field and thermal demagnetization. The low coercivity mineral is partially oxidized magnetite, confirmed by low-temperature experiments. The high coercivity carrier is hematite, defined by the thermal demagnetization protocol. Both magnetic phases record the same direction of the magnetic field. This peculiar mineralogy allowed us to discuss the mechanisms of magnetization acquisition in speleothems using numerical models. Additionally, through magnetic mapping techniques, we found that magnetic stability is related to the quantity and size of magnetic grains present in the samples. The directional paleomagnetic data obtained from the stalagmites remained stable throughout the record. These directions were compared with global and regional magnetic models, showing overlap with the GEOMAGIA50 v3.4 data for the Mediterranean region and other geomagnetic models. Paleointensity estimates were obtained with the pseudo-Thellier method, and the results were calibrated using the Pfm9k.2 model. The intensity variation throughout the record showed no correlation with changes in the mineralogy of the stalagmites. The maximum intensity recorded during the LIAA was 111 ZAm², below the established anomaly threshold (155 ZAm²). These results indicate that the magnetic anomaly of the LIAA is limited to Eastern Europe, suggesting a more complex structure of the geomagnetic field in that region during this period. Magnetic field models at the core-mantle boundary show different configurations of normal and reverse flux patches during the LIAA, indicating complex dynamics in this region.

Keywords: Geomagnetic anomaly, Levant, LIAA, Paleomagnetism, Speleothems.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 2.1: Compilações regionais de dados de paleointensidade próximos a região do Levante realizada por Shaar et al. (2017). No período da anomalia do Levante (destacado em laranja) são observados valores elevados de VADM no Levante ($> 160 \text{ ZAm}^2$), Cáucaso (150 ZAm^2) e no Turcomenistão (150 ZAm^2), mas valores muito mais baixos são encontrados na Grécia ($< 110 \text{ ZAm}^2$) e Bulgária ($< 130 \text{ ZAm}^2$).4
- Figura 2.2: Localização e dados de paleointensidade em sedimentos marinhos (modificado de Béguin et al., 2019). (a) Localização dos sítios estudados: Ilha de Alborão (azul), Golfo de Taranto (vermelho) e Levante (laranja). (b) Dados de paleointensidade dos três sítios e dados da base GEOMAGIA (Brown et al., 2015) para a região do Mar Mediterrâneo.5
- Figura 2.3: Dados de intensidade da região do Mar Mediterrâneo. Em (a) compilação de dados de paleointensidade do GEOMAGIA50 v3.4 (Brown et al., 2015) para os últimos 7000 anos. Os círculos grandes representam valores de VADM maiores do que 15, a cor do círculo corresponde as idades entre 1000 e 300 AEC (da azul para amarelo). O triângulo é a área de estudo deste trabalho. Em (b) gráfico de intensidade contra o tempo, os círculos em destaque são os mesmos representados em (a). 6
- Figura 3.1: Modelo conceitual do sistema cárstico e suas principais reações (modificado de Tooth, 2000). O ácido carbônico é formado na “zona de solo” através da dissolução do dióxido de carbono na água da chuva ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$). A rocha carbonática é dissolvida através da percolação da solução rica em ácido carbônico ($\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$). No interior das cavernas ocorre o processo de degaseificação de CO_2 levando a precipitação de calcita ($\text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$). 8
- Figura 3.2: Ilustração esquemática das rotas de fluxo que ocorrem preferencialmente ao longo do plano de acamamento, de falhas e de fraturas (extraído de Fairchild e Baker, 2012). Estalagmites estão assinaladas por A-D e reservatórios de água por 1, 2 e 3.9
- Figura 3.3: Distribuição de estalactites (tipo de espeleotema) ao longo dos planos de fratura. Reflexo da rota de fluxo preferencial da solução aquosa. Lapa dos Troncos localizada no Parque Nacional Cavernas do Peruaçu-MG (acervo pessoal - Fotografia de 19 /out/2019). 10

Figura 3.4: (a) Ilustração da formação das espécies química do carbono inorgânico; (b) Importância relativa das diferentes espécies inorgânicas do carbono em relação ao pH da solução (modificado de Fairchild e Baker, 2012)..... 11

Figura 3.5: Caminho química que leva formação de espeleotema. Altas pressões parciais de dióxido de carbono (PCO_2) surgem no solo devido à respiração e decomposição de matéria orgânica (Ponto A). Quando a água percola com alta PCO_2 atinge os minerais carbonáticos, que são dissolvidos, aumentando a concentração de cálcio na solução. Se não houver renovação de CO_2 (sistema fechado, onde CO_2 é consumido na dissolução de $CaCO_3$), a água segue um caminho até o ponto de saturação B. Caso haja reabastecimento de CO_2 para manter PCO_2 constante (sistema aberto), a saturação será atingida no Ponto C (neste caso, tanto B e C são específicos para $10^\circ C$). Conforme a água desce no sistema cárstico, em algum ponto ela pode encontrar um espaço com ar com PCO_2 menor do que a pressão original do solo. Ocorre então a degaseificação de CO_2 da solução e a entra no campo de supersaturação e tende a precipitar $CaCO_3$, caminho apontado pela linha tracejada entre os Pontos C e D (modificado de Fairchild e Baker, 2012). 13

Figura 3.6: Diagrama dos caminhos de reação e constantes de tempo (τ_{deg} , τ_{eq} e τ_{pr}). Durante a etapa 1 (degaseificação de CO_2), o pH e a concentração de Ca^{2+} se mantem constantes. Na etapa 2, equilíbrio com o meio para nova PCO_2 , pH aumenta, mas a concentração de Ca^{2+} se mantem constante. Durante a precipitação de calcita (etapa 3), o pH diminui ligeiramente com a diminuição da concentração de Ca^{2+} (modificado de Dreybrodt, 2011). 14

Figura 3.7: Modelo conceitual dos processos que permitem a entrada de minerais magnéticos em cavernas. Há um enriquecimento magnético no solo em períodos úmidos, quando magnetitas são formadas através da precipitação inorgânicas, ou através da ação de bactérias ferro redutoras. O material magnético é transportado até a superfície dos espeleotemas através da percolação de água proveniente do solo via fissuras e fendas. Rios transportam grandes partículas magnéticas, que são depositadas na superfície dos espeleotemas durante episódios de inundação (modificado de Lascau e Feinberg, 2011)..... 16

Figura 3.8: Esquema da estrutura interna da estalagmite (A), em escala centimétrica (B), milimétrica (C) e micrométrica (D). As partículas magnéticas nas camadas de inundação são da ordem de alguns microns a dezenas de microns, com um limite de tamanho de grão de $\sim 100 \mu m$, controlado pela espessura da camada de água que cobre o espeleotema. As lâminas sazonais são da ordem de dezenas de microns e podem conter matéria orgânica dissolvida ou particulada.

As partículas magnéticas finas transportadas por água gotejante ou precipitadas in situ são da ordem de alguns nanômetros a algumas centenas de nanômetros (modificado de Lascu e Feinberg, 2011).....	17
Figura 4.1: Magnetização remanente deposicional em função do campo aplicado em experimento de redeposição realizada em laboratório (modificado de Johnson et al., 1948)..	21
Figura 4.2: (a) Simulações numéricas do efeito da magnetização remanente browniana para vários tamanhos de magnetita; (b) magnetização remanente browniana simulada para uma distribuição de tamanhos de partículas de magnetita (modificado de Tauxe e Yamazaki, 2007).	23
Figura 4.3: Intensidade contra magnetização para dados de Johnson et al. (1948). Ajustes feitos através dos modelos de Stacey (1972) e de Katari e Bloxham (2001). Os parâmetros utilizados forma: raio médio igual a 20 μm e desvio padrão da distribuição do tamanho de floco igual a 1,6 μm (modificado de Katari e Bloxham, 2001).	25
Figura 4.4: Resultados das simulações numéricas do modelo de floculação utilizando os parâmetros: $l = 0,2 \text{ m}$; $\eta = 10^{-3} \text{ Kg/ms}$; $m = 5 \times 10^{-15} \text{ Am}^2$. M/M_0 é a DRM expressa como fração de partículas completamente alinhadas (eficiência). (a) Mantendo B constante e variando r – campos mais intensos são capazes de orientar flocos maiores. (b) Mantendo r constante e variando B – partículas magnéticas pequenas atingem a saturação em campo baixos, enquanto flocos maiores apresentam uma dependência quase linear com B (extraído de Tauxe et al., 2006).	26
Figura 4.5: Resultados dos experimentos de redeposição em tubos para diferentes concentrações de NaCl. Os tubos foram agitados, colocados sob a influência dos campos nos momentos indicados pelas barras verticais pretas e medidos periodicamente. A DRM é expressa como a fração de SIRM medido para cada tubo (modificado de Tauxe et al., 2006).	27
Figura 4.6: Floco composto formado a partir de “flocos fundamentais”, cada um com um momento magnético indicado pela seta vermelha. O momento magnético líquido do floco composto é a soma vetorial dos três momentos, que é muito menor do que a soma linear dos três momentos. b) Momento (em atto Am^2 ; $\text{atto} = 10^{-18}$) versus número de flocos fundamentais no floco composto. c) m versus raio equivalente (modificado de Tauxe et al., 2006).	28

Figura 4.7: (a) A forma dos elipsoides prolatos é descrita pelo raio maior, a , e raio menor, b . (b) Comparação entre o torque magnético e hidrodinâmico em função do raio equivalentes para elipsoides prolatos com proporção ($ar = a/b$) iguais a 1.1, 1.5 e 2.0 e densidade de 2600 kg. m⁻³ (modificado de Heslop, 2007).....28

Figura 4.8: Direções dos momentos magnéticos dos grupos M (círculos azuis) e H (quadrados vermelhos). A cruz laranja indica a direção do campo. As setas mostram a contribuição dos grupos M e H na magnetização resultante (seta preta). Em (a) simulação de flocos em baixa salinidade (pequenos); (b) aumento de salinidade; e (c) grupo com os maiores flocos (extraído de Mitra e Tauxe, 2009).29

Figura 4.9: Primeiro teste realizado por Morinaga et al. (1987). Relação entre dado direcional e intensidade do campo aplicado durante o experimento (modificado de Morinaga et al., 1987).31

Figura 4.10: Eficiência de alinhamento de grãos magnéticos, expressa pela razão NRM/SIRM para: caverna Crevice (Lascu et al., 2016), caverna Pau d'Alho (Jaqueto et al., 2016) e caverna Wintimdouine (este estudo). Para a estalagmite WIN3, estimamos o grau de alinhamento para duas populações magnéticas: magnetita e hematita, com base, respectivamente, na fração de remanência perdida após a etapa de desmagnetização de 100 mT, que representou a estimativa de NRMm, enquanto a fração não desmagnetizada representou a estimativa de NRMh..... 32

Figura 4.11: Resultados das simulações da dependência temporal do alinhamento dos grãos (NRM/SIRM) para (a) magnetita/maghemita ($m = 5 \times 10^{-15} \text{ Am}^2$) e (b) hematita ($m = 5 \times 10^{-17} \text{ Am}^2$), conforme fornecido pela Equação 4.13. Os tamanhos dos grãos são indicados por diferentes cores; campo magnético $B = 50 \text{ microT}$ e viscosidade = 10⁻³ kg m⁻¹s⁻¹.34

Figura 4.12: Simulações da eficiência de alinhamento (NRM/SIRM) para magnetita/maghemita (linhas contínuas) e hematita (linhas tracejadas). No painel esquerdo, mantemos B constante e variamos r , enquanto no painel direito mantemos r constante e variamos B . Para as simulações (a) e (b), consideramos um filme de água de 0,1 mm conforme a Equação 4.14. Os tempos de precipitação de calcita foram modelados para 230 s em (c) e (d), e 2000 s em (e) e (f), utilizando a Equação 4.13. Esses valores foram obtidos a partir de trabalhos numéricos e experimentais sobre precipitação de espeleotemas (Baker et al., 1998; Dreybrodt and Scholz, 2011). Os

momentos magnéticos para magnetita/maghemita são de $m = 5 \times 10^{-15} \text{ Am}^2$ e para hematita são de $m = 5 \times 10^{-17} \text{ Am}^2$. A viscosidade é de $10^{-3} \text{ kg m}^{-1}\text{s}^{-1}$	35
Figura 4.13: Modelo conceitual de orientação de grãos magnéticos quando a solução aquosa escorre pela superfície do espeleotema (modificado de Ponte et al., 2017).....	38
Figura 5.1: Mapa de localização da caverna Wintimdouine ($30^{\circ}68'\text{N}$, $09^{\circ}34'\text{W}$). O sistema cárstico de Wintimdouine está a cerca de 1250 metros acima do nível do mar.....	39
Figura 5.2: Contexto geológico da caverna Wintimdouine. (a) Localização do Planalto de Tasroukht. (b) Coluna estratigráfica da área da caverna Wintimdouine (modificado de Ait Brahim et al., 2019).....	40
Figura 5.3: Precipitação mensal (barra azul) e temperatura (linha vermelha) média em Agadir durante o período de 1962 a 1998 (modificado de Sha et al., 2019).....	41
Figura 6.1: Conjunto de amostras da caverna Wintimdouine (Marrocos).	42
Figura 6.2: Idades U-Th as amostras WIN e incertezas (modificado de Sha et al., 2019).....	43
Figura 6.3: Modelos de idades obtidos através do algoritmo StalAge (Scholz e Hoffmann, 2011) para as amostras WIN1, WIN2 e WIN3. O intervalo de 95% confiança está representado pelas linhas tracejadas.....	44
Figura 6.4: <i>Quantum Diamond Microscope</i> (QDM). Em (a) foto do Microscópio magnético da Universidade de Harvard. (b) Ilustração esquemática mostrando as direções da IRM de 2,7 e -0,3 T em relação a superfície da amostra.	48
Figura 6.5: Exemplo de diagrama pseudo-Arai, utilizado na estimativa de paleointensidade relativa (extraído de Brachfeld, 2007).....	51
Figura 7.1: Curvas de aquisição de IRM para um conjunto de doze espécimes.	52
Figura 7.2: Função log-Gaussiana generalizada assimétrica obtida utilizando o software MAX UnMix (Maxbauer et al., 2016), indicando a presença de duas componentes magnéticas nas amostras WIN.....	53

Figura 7.3: Resultados das análises realizadas no MPMS. À esquerda, curvas de resfriamento com campo aplicado (FC) e sem campo aplicado (ZFC). À direita, curvas de magnetização remanescente de saturação a temperatura ambiente (RTSIRM).	54
Figura 7.4: Mapas magnéticos de alta resolução. À direita, mapas magnéticos obtidos através da componente vertical do campo. Ao centro, são exibidos os mapas magnéticos, destacando os locais de possíveis fontes de anomalias magnéticas. À esquerda, estereogramas com os resultados da inversão, excluindo dados que com coeficiente de determinação menor do que 0,85.	55
Figura 7.5: Amostra WIN1 e dados paleomagnéticos dos espécimes 04, 24 e 28. Estereogramas, projeções ortogonais e curvas de evolução de intensidade durante procedimento de desmagnetização AF (círculos azuis) e desmagnetização térmica (círculos em amarelo).	57
Figura 7.6: Desmagnetização por campos alternados das amostras WIN2 e WIN3. Estereogramas, projeções ortogonais e curvas de variação da intensidade da remanência dos espécimes WIN2-01, 14 e 32 e, também, dos espécimes WIN3-02, 16, 32.....	59
Figura 7.7: Estimativas de desvio angular máximo (MAD) e desvio do ângulo (DANG). Espécimes com valores superiores a 15° foram excluídos das análises.....	60
Figura 7.8: Direções magnéticas obtidas através das amostras WIN2 (vermelho) e WIN3 (verde). Também são apresentadas as médias e o limite de confiança.....	60
Figura 7.9: Exemplos de diagramas pseudo-Arai para os espécimes WIN2-28 e WIN3-16. ..	61
Figura 7.10: Dados de paleointensidade relativa e comparados com os valores de S-ratio.	62
Figura 7.11: Escala dos dados de paleointensidade relativa em relação ao modelo Pfm9k.2 (Nilsson et al., 2022). (a) Histogramas exibindo a distribuição dos valores de <i>z-score</i> para comparação visual entre o modelo (azul) e os dados das amostras WIN2 (vermelho) e WIN3 (verde). (b) Modelo Pfm9k.2 (curva preta) com seu intervalo de confiança de 95% (área azul sombreada), juntamente com os dados de paleointensidade relativa não escalados indicados pelos valores de inclinação <i>b</i> (e erros) no eixo esquerdo. Linhas tracejadas indicam os valores máximos e mínimos do modelo Pfm9k.2, enquanto linhas pontilhadas representam as medianas do modelo e do conjunto de dados. (c) Dados de paleointensidade escalados dos espeleotemas	

em relação ao Momento Dipolo Axial Virtual (VADM), com valores expressos em $\times 10^{22}$ Am ²	63
Figura 8.1: Comparação entre as direções (AF vs. Térmico). Em (a) direções magnéticas obtidas através dos protocolos de desmagnetizações AF (azul) e térmica (amarelo) e direções médias associadas. Em (b) teste estatístico de Watson para verificar se as duas populações possuem uma direção média em comum.	65
Figura 8.2: Projeção ortogonal dos espécimes submetidos as análises no QDM.	66
Figura 8.3: Direções magnéticas para as estalagmites WIN2 (vermelho) e WIN3 (verde): (a) Idades U-Th das amostras WIN; (b) Inclinação; (c) Declinação. Também estão representados os dados vulcânicos das Ilhas Canárias e os dados arqueomagnéticos de locais ao redor do Mar Mediterrâneo (GEOMAGIA50 v3.4, Brown et al., 2015), os resultados sedimentares do Levante, Golfo de Taranto e Alborão (Béguin et al., 2019) e três modelos geomagnéticos recentes para a localização da caverna Wintimdouine. Amarelo: SCHAFRICA.DIF.4k (Di Chiara e Pavón-Carrasco, 2022), vermelho: ArchKalmag14K.r (Schanner et al., 2022) e preto: Pfm9k.v2 (Nilsson et al., 2022).	67
Figura 8.4: Dados de paleointensidade para as estalagmites WIN2 (vermelho) e WIN3 (verde). Também estão representados os dados vulcânicos das Ilhas Canárias e os dados arqueomagnéticos de locais ao redor do Mar Mediterrâneo (GEOMAGIA50 v3.4, Brown et al., 2015), os resultados sedimentares do Levante, Golfo de Taranto e Alborão (Béguin et al., 2019) e três modelos geomagnéticos recentes para a localização da caverna Wintimdouine. Amarelo: SCHAFRICA.DIF.4k (Di Chiara e Pavón-Carrasco, 2022), vermelho: ArchKalmag14K.r (Schanner et al., 2022) e preto: Pfm9k.v2 (Nilsson et al., 2022). A linha tracejada indica o limite inferior de intensidades para a LIAA.	68
Figura 8.5: Campo magnético radial no limite manto-núcleo, com indicação das manchas de fluxos normais (NFPs) e reversas (RFPs) dos modelos HFM.OL1.A1 (painel esquerdo), Pfm9k.v2 (painel central) e ArchKalmag14K.r (painel direito) em 1200, 1100, 1000, 900, 800 AEC. Diamantes brancos indicam a localização central das NFPs e RFPs, triângulos vermelhos indicam a localização da caverna Wintimdouine (modelo feito por Dr. Filipe Terra-Nova, Universidade de Nantes).	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Dependência dos tempos de reação com a temperatura. Valores de δ fixados em 0,01 cm (modificado de Dreybrodt e Scholz, 2011).	15
Tabela 7.1: Direções médias dos dipolos.	56

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	A ANOMALIA GEOMAGNÉTICA DO LEVANTE	3
3	O SISTEMA CÁRSTICO	8
3.1	O processo de formação de espeleotemas	10
3.2	Mineralogia magnética em ambientes cársticos	15
4	O REGISTRO MAGNÉTICO EM ESPELEOTEMAS.....	19
4.1	Magnetização remanente deposicional em sedimentos	19
4.2	Aquisição de remanência em espeleotemas.....	29
4.2.1	Experimento de DRM em espeleotemas sintéticos	30
4.2.2	Eficiência da magnetização remanente detrítica em espeleotemas	31
4.2.3	Avaliação numérica de DRM em espeleotemas	32
4.2.4	Desafios e questões envolvendo a magnetização remanente em espeleotemas	37
5	ÁREA DE ESTUDOS.....	39
6	MATERIAIS E MÉTODOS	42
6.1	Estalagmites WIN.....	42
6.2	Modelo de idades e amostragem.....	42
6.3	Caracterização dos portadores magnéticos	45
6.3.1	Magnetização Remanente Isotérmica (IRM).....	45
6.3.2	Experimentos em baixa temperatura	47
6.4	Microscopia magnética.....	47
6.5	Paleomagnetismo e paleointensidade	49
6.5.1	Dados direcionais.....	49

6.5.2	Paleointensidade relativa	50
7	RESULTADOS	52
7.1	Mineralogia magnética	52
7.1.1	Curvas de IRM.....	52
7.1.2	RTSIRM e curvas FC e ZFC	53
7.2	Mapas magnéticos de alta resolução.....	54
7.3	Direções paleomagnéticas e paleointensidade	56
7.3.1	Testes de desmagnetização na amostra WIN1.....	56
7.3.2	Dados direcionais.....	58
7.3.3	Paleointensidade relativa	61
8	DISCUSSÃO.....	64
8.1	Confiabilidade dos portadores magnéticos	64
8.2	Comparação dos dados paleomagnéticos com dados e modelos globais	66
8.3	Implicações na evolução da LIAA	69
9	CONCLUSÕES.....	72
10	REFERÊNCIAS.....	75
	ANEXO 1 – DADOS WIN	89
	ANEXO 2 – Artigo 1.....	96
	ANEXO 3 – Artigo 2.....	122

1 INTRODUÇÃO

A Anomalia Geomagnética Levantina da Idade do Ferro (LIAA) é caracterizada pelas intensidades mais extremas do campo geomagnético registradas nos últimos milênios, sendo relatada inicialmente por meio de artefatos arqueológicos da região do Levante (Ben-Yosef et al., 2009; Shaar et al., 2011). Esse fenômeno é caracterizado por um aumento proeminente e rápido na intensidade do campo geomagnético durante o primeiro milênio antes da era comum (AEC) (Ben-Yosef et al., 2009; Ben-Yosef et al., 2017; Shaar et al., 2011; Shaar et al., 2016; Shaar et al., 2017), correspondendo a valores de momento virtual de dipolo axial (VADM) superiores a 140 ZAm^2 , ou seja, quase o dobro da intensidade atual do campo geomagnético (por exemplo, Livermore et al., 2021; Shaar et al., 2022). Mais recentemente, foram propostos dois a seis picos de intensidade para a anomalia, com valores de VADM superiores a 155 ZAm^2 , ocorrendo entre os séculos XI e VIII AEC (Livermore et al., 2021; Shaar et al., 2017, 2022). Além disso, a LIAA foi acompanhada por um desvio substancial de aproximadamente 20° na direção do Dipolo Axial Geocêntrico (Shaar et al., 2018). O comportamento extraordinário exibido pelos picos levantinos representa um desafio significativo para os modelos numéricos atuais do geodínamo (Davies e Constable, 2017, 2018). As taxas de variação de intensidade durante a LIAA variam de $0,75$ a $4 \mu\text{T/ano}$, sendo consideravelmente mais altas do que a taxa atual de aproximadamente $0,12 \mu\text{T/ano}$ (Livermore et al., 2014; Shaar et al., 2016; Davies e Constable, 2017). Além disso, a extensão longitudinal limitada da anomalia também está em desacordo com os modelos, mesmo que os registros da região leste e oeste do Levante ainda sejam escassos (por exemplo, Davis e Constable, 2017; Shaar et al., 2018). Essas discrepâncias destacam a natureza única da LIAA e sugerem que mecanismos alternativos podem ser responsáveis por essa anomalia geomagnética (Osete et al., 2020; Livermore et al., 2014, 2021; Shaar et al., 2022).

Para investigar a extensão espacial da LIAA, pesquisadores exploraram dados paleomagnéticos de regiões além do Levante (Shaar et al., 2017). Estudos em rochas vulcânicas nas Ilhas Canárias, localizadas aproximadamente 60 graus a oeste do Levante, revelaram altas paleointensidades do campo geomagnético, sugerindo uma possível ocorrência simultânea com a LIAA (de Groot et al., 2015; Kissel et al., 2015). No entanto, o momento exato da intensidade máxima das Ilhas Canárias permanece incerto e pode variar em até 500 anos da região do Levante (de Groot et al., 2015). Isso levanta questões sobre a extensão espacial da LIAA e a possibilidade de um movimento para o oeste. Da mesma forma, investigações na Península Ibérica sugerem um movimento para o oeste da LIAA a uma taxa de $15\text{-}30^\circ$ por 1000 anos,

acompanhado por uma diminuição na intensidade do campo (Béguin et al., 2019). No entanto, um estudo recente de Molina-Cardín et al. (2018), usando dados arqueomagnéticos, apresenta uma perspectiva diferente, observando altas intensidades por volta de 600 AEC na Ibéria, associadas a variações de declinações de $\sim 20^\circ$. Essas descobertas complicam nossa compreensão da distribuição espacial da LIAA e justificam uma investigação adicional.

Dados de paleointensidade absolutos têm sido a principal fonte de informação sobre o Levante (Brown et al., 2021). Entretanto, muitos desses dados são registros pontuais instantâneos de rochas vulcânicas ou artefatos arqueológicos, com incertezas significativas na idade, o que impede uma correlação exata com a anomalia levantina. Aqui, apresentamos um estudo paleomagnético e de paleointensidade abrangente de duas estalagmites que fornecem um registro contínuo para os últimos 6.000 anos, incluindo o período da LIAA, coletadas na caverna Wintimdouine, no Marrocos. Apesar de sua baixa intensidade magnética, os espeleotemas podem fornecer informações contínuas e robustas sobre o campo paleomagnético (por exemplo, Osete et al., 2012; Lascu et al., 2016; Trindade et al., 2018; Jaqueto et al., 2022). Para validar os dados obtidos nas estalagmites e garantir sua confiabilidade, foram realizadas investigações aprofundadas sobre a complexa mineralogia magnética presente nelas. Os resultados obtidos são discutidos aqui juntamente com os dados disponíveis de sedimentos marinhos, rochas vulcânicas e materiais arqueológicos da região do Levante para aprimorar nosso conhecimento sobre a LIAA. Nossos resultados também são comparados aos modelos recentes do campo geomagnético, e os mecanismos para a origem da LIAA são discutidos.

2 A ANOMALIA GEOMAGNÉTICA DO LEVANTE

A região do Levante, que inclui áreas como Israel, Palestina, Jordânia e Líbano atualmente, tem sido objeto de extensa pesquisa no campo de arqueomagnetismo nos últimos anos. Os primeiros estudos de paleointensidade realizados nessa região feitos por Ben-Yosef et al. (2009) e Shaar et al. (2011), relevaram intensidades excepcionalmente altas do campo magnético da Terra durante a idade do Ferro, com valores de momento de dipolo axial virtual (VADM da sigla em inglês para *Virtual Axial Dipole Moment*) maiores do que 140 ZAm^2 (quase duas vezes o valor atual), relatadas entre os anos 1000 e 750 (AEC - antes da era comum). Esses estudos sugerem um novo tipo de evento geomagnético, um “*spike geomagnético*”, que, no caso do Levante, é caracterizado por taxas extremas de mudança de intensidade, com estimativas de variação de $\sim 0.75 - 4 \mu\text{T}/\text{ano}$ (Livermore et al., 2014; Shaar et al., 2016). Valores muito superiores em comparação com a taxa máxima de variação atual, que é cerca de $0.12 \mu\text{T}/\text{ano}$ (Livermore et al., 2021). É relevante enfatizar que os *spikes* geomagnéticos observados na região do Levante não possuem análogos ao campo geomagnético atual. Além disso, o comportamento extremo desses eventos não pode ser reproduzido em modelos numéricos, conforme evidenciado por estudos realizados por Davies e Constable (2017; 2018).

Dentro da anomalia do Levante, conhecida como "Anomalia Geomagnética Levantina da Idade do Ferro" (LIAA da sigla em inglês para *Levantine Iron Age Anomaly*), foram identificados recentemente dois picos na intensidade do campo geomagnético com valores de VADM $> 160 \text{ ZAm}^2$: um primeiro pico em 970 AEC com duração de $\sim 50 \text{ anos}$, e outro em 850 AEC com duração de $\sim 100 \text{ anos}$ (Livermore et al., 2021). No entanto, o tamanho, a forma e a evolução temporal da anomalia ainda são amplamente discutidos (Shaar et al., 2017; Davies & Constable, 2017; Béguin et al., 2019; Osete et al., 2020). Shaar et al. (2017) realizaram um estudo para determinar a extensão espacial e temporal da LIAA na região leste do Levante (Figura 2.1) a partir da compilação de diversos trabalhos arqueomagnéticos desde a Grécia até o Turcomenistão. Nas regiões do Levante, Cáucaso e Turcomenistão ocorre uma forte anomalia, com valores de VADM por volta de 150 ZAm^2 ou superiores, enquanto locais como Grécia e Bulgária os valores de VADM são menores, embora um pouco de intensidade ainda seja identificado no mesmo intervalo de tempo. A região do Levante possui uma abundância de artefatos arqueomagnéticos bem datados, que são registros ideais da intensidade do campo magnético da Terra. Esses artefatos capturam leituras pontuais do campo geomagnético à medida que esfriam, e podem fornecer um registro de alta fidelidade das variações

geomagnéticas para esta região desde que sejam dados com precisão (Ben-Yosef et al., 2009, 2017; Shaar et al., 2011; 2013; 2016; 2017).

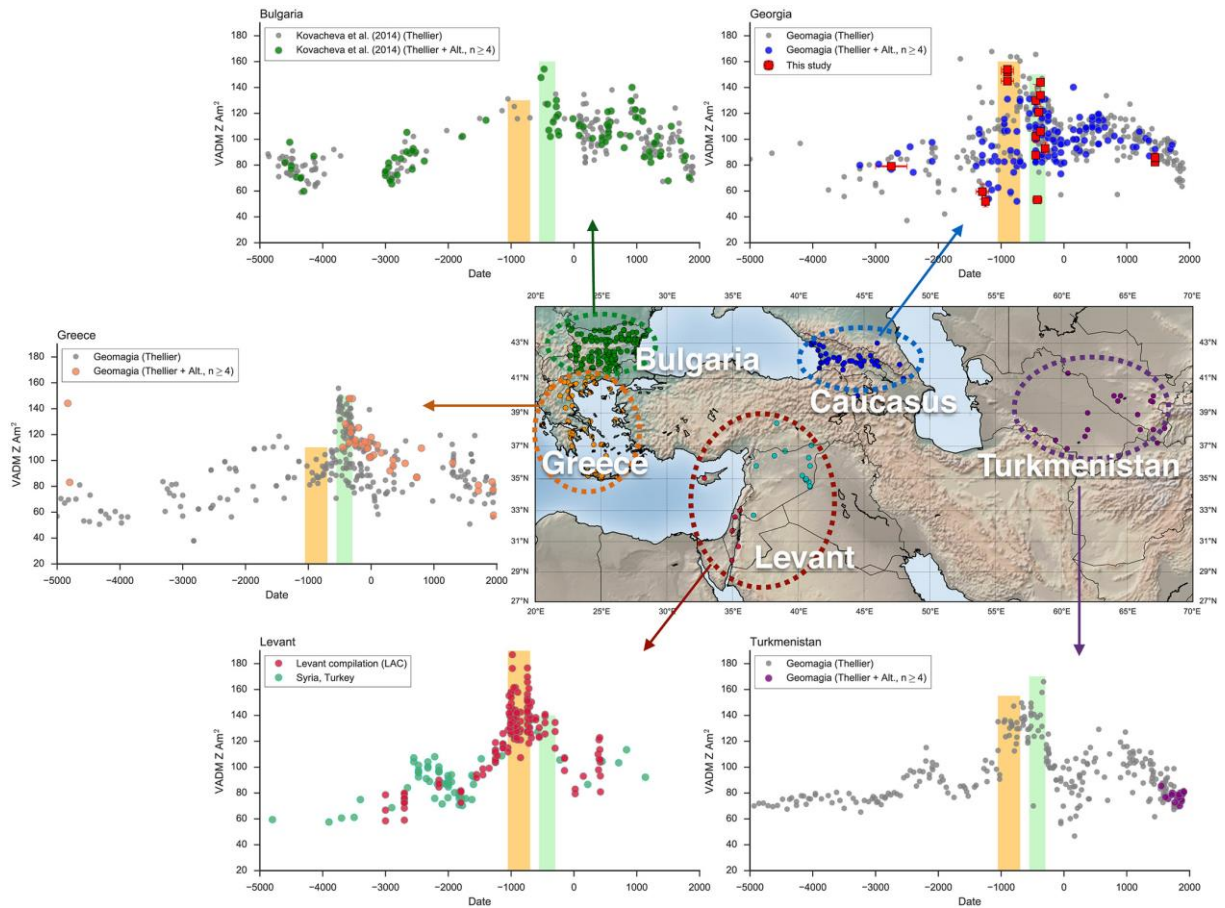


Figura 2.1: Compilações regionais de dados de paleointensidade próximos a região do Levante realizada por Shaar et al. (2017). No período da anomalia do Levante (destacado em laranja) são observados valores elevados de VADM no Levante ($> 160 \text{ ZAm}^2$), Cáucaso (150 ZAm^2) e no Turcomenistão (150 ZAm^2), mas valores muito mais baixos são encontrados na Grécia ($< 110 \text{ ZAm}^2$) e Bulgária ($< 130 \text{ ZAm}^2$).

Mais a oeste, há dados de rochas vulcânicas obtidos nas Ilhas Canárias, localizadas aproximadamente a 60 graus oeste da região do Levante, revelam altas paleointensidade (VADMs em torno de 120 ZAm^2). No entanto, a cronologia precisa deste pico ainda é incerta. Ela pode ser contemporânea à LIAA, ou até mesmo 500 anos mais recente (de Groot et al., 2015; Kissel et al., 2015). Caso ocorram simultaneamente no Levante e nas Ilhas Canárias, isso implicaria em uma extensão espacial bastante ampla da LIAA. Se houver uma diferença de até 500 anos nos picos entre o Levante e as Ilhas Canárias, um movimento de deriva a oeste poderia explicar as observações.

Um estudo recente realizado por Béguin et al., (2019) sobre os sedimentos do Mediterrâneo, trouxe novas informações sobre a Anomalia do Levante. Segundo este estudo, a LIAA teria deslocado para oeste a uma taxa de $15 - 13^\circ$ a cada 1000 anos, ao mesmo tempo em que a

intensidade do campo magnético na região do Levante diminuíra de 150 para 110 ZAm^2 . Os pesquisadores observaram baixas intensidades no sítio de Alborão, localizado no sul da Espanha, o que sugere que a LIAA tinha um limite ocidental pelo menos até 250 AEC, que é quando se inicia o aumento de intensidade no registro do sítio (Figura 2.2), concluindo que que seria improvável uma conexão entre a LIAA e as paleointensidades relativamente altas relatadas para as Ilhas Canárias a partir de 1000 AEC.

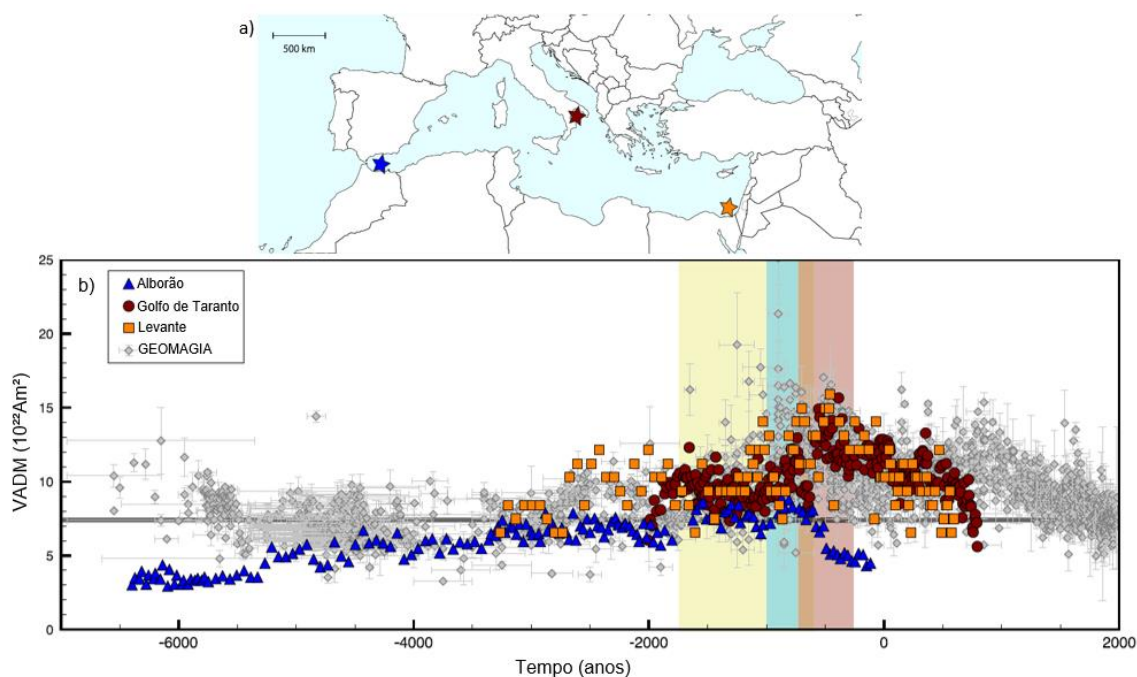


Figura 2.2: Localização e dados de paleointensidade em sedimentos marinhos (modificado de Béguin et al., 2019). (a) Localização dos sítios estudados: Ilha de Alborão (azul), Golfo de Taranto (vermelho) e Levante (laranja). (b) Dados de paleointensidade dos três sítios e dados da base GEOMAGIA (Brown et al., 2015) para a região do Mar Mediterrâneo.

Contudo, um recente estudo de Curva de Variação Paleosecular (PSVC do inglês *Paleosecular Variation Curve*) para a Península Ibérica, abrangendo os últimos três milênios e baseado em dados arqueomagnéticos de vetor completo (Molina-Cardín et al., 2018), observou altas intensidades por volta de 600 AEC. Aqueles autores sugeriram que o máximo de intensidade observado na Península Ibérica por volta de 600 AEC estaria relacionado ao deslocamento ocidental da LIAA, mas em idades mais jovens do que propostas anteriormente. Além disso, Osete et al. (2020) mostrou que durante a Idade do Ferro, na Ibéria, ocorreram flutuações significativas no campo geomagnético. Foram encontrados dois picos de intensidade magnética por volta de 750 e 450 AEC, relacionados à LIAA (ou pelo menos ao pico mais recente da LIAA). Ainda segundo Osete et al. (2020), um modelo de campo incorporando estes novos dados indicaria que a LIAA estava associada a uma região de fluxo normal na interface manto-

núcleo abaixo da Península Arábica, que se expandiu em direção ao noroeste, atingindo a Península Ibérica há cerca de 750 e 450 AEC.

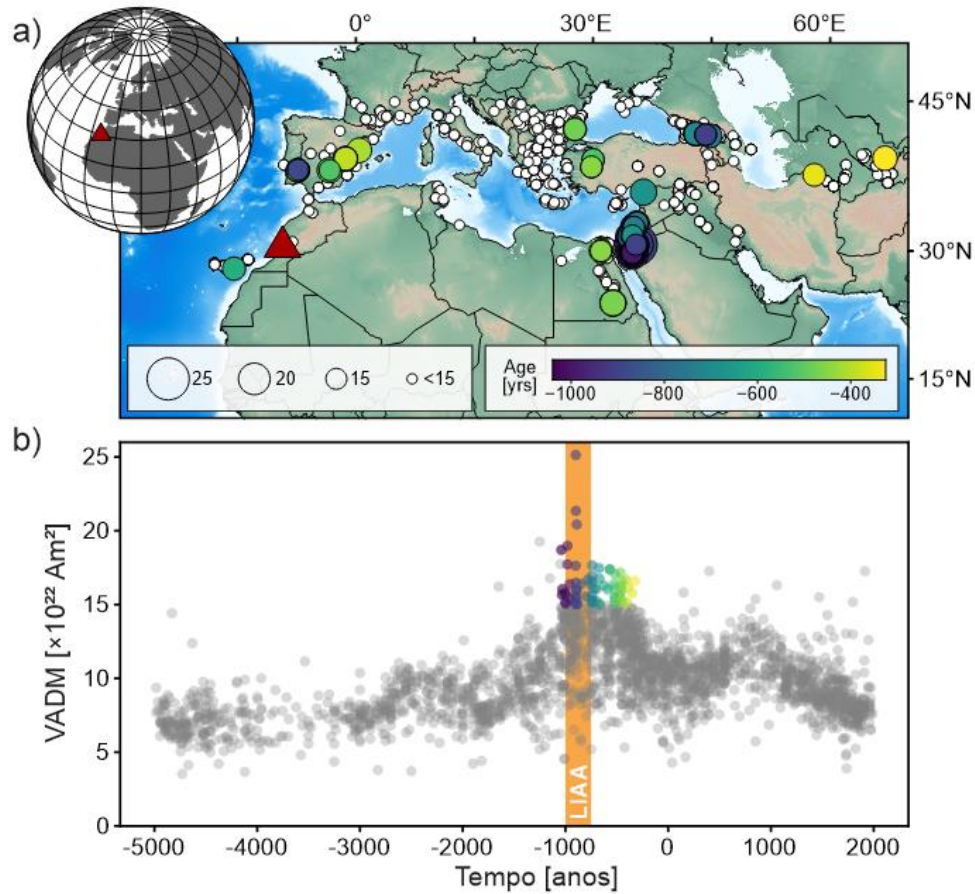


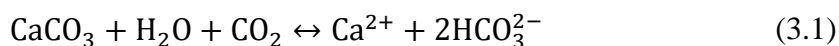
Figura 2.3: Dados de intensidade da região do Mar Mediterrâneo. Em (a) compilação de dados de paleointensidade do GEOMAGIA50 v3.4 (Brown et al., 2015) para os últimos 7000 anos. Os círculos grandes representam valores de VADM maiores do que 15, a cor do círculo corresponde as idades entre 1000 e 300 AEC (da azul para amarelo). O triângulo é a área de estudo deste trabalho. Em (b) gráfico de intensidade contra o tempo, os círculos em destaque são os mesmos representados em (a).

A Figura 2.3 mostra a variação da intensidade do campo magnético na região do Mar Mediterrâneo. Esta compilação foi realizada a partir do banco de dados do GEOMAGIA50 v3.4 (Brown et al., 2015) com alvos arqueomagnéticos para toda a região e com rochas vulcânicas das Ilhas Canárias. Nota-se um pico de intensidade na região do Levante em ~ 1000 AEC, indicado por círculos maiores de cor escura (Ben-Yossef et al., 2011; Shaar et al., 2017). Na mesma região, há outro evento de alta intensidade por volta de 800 AEC. Depois não é possível traçar o trajeto que a anomalia percorreu, pois não há registros de alta intensidade neste período entre 30°E e 0° na Europa e há pouquíssimos registro no Norte da África (Brown et al., 2021). Ocorre um aumento nas intensidades na Península Ibérica (Molina-Cardín et al., 2018; Osete et al., 2020) e nas Ilhas Canárias (de Groot et al., 2015; Kissel et al., 2015) por volta de 600 AEC. Entretanto, o registro contínuo dos sedimentos marinhos de Alborão não apresentam grandes

variações nos valores de intensidade (Béguin et al., 2019). Uma solução possível para ampliar este registro seria o uso do magnetismo de espeleotemas vindo das regiões fronteiriças da anomalia, como a região Ibérica e o norte e noroeste da África.

3 O SISTEMA CÁRSTICO

O termo “carste” é usado para descrever uma paisagem contendo cavernas e extensos sistemas de água subterrânea que se desenvolvem em rochas solúveis (Ford e Williams, 2007). A maior parte do carste se desenvolve a partir da dissolução de rochas carbonáticas, formadas por calcita (CaCO_3) e dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Tanto a superfície quanto a subsuperfície das regiões cársticas são caracterizadas por uma forte interação água-rocha ao longo do tempo (Hartmann et al., 2014). A solubilidade dos minerais carbonáticos em água pura é baixa, mas a presença de CO_2 aumenta fortemente a solubilidade da rocha (Hartmann et al., 2017). A dissolução de rochas carbonáticas, neste caso sendo representado por calcita, é expressa pela seguinte equação:



Os produtos desta reação são cálcio (Ca^{2+}) e bicarbonato (HCO_3^-). Este processo depende de fatores como a pureza mineralógica e/ou química da rocha, pressão parcial de CO_2 e temperatura (Hartmann et al., 2014). A reação ocorre nos dois sentidos, expressando o processo de dissolução das rochas carbonáticas, bem como a formação de espeleotemas através da precipitação de calcita (CaCO_3) no interior de cavernas (Figura 3.1).

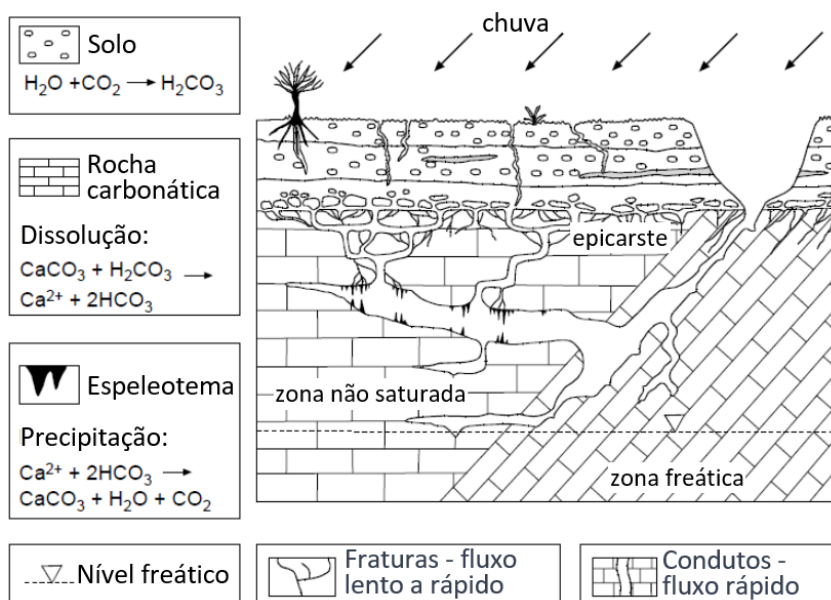


Figura 3.1: Modelo conceitual do sistema cárstico e suas principais reações (modificado de Tooth, 2000). O ácido carbônico é formado na “zona de solo” através da dissolução do dióxido de carbono na água da chuva ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$). A rocha carbonática é dissolvida através da percolação da solução rica em ácido carbônico ($\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$). No interior das cavernas ocorre o processo de degaseificação de CO_2 levando a precipitação de calcita ($\text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$).

Existem feições que facilitam o fluxo de água através da rocha carbonática, favorecendo a dissolução do carbonato e, assim, induzindo a formação de condutos e cavernas: a espeleogênese (Palmer, 1991; Auler e Piló, 2013). Fraturas, falhas, planos de acamamento e o contato entre a rocha solúvel e a insolúvel são os horizontes mais propícios para a espeleogênese. A porosidade na matriz carbonática tipicamente varia de poros intragranulares, passando por fissuras alargadas a condutos que podem hospedar o fluxo subterrâneo. O lençol freático divide o aquífero em zona freática (região abaixo do nível d'água na qual as cavidades são preenchidas com água) e zona vadosa (região acima do nível d'água) (Fairchild e Baker, 2012). Entretanto em terrenos cársticos esta divisão nem sempre é simples. Em regiões de clima sazonais, por exemplo, algumas cavernas tornam-se alagadas em tempos de chuvas intensas, transacionando da zona vadosa para a freática (Auler e Piló, 2013).

Na zona insaturada (ou vadosa), os vazios na rocha são parcialmente preenchidos por água, exceto após chuvas fortes, quando alguns enchem por completo. A água percola nesta zona através de poros e fissuras. Contudo, bolhas de ar podem bloquear canais capilares e impedir a percolação. Mas camadas impermeáveis, como, por exemplo, faixas de sílica ('chert') em uma sequência de calcário, representam os impedimentos mais efetivos para o fluxo descendente da água, que é acumulada acima destas camadas, produzindo uma zona saturada local conhecida como aquífero suspenso, *i.e.*, um aquífero localizado acima do lençol freático principal (Figura 3.2) (Ford e Williams, 2007).

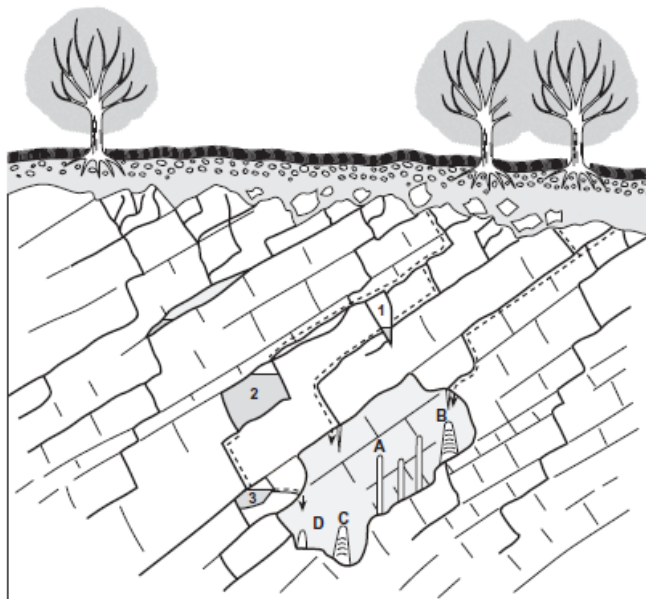


Figura 3.2: Ilustração esquemática das rotas de fluxo que ocorrem preferencialmente ao longo do plano de acamamento, de falhas e de fraturas (extraído de Fairchild e Baker, 2012). Estalagmites estão assinaladas por A-D e reservatórios de água por 1, 2 e 3.

A zona vadosa (ou zona insaturada) tem um papel fundamental para a formação de espeleotemas. O epicarste, zona que compreende o contato entre o solo e a parte superior do carbonato, é um setor importante para a dissolução dos carbonatos, uma vez que, esta zona contém a principal fonte de CO_2 (Bakalowicz, 2012). Já nos primeiros metros, a água rica em CO_2 entra em fraturas estreitas e rapidamente dissolve a calcita até a solução atingir 75% de saturação de CaCO_3 (Hartmann et al., 2014). Depois, a taxa de dissolução diminui drasticamente (Dreybrodt, 1990). Entretanto, a solução continua sendo enriquecida com CaCO_3 ao longo do percurso. Os espeleotemas são normalmente formados em condutos abandonados (acima do nível freático) e são alimentados pela solução saturada em carbonato de cálcio proveniente da zona vadosa acima da caverna (Figura 3.2 e Figura 3.3).



Figura 3.3: Distribuição de estalactites (tipo de espeleotema) ao longo dos planos de fratura. Reflexo da rota de fluxo preferencial da solução aquosa. Lapa dos Troncos localizada no Parque Nacional Cavernas do Peruaçu-MG (acervo pessoal - Fotografia de 19 /out/2019).

3.1 O processo de formação de espeleotemas

Espeleotemas são depósitos de carbonato de cálcio (CaCO_3) formados em cavernas como resultado da precipitação de soluções aquosas (Schwarcz, 2013). A pressão parcial de dióxido de carbono (P_{CO_2}) tem um papel fundamental nos processos de dissolução e precipitação de carbonatos (Strikis, 2015). De maneira geral, a água da chuva infiltra no solo sobre a caverna, tornando-se enriquecida em CO_2 devido a elevada pressão parcial de dióxido de carbono (P_{CO_2}) na região do solo, que é um resultado da respiração das raízes das plantas e decomposição de matéria orgânica (Hansen et al., 2013). O CO_2 contido na água de origem atmosférica é

aproximadamente 400 ppm, enquanto as pressões parciais do solo costumam variar entre 5.000 a 50.000 ppm (Hartmann et al., 2014). Desta forma, o CO₂ contido no solo é dissolvido na água, produzindo ácido carbônico (Figura 4a):



O ácido carbônico é um ácido “fraco” que progressivamente se desassocia na presença de valores de pH elevados (Figura 3.4a) (Fairchild e Baker, 2012):



O bicarbonato (HCO₃⁻) é a espécie química dominante do carbono inorgânico dissolvido total (DIC, sigla em inglês para *Dissolved Inorganic Carbon*) próximo a valores quase neutros de pH, enquanto, o carbonato (CO₃²⁻) é obtido em soluções de pH elevado. A ocorrência das espécies químicas de carbono inorgânico dissolvidas na água depende do pH da solução (Figura 3.4b).

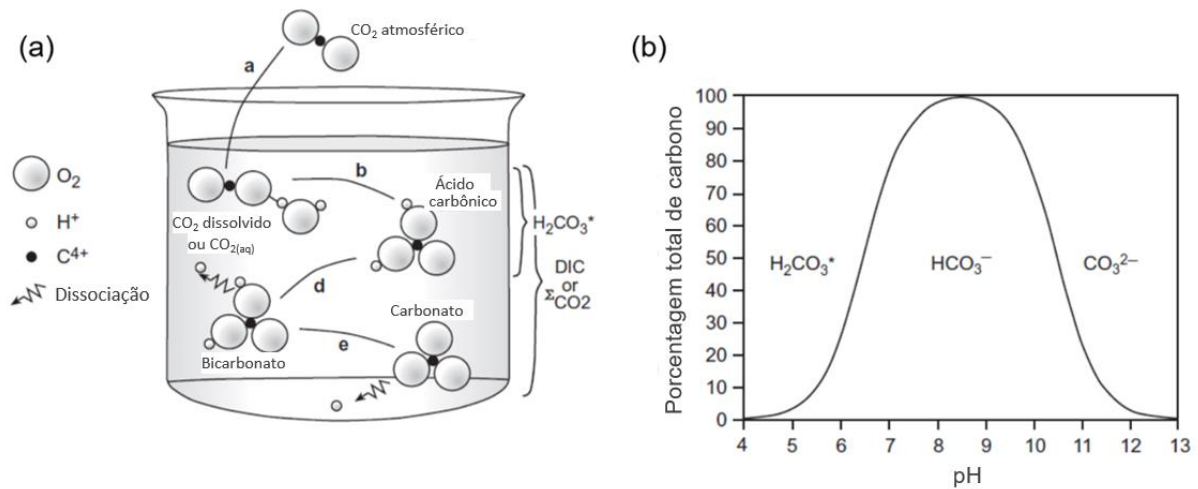
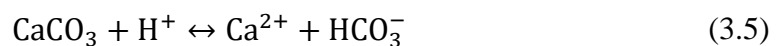


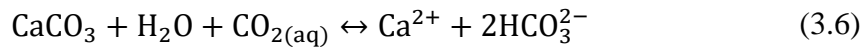
Figura 3.4: (a) Ilustração da formação das espécies químicas do carbono inorgânico; (b) Importância relativa das diferentes espécies inorgânicas do carbono em relação ao pH da solução (modificado de Fairchild e Baker, 2012).

Quando a água corrosiva entra em contato com a matriz carbonática na região do epicarste, o carbonato é dissolvido, seguindo a seguinte reação:

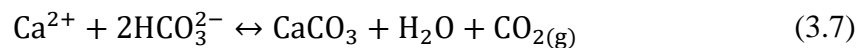


A dissolução do carbonato de cálcio depende fortemente de uma fonte de H⁺, que é fornecida pela desassociação do ácido carbônico. Desta maneira, quanto maior a concentração de CO₂ no

solo, maior será a produção de ácido carbônico e a dissolução de CaCO_3 . A dissolução do carbonato é dada por:



A água que entra na caverna está, em sua maior parte, em equilíbrio químico. No geral, a concentração de Ca^{2+} é de cerca de 2 mmol/l, sendo o pH da solução próximo de 7,4 (Dreybrodt e Scholz, 2011). A pressão parcial de CO_2 na solução excede o P_{CO_2} da caverna. Desta forma, quando a água entra em contato com atmosfera da caverna ocorre o processo de degaseificação de CO_2 na solução, ou seja, ocorre a perda de CO_2 por difusão molecular (Dreybrodt, 2011). Este é um processo chave para a formação de espeleotemas, pois causa o deslocamento do equilíbrio químico da reação (3.6), favorecendo a precipitação de calcita:



Os processos químicos essenciais que levam à formação de espeleotemas são ilustrados pela Figura 3.5. Inicialmente a água é submetida a elevadas taxas de P_{CO_2} no solo (Ponto A). À medida em que a água se infiltra na rocha matriz, os carbonatos são dissolvidos, aumentando a concentração de Ca^{2+} na solução. A solução chega em equilíbrio na caverna (Ponto C). Ao atingir a caverna, a solução sofre degaseificação de CO_2 , levando à supersaturação da solução em Ca^{2+} e, portanto, à precipitação de calcita (Ponto D).

Para determinar o tempo de precipitação da calcita nos espeleotemas é necessário compreender o mecanismo de formação e estimar o tempo dos processos químicos e físicos dentro da caverna, tais como: tempos de degaseificação, reequilíbrio químico e de precipitação da calcita.

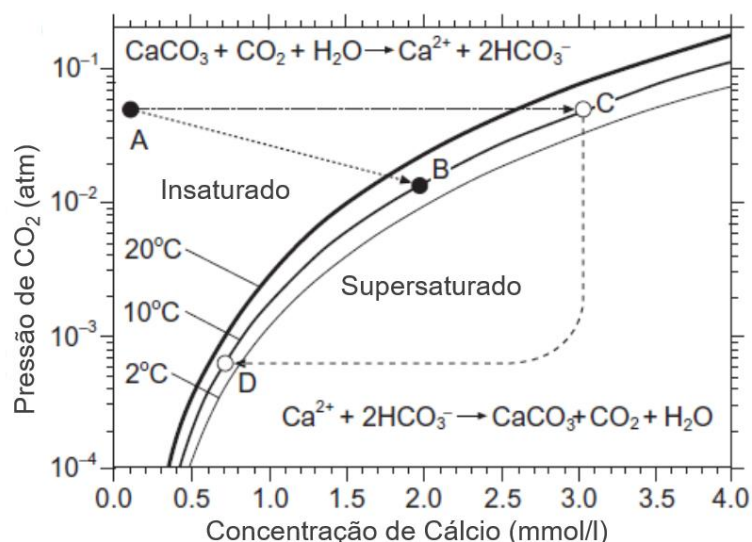


Figura 3.5: Caminho química que leva formação de espeleotema. Altas pressões parciais de dióxido de carbono (P_{CO_2}) surgem no solo devido à respiração e decomposição de matéria orgânica (Ponto A). Quando a água percola com alta P_{CO_2} atinge os minerais carbonáticos, que são dissolvidos, aumentando a concentração de cálcio na solução. Se não houver renovação de CO_2 (sistema fechado, onde CO_2 é consumido na dissolução de $CaCO_3$), a água segue um caminho até o ponto de saturação B. Caso haja reabastecimento de CO_2 para manter P_{CO_2} constante (sistema aberto), a saturação será atingida no Ponto C (neste caso, tanto B e C são específicos para $10^\circ C$). Conforme a água desce no sistema cárstico, em algum ponto ela pode encontrar um espaço com ar com P_{CO_2} menor do que a pressão original do solo. Ocorre então a degaseificação de CO_2 da solução e a entra no campo de supersaturação e tende a precipitar $CaCO_3$, caminho apontado pela linha tracejada entre os Pontos C e D (modificado de Fairchild e Baker, 2012).

A evolução temporal da concentração de CO_2 dissolvida é descrita por um decaimento exponencial com uma constante de tempo característica para a degaseificação, τ_{deg} , dada pela equação (Dreybrodt, 1988):

$$\tau_{deg} = \frac{4\delta^2}{\pi^2 D_m} \quad (3.8)$$

onde D_m é o coeficiente molecular de difusão para CO_2 ($1,13 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ para um ambiente com $10^\circ C$) (Dreybrodt e Scholz, 2011); δ é a espessura da película de água. Para $\delta = 0,01 \text{ cm}$, τ_{deg} é igual a 3,5 s. Após aproximadamente $3\tau_{deg}$ ($\sim 10,5$ segundos neste caso), cerca de 95% de CO_2 dissolvido é difundido para a atmosfera da caverna (Hansen et al., 2013). Desta forma, é possível concluir que a solução chega ao ponto de gotejamento com o processo de degaseificação já concluído, pois o tempo de degaseificação em uma película de água é da ordem de segundos.

Entretanto, uma situação diferente ocorre quando a solução goteja de uma estalactite do tipo canudo. No interior deste tipo de estalactite existe uma coluna d'água (solução), formando uma gota. O tempo necessário para que o CO_2 sofra difusão a partir de uma gota esférica é dado por:

$$\tau_{deg} = \frac{4r^2}{\pi^2 D_m} \quad (3.9)$$

onde r é o raio da gota. Para uma gota com 0,4 cm de raio, τ_{deg} é igual a 5800 s. Caso o tempo entre duas gotas seja próximo de 1000 s, menos de 5% do CO_2 será perdido pela gota. Para este tipo de mecanismo de gotejamento, a maior parte da degaseificação ocorrerá após o impacto da gota no topo de estalagmites, o que por sua vez será realizado em cerca de 10 segundos (Dreybodt e Scholz, 2011).

Após a conclusão da degaseificação, a solução não se encontra mais em equilíbrio químico. Para estabelecer o equilíbrio, é necessário um tempo τ_{eq} , que é de uma a duas ordens de grandeza maior do que τ_{deg} . τ_{eq} depende da temperatura e pH da solução (Zeebe et al., 1999; Dreybrodt e Scholz 2011). Neste período, o índice de saturação de calcita aumenta e a solução torna-se supersaturada. O próximo estágio é a precipitação da calcita no ambiente cárstico, sendo o tempo de precipitação dado por:

$$\tau_{pr} = \frac{\delta}{\alpha} \quad (3.10)$$

α é a taxa cinética, dada por:

$$\alpha = (0.52 + 0.04T_c + 0.004T_c^2) \times 10^{-5} \quad (3.11)$$

onde T_c é referente a temperatura da água em graus Celsius. Para a temperatura da caverna em 10°C e uma película de água de 0.01 cm, τ_{pr} é igual a 780 segundos. A figura 6 apresenta a evolução química da solução para cada etapa (τ_{deg} , τ_{eq} e τ_{pr}) em um diagrama de pH, concentração de Ca^{2+} [Ca^{2+}] e concentração de CO_2 [CO_2].

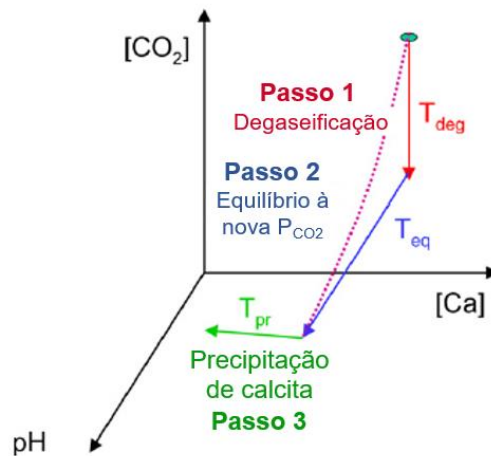


Figura 3.6: Diagrama dos caminhos de reação e constantes de tempo (τ_{deg} , τ_{eq} e τ_{pr}). Durante a etapa 1 (degaseificação de CO_2), o pH e a concentração de Ca^{2+} se mantêm constantes. Na etapa 2, equilíbrio com o meio

para nova P_{CO_2} , pH aumenta, mas a concentração de Ca^{2+} se mantém constante. Durante a precipitação de calcita (etapa 3), o pH diminui ligeiramente com a diminuição da concentração de Ca^{2+} (modificado de Dreybrodt, 2011).

A temperatura é um parâmetro que influencia o tempo das reações, podendo favorecer ou retardar o processo de formação de espeleotemas. A Tabela 3.1 apresenta um compilado das constantes de tempo (τ_{deg} , τ_{eq} e τ_{pr}) em função da temperatura para o processo descrito acima (Dreybodt e Scholz, 2011).

Tabela 3.1: Dependência dos tempos de reação com a temperatura. Valores de δ fixados em 0,01 cm (modificado de Dreybrodt e Scholz, 2011).

Temperatura (°C)	τ_{deg} (s)	τ_{eq} (s)	τ_{pr} (s)
0	7,8	314	2000
5	4,7	178	1250
10	3,5	107	780
15	2,6	78	500
20	2,3	40	360
25	2,0	28	230

Através da análise da Tabela 3.1 é possível aferir que o aumento da temperatura diminui o tempo das reações. Esta informação é condizente com o que é encontrado na natureza, onde regiões úmidas e quentes podem apresentar estalagmites com taxa de crescimento da ordem de 1 mm por ano, enquanto região temperadas apresentam taxas de crescimento inferior à 100 $\mu\text{m}/\text{ano}$ (Fairchild e Baker, 2012).

3.2 Mineralogia magnética em ambientes cársticos

No sistema cárstico, o solo tem um papel fundamental no processo de formação de espeleotemas, controlando o ciclo de dissolução e de precipitação do carbonato (Hansen et al., 2013; Hartmann et al., 2014; Strikis, 2015). A grande quantidade de atividade orgânica e biológica no solo, além de estimular a produção de ácidos orgânicos, também promove uma pedogênese ativa através da síntese de magnetita/maghemita pedogênica de granulação fina (fração SP/SD) por via abiótica ou bactérias redutoras de ferro (*e.g.*, Schwertmann, 1988; Maher et al., 1994; Liu et al., 2012; Maxbauer et al., 2016; Jaqueto et al., 2021).

Diversos estudos descreveram as assembleias de minerais em espeleotemas através de suas propriedades magnéticas (*e.g.*, Perkins e Maher, 1993; Strauss et al, 2013; Strehlau et al., 2014; Jaqueto et al., 2016, 2021; Zhu et al., 2017; Ponte et al., 2018; Zanella et al., 2018). A magnetização remanente natural em espeleotemas é composta, principalmente, por minerais de

baixa coercividade, tais como (titano-)magnetita e maghemita, em uma faixa de granulometria que corresponde a grãos superparamagnético, domínio simples a até estado de vortex (pseudo domínio simples) em temperatura ambiente (e.g., Strauss et al., 2013; Jaqueto et al., 2021). Porém também é possível ter contribuições de hematita e goethita, minerais de alta coercividade (e.g., Perkins e Maher, 1993; Jaqueto et al., 2016, 2021).

Os espeleotemas podem acumular material detrítico, que normalmente contém minerais magnéticos, por meio de gotejamento ou fluxo de água durante eventos de inundação (Latham e Ford, 1993; Perkins e Maher, 1993; Dasgupta et al., 2010). Partículas detríticas também podem ser transportadas por correntes de ar, se a morfologia da caverna e os padrões de fluxo de ar permitirem (White, 1988). Nesses dois casos, o material detrítico é depositado na superfície dos espeleotemas e imobilizado pela precipitação de novas camadas de calcita (ou aragonita). Além das partículas detríticas, há evidências de precipitação *in situ* de oxi-hidróxidos de ferro (Perkins, 1996; Rusanov et al., 2000; Strauss et al., 2013). A Figura 3.7 esquematiza os diferentes mecanismos envolvidos na formação e entrada de minerais magnéticos em cavernas. Compreender a dinâmica desses minerais no sistema cárstico é um importante passo para entender como espeleotemas podem registrar o campo geomagnético ambiente.

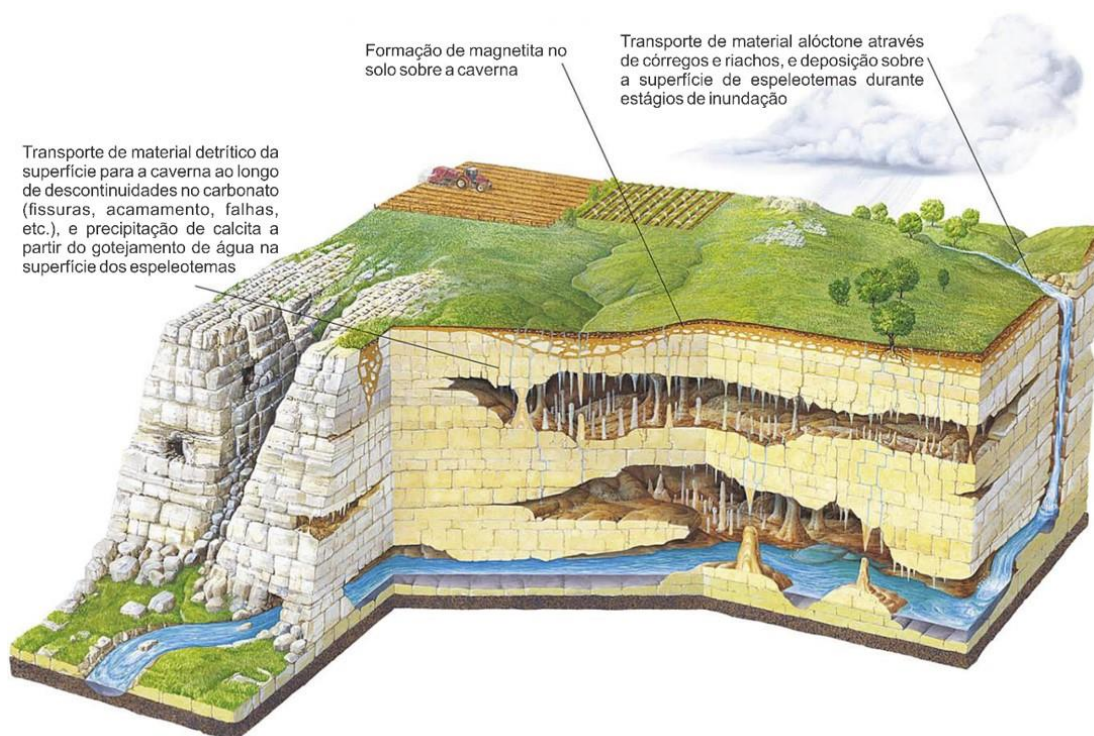


Figura 3.7: Modelo conceitual dos processos que permitem a entrada de minerais magnéticos em cavernas. Há um enriquecimento magnético no solo em períodos úmidos, quando magnetitas são formadas através da precipitação inorgânicas, ou através da ação de bactérias ferro redutoras. O material magnético é transportado até a superfície

dos espeleotemas através da percolação de água proveniente do solo via fissuras e fendas. Rios transportam grandes partículas magnéticas, que são depositadas na superfície dos espeleotemas durante episódios de inundação (modificado de Lascu e Feinberg, 2011).

O primeiro modelo de aquisição de remanência em espeleotemas foi proposto por Perkins (1996) a partir da análise morfológica dos minerais magnéticos em estalagmites e *flowstones* usando microscopia eletrônica de varredura e de transmissão (SEM e TEM, nas siglas em inglês, respectivamente). Foram descritas três categorias morfológicas distintas de partículas magnéticas: (1) grãos quebrados de formato irregular, identificados como magnetita, titanomagnetita e/ou hematita que foram submetidos a transporte; (2) grãos cúbicos pouco desgastados de magnetita pedogênica, menores do que 0,1 μm , precipitada inorganicamente ou através de ação bacteriana, e (3) partículas aciculares interpretadas como cristais de goetita. A fragilidade dessas agulhas não permite que sejam transportadas sem sofrer danos, sendo um indício de que foram precipitadas *in situ* (Figura 3.8). Segundo Perkins (1996) e outros autores (*e.g.*, Lascu e Feinberg, 2011; Strauss et al., 2013), a aquisição de magnetização remanente em espeleotemas ocorre através da combinação de dois mecanismos: precipitação química de minerais magnéticos e deposição de partículas na superfície do espeleotema (magnetização remanente deposicional).

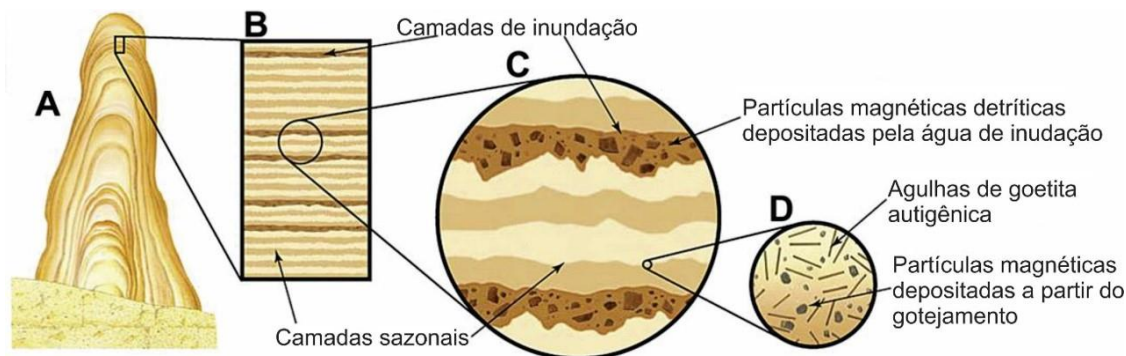


Figura 3.8: Esquema da estrutura interna da estalagmite (A), em escala centimétrica (B), milimétrica (C) e micrométrica (D). As partículas magnéticas nas camadas de inundação são da ordem de alguns microns a dezenas de microns, com um limite de tamanho de grão de $\sim 100 \mu\text{m}$, controlado pela espessura da camada de água que cobre o espeleotema. As lâminas sazonais são da ordem de dezenas de microns e podem conter matéria orgânica dissolvida ou particulada. As partículas magnéticas finas transportadas por água gotejante ou precipitadas *in situ* são da ordem de alguns nanômetros a algumas centenas de nanômetros (modificado de Lascu e Feinberg, 2011).

A aquisição de magnetização que envolve a precipitação química de minerais magnéticos *in situ*, ocorre em função da água rica em ferro dissolvido proveniente do solo e da matriz carbonática. Os grãos de goetita precipitados no próprio espeleotema parecem estar concentrados em camadas escuras, enriquecidas em conteúdo orgânico (Latham e Ford, 1993; Lean et al., 1995), mas o significado paleomagnético da goetita ainda precisa ser mais bem compreendido (Strauss et al., 2013). Já a formação de minerais de magnetita/maghemita ocorre

muito provavelmente no solo, uma vez que as condições de oxirredução no interior da caverna não são favoráveis para a formação destes minerais (Huber, 1958).

4 O REGISTRO MAGNÉTICO EM ESPELEOTEMAS

Os espeleotemas possuem algumas vantagens no registro de variações do campo geomagnético quando comparados a outros tipos de matrizes mais “tradicionalis” em estudos paleomagnéticos (Lascu e Feinberb, 2011). Assim como os sedimentos, os espeleotemas são capazes de registrar o campo continuamente, entretanto, estes possuem uma matriz cristalina, que protege o registro dos efeitos de compactação, diagênese e bioturbação, que são comuns em sedimentos (Perkins e Maher, 1993). Além disso, o tempo entre a deposição e o bloqueio das partículas magnéticas sobre a superfície dos espeleotemas é considerado curto, da ordem de alguns segundos a horas (Morinaga et al., 1986), evitando os efeitos de suavização presentes em rochas sedimentares (Tauxe et al., 2006; Roberts et al., 2013; Egli e Zhao, 2015). Espeleotemas podem crescer continuamente por milhares de anos, e podem ser datados com precisão através do decaimento de ^{230}Th , uma técnica que pode ser aplicada em espécimes com até 700 000 anos (Latham et al., 1986; Edwards et al., 2003; Dorale et al., 2004; Cheng et al., 2013). Estudos paleomagnéticos recentes utilizaram estalagmites para a datação de excursões magnéticas (e.g., excursão Blake: Osete et al., 2012; excursão Laschamp: Lascu et al., 2016).

O principal mecanismo de aquisição de magnetização remanente natural (NRM da sigla em inglês *Natural Remanent Magnetization*) em espeleotemas é o alinhamento físico dos portadores magnéticos com o campo magnético terrestre durante o acúmulo de detritos na superfície dos espeleotemas. A NRM é, portanto, uma magnetização remanente deposicional (DRM da sigla em inglês *Depositional Remanent Magnetization*). Como os grãos magnéticos depositados em espeleotemas são predominantemente de origem pedogênica, provavelmente formados no topo das cavernas ou em suas proximidades, seu transporte pode ocorrer através de inundações periódicas ou pela própria percolação de água ao longo da zona vadosa, na rocha carbonática (Perkins, 1996; Lascu e Feinberg, 2011).

Com exceção da recristalização de calcita, que pode ser identificada facilmente com técnicas de microscopia óptica e catodoluminescência (Braithwaite, 2016), não há relatos de aquisição de magnetização remanente pós-deposicional em espeleotemas. Desta forma, nesta monografia será realizada uma revisão dos principais modelos que descrevem o processo de aquisição de magnetização remanente deposicional, desconsiderando a magnetização remanente pós-deposicional.

4.1 Magnetização remanente deposicional em sedimentos

O primeiro modelo quantitativo de aquisição de remanência magnética deposicional foi apresentado por Nagata (1961; 1962). Este é um modelo simples, considera partículas magnéticas com estrutura do tipo domínio simples, esféricas, de raio r e momento magnético m , decantando em uma coluna de água de viscosidade η . Colocar um momento magnético m em um campo aplicado B resulta em um torque na partícula $\Gamma = m \times B$ na partícula. Desta forma, as partículas magnéticas tendem a se alinhar com o campo magnético ambiente à medida que descem na coluna d'água. Segundo Nagata (1961), a viscosidade do meio é o único fator que impede a orientação dos momentos magnéticos. O alinhamento da partícula magnética é dado por:

$$I \frac{d^2\theta}{dt^2} + \lambda \frac{d\theta}{dt} + mB \sin \theta = 0 \quad (4.1)$$

onde θ representa o ângulo entre o momento magnético (m) e a direção do campo externo (B); λ é o coeficiente de viscosidade que se opõe ao torque das partículas; e I é o momento de inércia. Nagata (1961) resolveu esta equação negligenciando o termo inercial, cuja magnitude é desprezível se comparada aos outros termos:

$$\tan \frac{\theta}{2} = \tan \frac{\theta_0}{2} e^{\left(\frac{-mBt}{\lambda}\right)} \quad (4.2)$$

θ_0 é o valor inicial de θ em $t = 0$; t é o tempo para a deposição da partícula magnética (desde a superfície da água até a interface água/sedimentos). O tempo τ necessário para θ decair para $1/e$ de seu valor inicial é:

$$\tau = \frac{\lambda}{mB} \quad (4.3)$$

Nagata (1961) fixou:

$$\lambda = 8\pi\eta r^3 \quad (4.4)$$

onde r é o raio das partículas; η é a viscosidade da água ($\sim 10^{-3}$ kg/ms).

Stacey (1972) realizou algumas substituições e determinou que τ pode ser descrito por:

$$\tau = \frac{6\eta}{MB} \quad (4.5)$$

onde M é a magnetização normalizada pelo volume.

O problema fundamental com a teoria de aquisição de magnetização remanente deposicional desenvolvida por Nagata (1961, 1962) é que a constante de tempo para a orientação das partículas, τ , é muito pequena para qualquer valor razoável de M e B . Por exemplo, se assumirmos que as partículas são magnetitas do tipo domínio simples com $M = \sim 4,8 \times 10^5$ A/m sob a influência de um campo equivalente ao campo médio da Terra ($50\mu\text{T}$), o valor obtido para τ é da ordem de microssegundos (mesmo se considerarmos a hematita como portador magnético, $M = \sim 200$ A/m, a orientação das partículas ocorreriam em menos de 1 s) (Tauxe, 2006).

De acordo com a teoria de Nagata (1961, 1962), todas as partículas magnéticas depositadas na superfície de um sedimento deveriam estar alinhadas com o campo ambiente, *i.e.* independente do campo ambiente, seja ele fraco ou forte, a magnetização dos sedimentos deveria estar saturada na orientação do campo local. No entanto, desde os primeiros experimentos de redeposição em laboratório, realizados por Johnson et al. (1948) já se notava uma forte dependência entre DRM e a intensidade do campo (Figura 4.1).

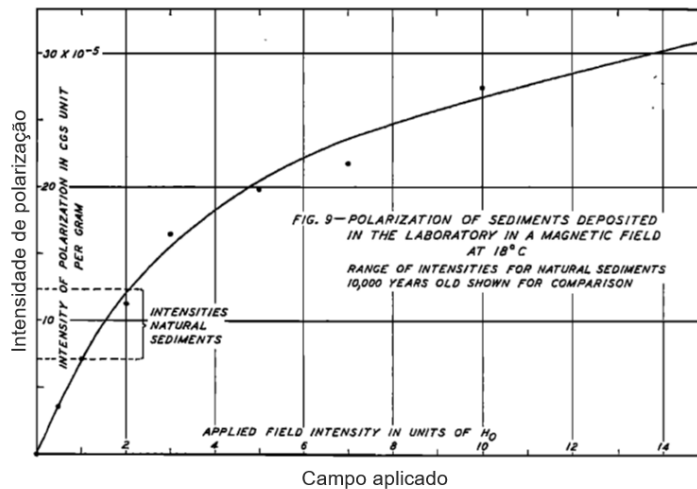


Figura 4.1: Magnetização remanente deposicional em função do campo aplicado em experimento de redeposição realizada em laboratório (modificado de Johnson et al., 1948).

A observação de que a magnetização remanente deposicional é ordens de grandeza menor do que a magnetização de saturação e, também, de que a intensidade de magnetização total é sensível às variações do campo, levam a acreditar que a constante de alinhamento é muito maior do que aquela prevista pela equação (4.5). Para solucionar este problema, dois mecanismos foram sugeridos como agentes de “desalinhamento” magnético das partículas: movimentos brownianos (Collinson, 1965; Stacey, 1972) e floculação (Shcherbakov e Shcherbakova, 1983; Katari e Bloxham, 2001; Tauxe et al., 2006).

Collinson (1965) foi o primeiro a considerar, de forma quantitativa, que o movimento Browniano poderia atuar para randomizar os momentos magnéticos em sedimentos por meio de agitação térmica. Em seu modelo, durante a deposição de partículas magnéticas há uma ação do campo magnético ambiente tendendo a alinhar as partículas magnéticas, opondo-se ao efeito de randomização do movimento Browniano. Por analogia aos gases paramagnéticos, a remanência seguiria a função de Langevin para magnetização em função do campo aplicado:

$$\frac{1}{2} mB\phi_o^2 = \frac{1}{2} kT \quad (4.6)$$

onde ϕ_o é a deflexão browniana em relação a direção do campo magnético; k é a constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J/K) e T é a temperatura em kelvin. Esta equação negligencia a viscosidade do meio e tende a superestimar o movimento browniano, principalmente quando os momentos magnéticos das partículas são pequenos (Tauxe et al., 2006). Entretanto, o efeito do arrasto viscoso nas partículas também precisa ser levado em consideração quando o momento magnético é baixo (Coffey et al., 1996), com isso temos:

$$\frac{\phi_o^2}{\delta} = \frac{kT}{4\pi\eta r^3} \quad (4.7)$$

onde δ é o intervalo de tempo de observação. De acordo com essa relação, partículas pequenas (cerca de $1 \mu\text{m}$) serão fortemente afetadas pelo movimento browniano. No entanto, partículas que possuem momento magnético muito forte, mesmo quando muito pequenas ($\sim 0,1 \mu\text{m}$) serão parcialmente estabilizadas pelo campo magnético e podem permanecer não afetadas pelo movimento browniano (Tauxe e Yamazaki, 2007).

Collinson (1965) propôs que para estimar a intensidade de DRM e sua dependência ao campo aplicado fosse usada a equação de Langevin usada para derivar a susceptibilidade de um gás paramagnético. Langevin considerou um conjunto de momentos magnéticos m , com uma distribuição randômica de direções devido a agitação térmica. Sob a influência de um campo externo B , o momento efetivo médio \bar{m} de cada átomo na direção H é dado por:

$$\bar{m} = m \left(\coth a - \frac{1}{a} \right) \quad (4.8)$$

onde $a = mB/kT$. Tauxe e Yamazaki (2007) avaliaram o comportamento da aquisição de magnetização remanente devido ao movimento browniano através da equação (4.8) em função de B para um determinado tamanho de partícula (Figura 4.2b). Eles também previram a

magnética de uma determinada distribuição de tamanhos de partículas sob a atuação de um campo B (Figura 4.2b).

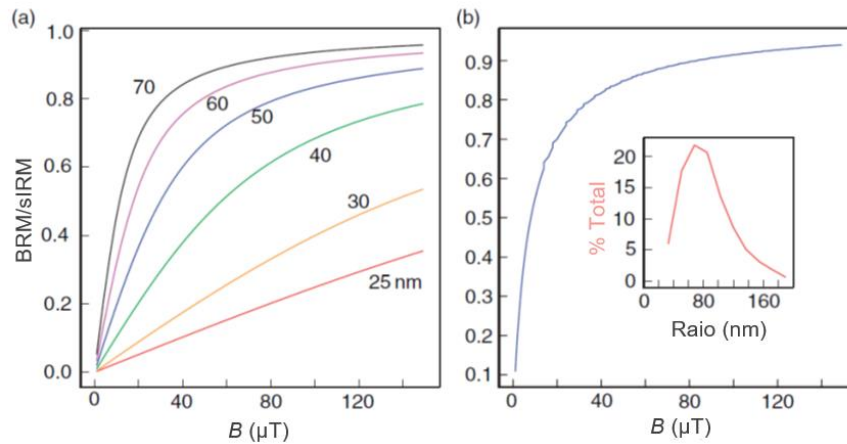


Figura 4.2: (a) Simulações numéricas do efeito da magnetização remanente browniana para vários tamanhos de magnetita; (b) magnetização remanente browniana simulada para uma distribuição de tamanhos de partículas de magnetita (modificado de Tauxe e Yamazaki, 2007).

A partir destes modelos, observa-se que o efeito do movimento browniano na magnetização quase nunca é linear com o campo aplicado, a menos que as partículas magnéticas sejam muito pequenas (Tauxe e Yamazaki, 2007). Partículas muito pequenas estão sujeitas aos efeitos da agitação térmica nos interstícios dos sedimentos (Collinson, 1965) e o movimento browniano só é cessado mecanicamente, com a consolidação final do material e a redução da porosidade.

Shcherbakov e Shcherbakova (1983) propuseram um modelo diferente para explicar o desalinhamento das partículas magnéticas em sedimentos. Em seu modelo assume-se que durante a decantação os minerais magnéticos tendem a “flocular” (coagular), sendo muito improvável encontrar partículas magnéticas isoladas. A aderência pode ser atribuída às forças de Van der Waals (Fuks, 1955). Partículas carregando um momento magnético também irão interagir, contrariando o modelo clássico de aquisição de remanência deposicional desenvolvido por Nagata (1961). Como cada “floco” é composto principalmente por grãos não magnéticos, o floco seria menos magnético do que as partículas individuais. Além disso, o torque viscoso aumenta com o cubo do tamanho do floco (equação (4.4)), o que implica em um aumento significativo no tempo de alinhamento da partícula, se comparado a partículas magnéticas isoladas. Outro ponto relevante é que um floco tende a se depositar mais rápido do que um grão magnético, por ser no conjunto mais pesado. Todos estes efeitos resultam no não alinhamento de uma parte significativa dos grãos durante a deposição (Shcherbakov e Sycheva, 2010).

Katari e Bloxham (2001) tentaram quantificar os efeitos da floculação no processo de aquisição de magnetização remanente deposicional. Para tal, eles assumiram que todos os grãos de magnetita fazem parte de flocos compostos por argila e magnetita. O alinhamento dos momentos magnéticos ocorre à medida que os flocos descem pela coluna d'água. Flocos menores enfrentam uma resistência viscosa menor e se alinham rapidamente ao campo magnético externo, enquanto flocos maiores levam mais tempo para o alinhamento. A magnetização é adquirida na deposição do floco, que ocorre quando eles atingem a interface água-sedimento. Nenhum alinhamento dos momentos é possível após a deposição.

Para simplificar os cálculos, Katari e Bloxham (2001) assumiram que todos os flocos são esféricos e que cada floco, independentemente de seu tamanho, incorpora um único grão de magnetita pseudo-domínio simples de 1 μm . Devido à limitação para a definição do momento magnético a partir da adição de outros grãos de magnetita no floco (formação de flocos com estruturas mais complexas), optou-se por assumir um momento constante para todos os eles. Além disso, foi estabelecido que as partículas floculam imediatamente após serem introduzidas na água e que os flocos permanecem imutáveis em tamanho durante o experimento.

Observações experimentais realizadas por Gibbs (1985) mostram que a densidade dos flocos diminui com o aumento do tamanho do floco, e uma relação empírica foi deduzida para a velocidade de sedimentação (v) em função do raio do floco (r):

$$v = 1,1r^{0,78} \quad (4.9)$$

O tempo de decantação do floco (t) é dado por: $t = l/v \cong 0,91lr^{-0,78}$, onde l é a distância vertical (coluna d'água). Rearranjando a equação (4.2), Katari e Bloxham (2001) expressaram a equação estabelecida por Nagata (1961) em função do raio do floco:

$$\tan \frac{\theta}{2} = \tan \frac{\theta_0}{2} e^{\left(\frac{-mBl}{8,8\pi\eta r^{3,78}}\right)} \quad (4.10)$$

Desta forma, seguindo o modelo proposto por Katari e Bloxham (2001), o valor apropriado para m deve ser o momento magnético total do floco, que pode ser muito menor do que o momento de uma partícula magnético isolada de mesmo tamanho (Tauxe et al., 2006). Este modelo de floculação mais simples explica a ineficiência da DRM na orientação dos momentos magnéticos, em função do efeito do arrasto viscoso em grandes flocos e da “diminuição” dos momentos magnéticos. Além disso, este modelo mostrou-se sensível as variações da

intensidade do campo externo, prevista no experimento de redeposição de Johnson et al. (1948), Figura 4.3.

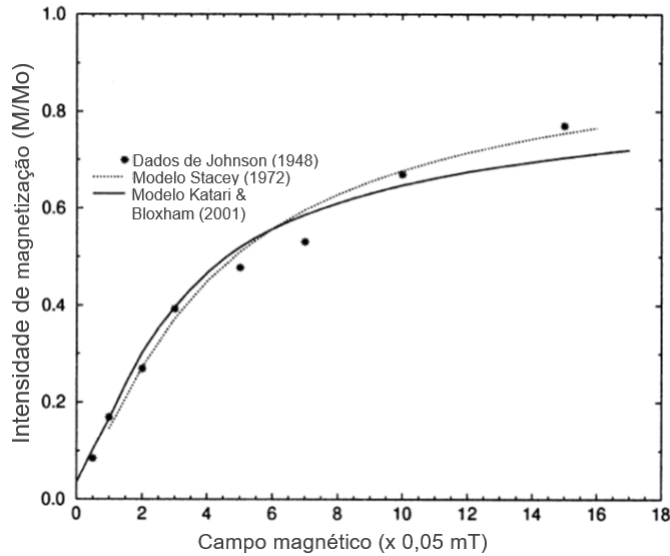


Figura 4.3: Intensidade contra magnetização para dados de Johnson et al. (1948). Ajustes feitos através dos modelos de Stacey (1972) e de Katari e Bloxham (2001). Os parâmetros utilizados forma: raio médio igual a $20 \mu m$ e desvio padrão da distribuição do tamanho de floco igual a $1,6 \mu m$ (modificado de Katari e Bloxham, 2001).

Tauxe et al., (2006) aprimoraram as simulações numéricas propostas por Katari e Bloxham (2001) desenvolvendo um sistema de coordenadas para as simulações numéricas para corrigir a anisotropia induzida na equação (4.10). Para corrigir esse efeito, o ângulo α , eq. (4.11), foi expresso em função de coordenadas cartesianas.

$$\tan \frac{\alpha}{2} = \tan \frac{\alpha_0}{2} e^{\left(\frac{-mBl}{8,8\pi\eta r^{3,78}} \right)} \quad (4.11)$$

Inicialmente foram realizadas simulações numéricas para descrever o comportamento do modelo de floculação descrito pela equação (4.11), seguindo o modelo simplificado de Katari e Bloxham (2001), no qual cada floco tem um momento magnético m que independe do tamanho do floco. O modelo de floculação pode ser utilizado para prever a intensidade da DRM, dado que os parâmetros l , B , m e a distribuição de tamanhos de flocos são conhecidos. Na simulação realizada por Tauxe et al., (2006) foi estabelecido um conjunto de $N = 1000$, $m = 5 \times 10^{-15} \text{ Am}^2$ e $l = 0,2 \text{ m}$, como em Katari e Bloxham (2001). Entretanto, o primeiro conjunto de simulações foi realizado utilizando um único valor de r , ao invés de uma distribuição, para compreender o comportamento do modelo.

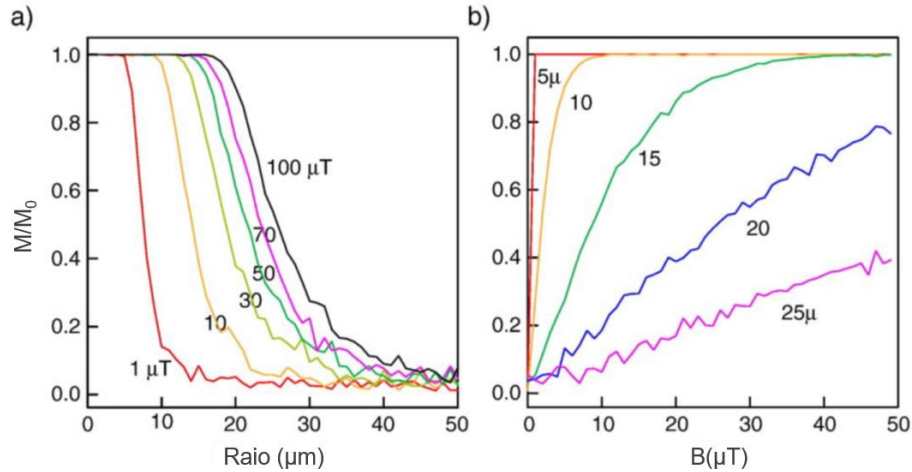


Figura 4.4: Resultados das simulações numéricas do modelo de floculação utilizando os parâmetros: $l = 0,2 m$; $\eta = 10^{-3} Kg/ms$; $m = 5 \times 10^{-15} Am^2$. M/M_0 é a DRM expressa como fração de partículas completamente alinhadas (eficiência). (a) Mantendo B constante e variando r – campos mais intensos são capazes de orientar flocos maiores. (b) Mantendo r constante e variando B – partículas magnéticas pequenas atingem a saturação em campo baixos, enquanto flocos maiores apresentam uma dependência quase linear com B (extraído de Tauxe et al., 2006).

As figuras Figura 4.4a e Figura 4.4b mostram as curvas de DRM previstas em função do campo magnético e do raio do floco. Em geral, as partículas estão quase orientadas com o campo magnético ou aleatórias, esta variação entre esses dois estados ocorre em uma faixa estreita de tamanho de floco (Figura 4.4a). O aumento da intensidade do campo externo, B , faz com que flocos maiores sejam influenciados e se alinhem com o campo, dando origem à dependência da intensidade da DRM com a intensidade do campo aplicado. A Figura 4.4 mostra que o efeito da floculação é mais acentuado em flocos maiores (20 e 25 μm), apresentando uma relação quase linear entre o campo externo e a magnetização, sem atingir a saturação, o que torna a DRM pouco eficiente, enquanto a DRM é essencialmente saturada para flocos menores (5 μm).

Uma explicação qualitativa sobre a formação de flocos é dada por Roberts et al. (2013). As partículas são atraídas pelas forças de van der Waals. Na água deionizada, as partículas de argila são cercadas por uma dupla camada de íons que deixa as partículas eletricamente carregadas. As cargas se repelem, mantendo as argilas separadas em um coloide estável. A adição de sal (ou outros eletrólitos) interfere na camada dupla, tornando-a mais fina e permitindo que as forças de van der Waals se tornem importantes, tornando assim as partículas mais propensas a aderirem umas às outras. Os flocos dessas partículas são compostos por minerais magnéticos e não magnéticos e têm uma magnetização líquida muito menor do que as partículas magnéticas isoladas.

Estudos realizados anteriormente haviam testado a influência da salinidade e floculação no processo de aquisição de remanência (Vreumingen, 1993; Katari e Tauxe, 2000). Tauxe et al.,

(2006) expandiu os experimentos determinando a DRM não apenas em função do tamanho de floco, mas também em função do campo externo aplicado. Para isso, sedimentos naturais foram dispersados em tubos de sedimentação onde foram introduzidas quantidades variáveis de NaCl (Figura 13).

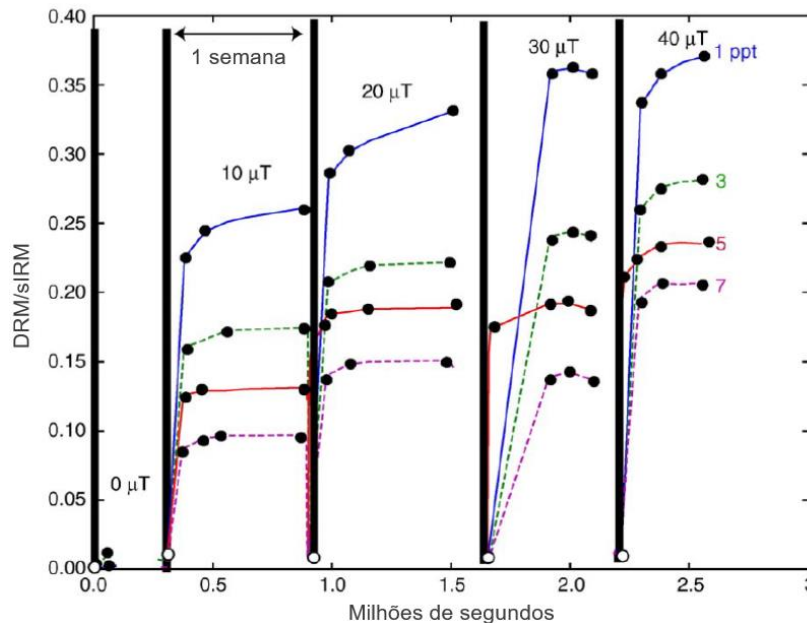


Figura 4.5: Resultados dos experimentos de redeposição em tubos para diferentes concentrações de NaCl. Os tubos foram agitados, colocados sob a influência dos campos nos momentos indicados pelas barras verticais pretas e medidos periodicamente. A DRM é expressa como a fração de SIRM medido para cada tubo (modificado de Tauxe et al., 2006).

No geral os resultados apresentados pela Figura 4.5 sugerem que quanto maior a concentração de NaCl, menor o momento líquido do floco. Além disso, quanto maior a salinidade, mais rápido as partículas assentam (tubos com concentração de 7 ppt de NaCl atingem um valor de platô mais rápido do que tubos com apenas 1 ppt). Quanto maior o campo aplicado, maior a remanência adquirida. E, por fim, a relação de magnetização remanente deposicional com a intensidade do campo aplicado não é linear.

A principal modificação realizada por Tauxe et al. (2006) na teoria desenvolvida por Katari e Bloxham (2001) foi aprimorar a forma como os flocos são representados e incorporar um modelo mais realista de floculação. Na natureza, os flocos são formados pela coalescência de "flocos fundamentais" para formar flocos compostos (Figura 4.6a). Os flocos fundamentais são partículas discretas de argila (ou outros constituintes de sedimento) com pequenas partículas de magnetitas aderindo a elas. À medida que os flocos compostos crescem, devido a encontros casuais com outros flocos, o momento líquido do floco composto será a soma vetorial dos momentos dos flocos fundamentais (Tauxe et al., 2006). Eles modelaram a magnetização dos

flocos em função do raio do floco (assumindo uma forma quase esférica) através de simulação do tipo Monte Carlo, como nos exemplos apresentados da Figura 4.6.

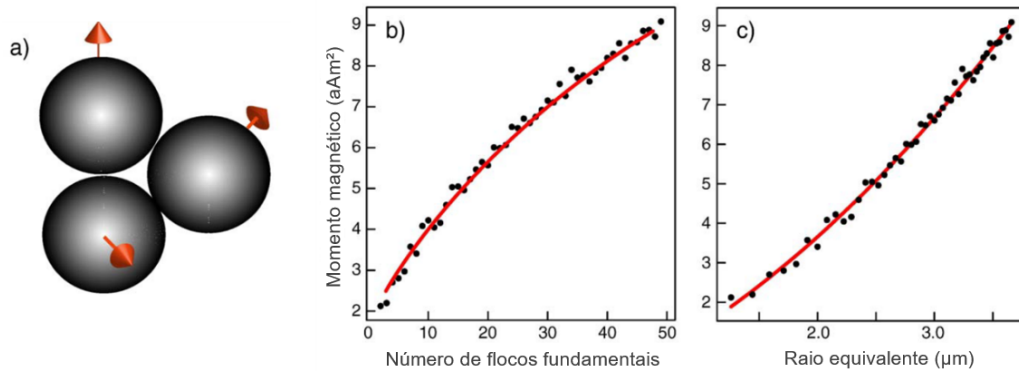


Figura 4.6: Floco composto formado a partir de “flocos fundamentais”, cada um com um momento magnético indicado pela seta vermelha. O momento magnético líquido do floco composto é a soma vetorial dos três momentos, que é muito menor do que a soma linear dos três momentos. b) Momento (em atto Am²; atto = 10⁻¹⁸) versus número de flocos fundamentais no floco composto. c) m versus raio equivalente (modificado de Tauxe et al., 2006).

Partículas floculadas e partículas magnéticas isoladas têm comportamento hidrodinâmicos distintos (Roberts et al., 2013). Embora flocos possuam formas irregulares e não sejam rígidos, um primeiro passo útil para testar os efeitos da não-esfericidade é modelá-los como elipsoides rígidos. No estudo realizado por Heslop (2007), os flocos forma modelados a partir de elipsoides prolatos (Figura 4.7a). O formato do elipsoide é dado por:

$$a_r = a/b \quad (4.12)$$

onde a é o raio do semieixo maior e b do semieixo menor (Figura 4.7a).

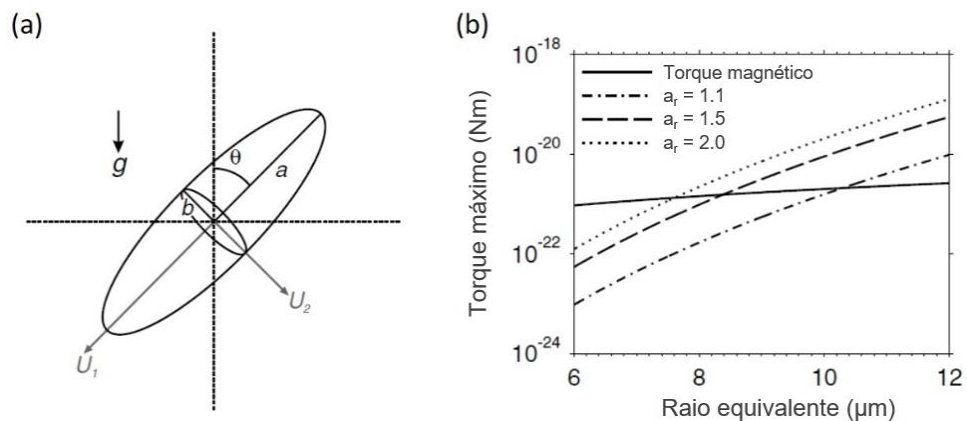


Figura 4.7: (a) A forma dos elipsoides prolatos é descrita pelo raio maior, a , e raio menor, b . (b) Comparação entre o torque magnético e hidrodinâmico em função do raio equivalentes para elipsoides prolatos com proporção ($a_r = a/b$) iguais a 1.1, 1.5 e 2.0 e densidade de 2600 kg.m⁻³ (modificado de Heslop, 2007).

Com esta aproximação, Heslop (2007) demonstrou que com o aumento do tamanho do floco, o torque hidrodinâmico aumenta a uma taxa muito maior do que o torque magnético (Figura

4.7b). Além disso, flocos de maior grau de não-esfericidade acabam sendo mais influenciados pelo efeito do torque hidrodinâmico.

Mitra e Tauxe (2009) incorporaram a abordagem de Heslop (2007) no modelo de flocculação de Tauxe et al. (2006). Mitra e Tauxe (2009) dividiram a distribuição de tamanhos de flocos em dois grupos distintos: um pequeno o suficiente para responder principalmente ao torque magnético (grupo M) e outro grande o suficiente para ser governado pelo torque hidrodinâmico (grupo H).

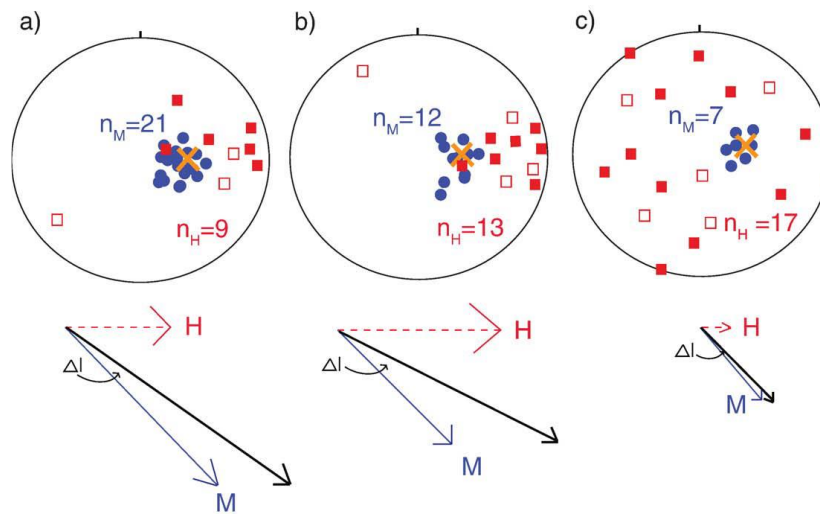


Figura 4.8: Direções dos momentos magnéticos dos grupos M (círculos azuis) e H (quadrados vermelhos). A cruz laranja indica a direção do campo. As setas mostram a contribuição dos grupos M e H na magnetização resultante (seta preta). Em (a) simulação de flocos em baixa salinidade (pequenos); (b) aumento de salinidade; e (c) grupo com os maiores flocos (extraído de Mitra e Tauxe, 2009).

No resultado das simulações o momento magnético líquido do grupo M apresentou-se essencialmente paralelo à direção do campo magnético aplicado, enquanto os flocos do grupo H foram mais influenciados pelo torque hidrodinâmico (Figura 4.8). Os momentos magnéticos de ambos os grupos contribuem para a DRM observada.

4.2 Aquisição de remanência em espeleotemas

A aquisição de magnetização remanente em espeleotemas ocorre através da combinação de dois mecanismos: precipitação química de minerais de goetita (magnetização remanente química, CRM – em inglês *Chemical Remanent Magnetization*) e a deposição de partículas detríticas na superfície de espeleotemas (magnetização remanente deposicional, DRM). Contudo, como a CRM está associada apenas com a formação de pequenas agulhas de goetita de volume nanométrico, ela pode ser considerada insignificante para a magnetização global do

espeleotema, a menos que seja a única forma de NRM numa dada amostra (Lascu e Feinberg, 2011).

A DRM ocorre em função das populações magnéticas depositadas na superfície dos espeleotemas. De forma qualitativa sabe-se que o tempo entre a deposição de partículas e a imobilização é considerado suficientemente longo para permitir que os momentos magnéticos se alinhem com o campo magnético da Terra, ao passo que é rápido o suficiente para permitir o registro preciso do comportamento do campo geomagnético em resolução temporal excepcionalmente alta (Lascu e Feinberg, 2011). Entretanto, a quantificação dos processos torna-se essencial para a compreensão do mecanismo de aquisição e de sua eficiência.

4.2.1 Experimento de DRM em espeleotemas sintéticos

Em 1987, houve um esforço por parte de pesquisadores japoneses para entender como seria o processo de aquisição de remanência em estalagmites, através de espeleotemas produzidos em laboratório. Morinaga et al. (1987) tentaram descrever as características da magnetização remanente e expressar o tempo de aquisição de remanência para estalagmites sintetizadas usando tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Este sal tem aspecto sólido cristalino a temperatura ambiente e apresenta um baixo ponto de fusão (48,45 °C).

As partículas magnéticas utilizadas no estudo realizado por Morinaga et al. (1987) foram extraídas de sedimentos coletados em cavernas. Tais partículas foram adicionadas ao tiosulfato de sódio fundido em cerca de 50 °C. Em seguida, esta solução contendo sedimentos das cavernas foi misturada e utilizadas para a construção de depósitos semelhantes a estalagmites. As estalagmites sintéticas foram feitas através do gotejamento desta solução em uma base côncava, simulando o topo de uma estalagmite.

Além da solução, o aparato experimental contou com uma bobina de Helmholtz para o controle de campo durante a precipitação do tiosulfato de sódio. Para evitar a interferência do campo externo, todo o aparato foi mantido em uma blindagem de μ -metal. Para este aparato foram realizados dois experimentos: (1) variou-se a intensidade do campo para verificar se a direção da remanência era constante (teste positivo - Figura 4.9); (2) mudou-se a direção do campo aplicado durante a deposição para verificar se a remanência de camadas inferiores era afetada pelas camadas superiores (teste negativo).

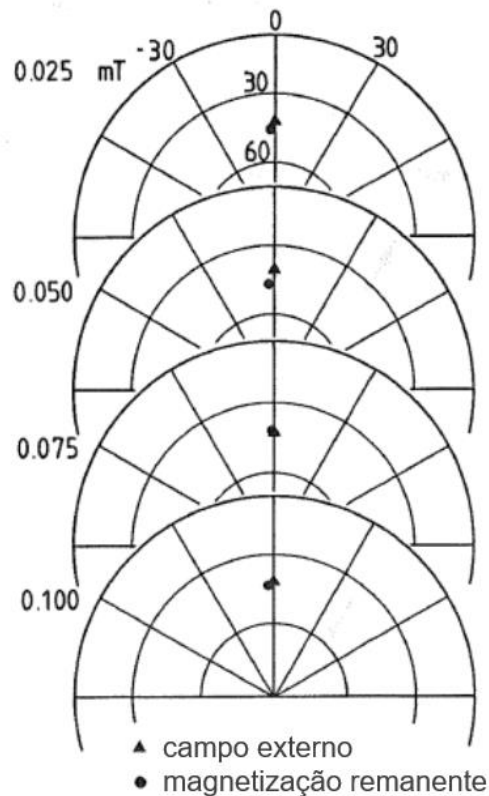


Figura 4.9: Primeiro teste realizado por Morinaga et al. (1987). Relação entre dado direcional e intensidade do campo aplicado durante o experimento (modificado de Morinaga et al., 1987).

Também tentou-se mapear o tempo necessário para a fixação das partículas magnéticas durante a formação de espeleotemas sintéticos. Para isto, uma amostra contendo a solução inicial (acima de 50 °C) foi colocada dentro de um magnetômetro criogênico com um campo trapeado (de direção desconhecida) e foram realizadas medidas da magnetização ao longo do tempo. Após 15 minutos de experimento a magnetização se manteve constante, indicando que houve o bloqueio das partículas magnéticas a partir deste tempo.

4.2.2 Eficiência da magnetização remanente detritica em espeleotemas

A eficiência de alinhamento de partículas magnéticas em uma amostra pode ser avaliada comparando a magnetização remanente natural (NRM) com a magnetização remanente isotérmica de saturação (SIRM) (Arason e Levi, 1990; Helsop et al., 2014). Uma razão NRM/SIRM de 1 indica um alinhamento completo dos momentos magnéticos individuais na amostra. Para avaliar a eficiência de alinhamento, examinamos duas estalagmites: uma da caverna Crevice (37,75°N, 89,83°W) (Lascu et al., 2016) e outra da caverna Pau d'Alho (15,20°S, 56,81°W) (Jaqueto et al., 2016; Trindade et al., 2018). As razões NRM/SIRM para ambas as estalagmites foram consistentemente abaixo de 4% (Figura 4.10). Embora deva ser observado que o IRM aplicado não estava paralelo ao NRM nesses estudos, o que pode afetar

as estimativas de alinhamento para rochas fortemente anisotrópicas (Helsop et al., 2014), os dados de anisotropia de remanência anhisterética para as amostras de Pau d'Alho (Trindade et al., 2018) indicaram baixa anisotropia magnética (sempre abaixo de 5%) para essa formação.

Além disso, investigamos a eficiência de alinhamento do espeleotema WIN3 da caverna Wintimdouine (30°46'N, 09°29'W) no sudoeste do Marrocos, tem com portadores magnéticos magnetitas parcialmente oxidadas e hematitas (*ver cap. 7.3*)

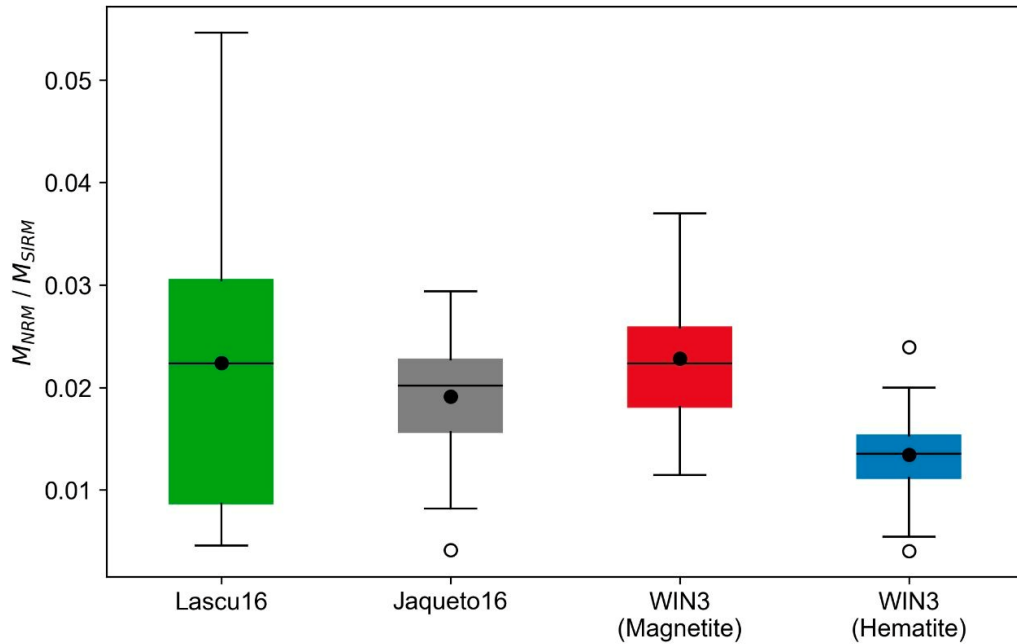


Figura 4.10: Eficiência de alinhamento de grãos magnéticos, expressa pela razão NRM/SIRM para: caverna Crevice (Lascu et al., 2016), caverna Pau d'Alho (Jaqueto et al., 2016) e caverna Wintimdouine (este estudo). Para a estalagmite WIN3, estimamos o grau de alinhamento para duas populações magnéticas: magnetita e hematita, com base, respectivamente, na fração de remanência perdida após a etapa de desmagnetização de 100 mT, que representou a estimativa de NRMm, enquanto a fração não desmagnetizada representou a estimativa de NRMh.

Para estimar a eficiência de magnetização da magnetita (NRMm) e da hematita (NRMh) nessas amostras, comparamos as intensidades de remanência dos dois minerais. A fração de remanência perdida após a etapa de desmagnetização de 100 mT representou a estimativa de NRMm, enquanto a fração não desmagnetizada representou a estimativa de NRMh. Em seguida, calculamos as razões NRMm/SIRMm e NRMh/SIRMh (Figura 4.10). Os resultados demonstram consistentemente que a eficiência de alinhamento da fração de baixa coercividade (magnetita) é geralmente maior em comparação com a fração de alta coercividade (hematita), mas ambas permanecem abaixo de 4%, em concordância com os resultados das estalagmites das cavernas Crevice e Pau d'Alho.

4.2.3 Avaliação numérica de DRM em espeleotemas

O alinhamento de partículas magnéticas com momento magnético m sob a influência de um campo B pode ser definido por (Nagata, 1961):

$$\tan \frac{\alpha}{2} = \tan \frac{\alpha_0}{2} e^{\left(\frac{-mBt}{8\pi\eta r^3}\right)} \quad (4.13)$$

onde α_0 é a distância angular inicial entre m e B , t é o tempo de assentamento, η é a viscosidade do fluido e r é o raio da partícula. Alternativamente, essa equação pode ser escrita em termos da altura da coluna de água l se considerarmos a velocidade de assentamento como $v = 1,1r^{0,78}$ (Katari e Bloxham, 2000):

$$\tan \frac{\alpha}{2} = \tan \frac{\alpha_0}{2} e^{\left(\frac{-mBl}{8,8\pi\eta r^{3,78}}\right)} \quad (4.14)$$

Realizamos simulações envolvendo 1000 partículas magnéticas, cada uma com uma orientação inicial aleatória. Essas simulações exploraram variações no tempo de sedimentação t , no campo magnético B e no raio r . A viscosidade utilizada foi a da água (aproximadamente $\eta = 1 \times 10^{-3}$ kg/ms). Para avaliar o alinhamento das partículas magnéticas, utilizamos o parâmetro de eficiência de alinhamento, representado pela razão NRM/SIRM. Essa razão foi calculada tomando-se a norma de dois vetores: a soma vetorial dos momentos magnéticos de todas as partículas após a rotação dentro do tempo t (conforme definido na Equação (4.13)) ou após a sedimentação em uma coluna de água com profundidade l (conforme definido na Equação (4.14)), e a soma vetorial de todos os momentos magnéticos das partículas.

Os valores do momento magnético utilizados em nossos modelos foram selecionados para representar a diversidade mineralógica comumente observada em espeleotemas. Em espeleotemas, os grãos magnéticos geralmente existem em um estado oxidado e se manifestam como magnetita detrítica, maghemita, estruturas de core-shell de magnetita-maghemita e hematita (Strauss et al., 2012; Trindade et al., 2018; Jaqueto et al., 2022; She et al., 2022). Além disso, a goethita em formato de agulha em tamanho nano é frequentemente observada em espeleotemas (Perkins, 1996; Strauss et al., 2012), mas provavelmente se desenvolve *in situ*, e, nesse caso, o mecanismo de aquisição de remanência é uma magnetização remanente química (CRM) (Perkins, 1996). Dada a gama de grãos magnéticos que podem exibir uma DRM em estalagmites, nossos modelos incorporam duas populações distintas de momentos magnéticos. Os momentos magnéticos mais altos, representativos de magnetita e maghemita, são atribuídos a um valor de $5 \times 10^{-15} Am^2$, enquanto os momentos magnéticos mais baixos associados à hematita são definidos como $5 \times 10^{-17} Am^2$ (Dunlop and Ozdemir, 1996).

As Figura 4.11a e Figura 4.11b ilustram a natureza significativa e dependente do tempo do alinhamento dos grãos, conforme descrito pela Equação (4.13), tanto para magnetita quanto para hematita. Ao considerar uma intensidade de campo de $50 \mu T$, que aproxima o campo magnético médio na superfície da Terra, o alinhamento completo dos grãos de magnetita menores que 10 micrômetros é alcançado em um tempo relativamente curto, inferior a 500 segundos. Em contraste, devido aos seus momentos magnéticos mais baixos, a hematita apresenta um alinhamento menos eficiente; no entanto, partículas menores que 1 micrômetro demonstram um alinhamento quase instantâneo com o campo aplicado. A distribuição de tamanhos de grãos em espeleotemas está na faixa de 0,1 a 10 micrômetros, embora grãos detritais maiores também sejam relatados (por exemplo, Perkins, 1996; Rusanov et al., 2000; Strauss et al., 2012). Esses resultados sugerem que uma proporção significativa de grãos magnéticos nos espeleotemas será completamente orientada com o campo magnético, mesmo para os tempos muito curtos envolvidos na fixação da magnetização pelo assentamento da partícula no topo da estalagmite ou pela precipitação de calcita.

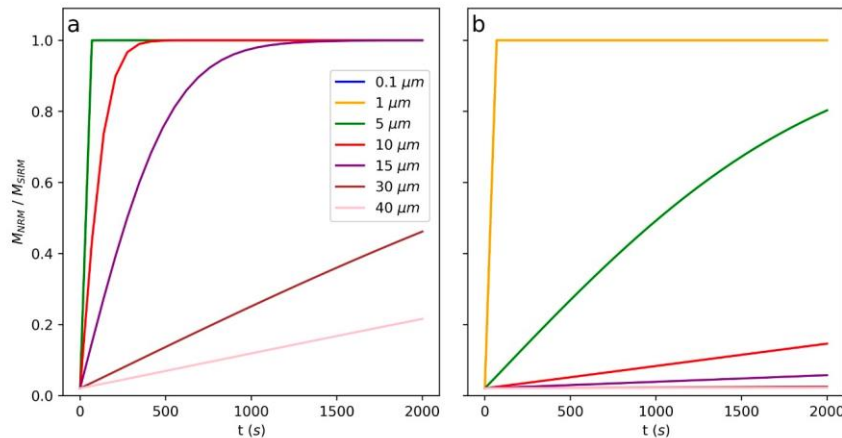


Figura 4.11: Resultados das simulações da dependência temporal do alinhamento dos grãos (NRM/SIRM) para (a) magnetita/maghemita ($m = 5 \times 10^{-15} Am^2$) e (b) hematita ($m = 5 \times 10^{-17} Am^2$), conforme fornecido pela Equação 4.13. Os tamanhos dos grãos são indicados por diferentes cores; campo magnético $B = 50$ microT e viscosidade = $10^{-3} kg m^{-1}s^{-1}$.

Nas Figuras 4.12a e 4.12b, comparamos os tempos de assentamento dados pela altura do filme de água l acima da estalagmite, com o tempo dado pela precipitação de calcita (e bloqueio) (Baker et al., 1998; Dreybrodt and Scholz, 2011). Usando a Equação 4.14, simulamos o assentamento de partículas magnéticas no filme de água. A espessura do filme de água foi fixada em 0,1 mm (Baker et al., 1998). A Figura 4.11a representa os resultados para diferentes valores de B (1, 10, 30, 50, 70 e 100 microT), variando continuamente r de 0 a 40 micrômetros. A Figura 4.14b mostra os mesmos resultados, mas com variação contínua de B de 0 a 50 microT

e diferentes tamanhos de grãos (0,1, 0,5, 1, 5, 10, 40 micrômetros). Nossas simulações demonstram que, para uma espessura típica de filme de água, apenas os grãos menores (< 5 micrômetros para magnetita e < 2 micrômetros para hematita) se alinham, mesmo para campos tão altos quanto 100 microT.

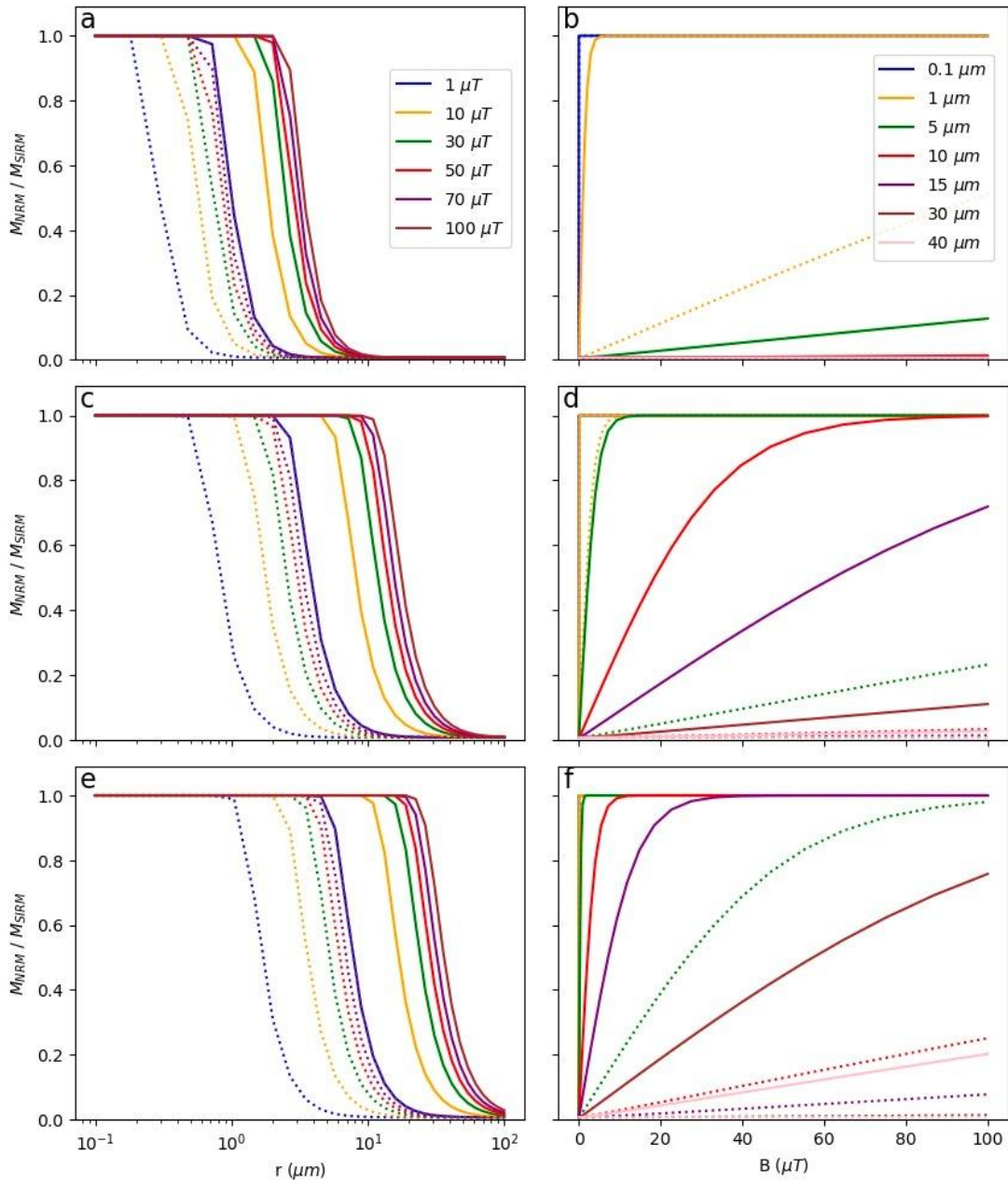


Figura 4.12: Simulações da eficiência de alinhamento (NRM/SIRM) para magnetita/maghemita (linhas contínuas) e hematita (linhas tracejadas). No painel esquerdo, mantemos B constante e variamos r, enquanto no painel direito mantemos r constante e variamos B. Para as simulações (a) e (b), consideramos um filme de água de 0,1 mm conforme a Equação 4.14. Os tempos de precipitação de calcita foram modelados para 230 s em (c) e (d), e 2000 s em (e) e (f), utilizando a Equação 4.13. Esses valores foram obtidos a partir de trabalhos numéricos e experimentais sobre precipitação de espeleotemas (Baker et al., 1998; Dreybrodt and Scholz, 2011). Os momentos magnéticos para magnetita/maghemita são de $m = 5 \times 10^{-15} \text{ Am}^2$ e para hematita são de $m = 5 \times 10^{-17} \text{ Am}^2$. A viscosidade é de $10^{-3} \text{ kg m}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Nas Figuras 4.14c a 4.14e, definimos o tempo de *lock-in*, conforme descrito na Equação (4.13). Nessas simulações, utilizamos tempos de lock-in de 230 s (Figuras 4.14c e 4.14d) e 2000 s (Figuras 4.14e e 4.14f), com base nos tempos mínimos e máximos de precipitação estimados por Dreybrodt e Scholz (2011). Agora, grãos maiores podem se alinhar com o campo. Por exemplo, grãos de magnetita com até 30 micrômetros ou 70 micrômetros se alinhariam com o campo por 230 s ou 2000 s, respectivamente. Essas simulações destacam a importância do tempo de precipitação como um fator limitante para o alinhamento de partículas em espeleotemas. A fina espessura do filme acima do espeleotema, variando de 0,075 mm a 0,1 mm (Baker et al., 1998), leva a tempos de sedimentação rápidos de menos de um segundo. No entanto, o tempo necessário para a precipitação de calcita, embora relativamente rápido, é ordens de magnitude maior, variando de 230 s a 2000 s, dependendo da temperatura do ambiente da caverna (Dreybrodt e Scholz, 2011). Considerando que, após a sedimentação, essas partículas ainda estão livres para girar, os tempos de precipitação podem representar o tempo efetivo para que as partículas se alinhem com o campo magnético ambiente.

A aquisição de remanência em espeleotemas apresenta semelhanças com a magnetização observada em sedimentos lacustres e marinhos, onde as eficiências de alinhamento geralmente permanecem abaixo de 1% (Arason e Levi, 1990; Helsop et al., 2014). Essa "desorientação" pode surgir de diferentes processos, incluindo efeitos pós-deposicionais, como diagênese e bioturbação, mas também pode estar relacionada à própria deposição. Em teoria, existem várias possibilidades que podem impedir o alinhamento de partículas magnéticas, reduzindo consequentemente a eficiência, como a redução do momento líquido das partículas ou o aumento das forças de arrasto que se opõem ao alinhamento. A floculação na coluna de água tem sido proposta como um mecanismo importante para explicar a baixa eficiência de alinhamento de grãos magnéticos (Shcherbakov e Shcherbakova, 1983; Katari e Bloxham, 2001). Esse fenômeno ocorre em águas salinas, onde partículas de argila são atraídas por forças de Van der Waals, resultando na formação de flocos. Os flocos resultantes, compostos por minerais magnéticos e não magnéticos, têm magnetização total mais baixa do que as partículas magnéticas individuais, afetando a eficiência da aquisição de remanência (Roberts et al., 2013).

Em estalagmites, as partículas magnéticas têm origem principalmente em fontes detríticas, provavelmente formadas no solo próximo à caverna (Strauss et al., 2013; Bourne et al., 2015; Maxbauer et al., 2016; Jaqueto et al., 2016, 2021). Essas partículas são transportadas para o sistema da caverna por água percolante ou água de inundação, juntamente com outros materiais detríticos, incluindo minerais argilosos e compostos orgânicos coloidais. Embora haja pesquisa

limitada sobre o tamanho das partículas nas águas de gotejamento de cavernas ou sobre a ocorrência de floculação em sistemas de cavernas, algumas informações podem ser obtidas pelo estudo de Atteia e Kozel (1997) em um aquífero cárstico na Suíça. Eles encontraram uma distribuição de tamanhos de grãos particulados variando de 0,5 a 60 micrômetros, com dois picos em 0,8-1 micrômetros e 4-5 micrômetros. Partículas com tamanhos acima de 5 micrômetros são consideradas resultado da coalescência de partículas menores, mas sua abundância relativa é relativamente pequena, indicando que a floculação não é um mecanismo proeminente para explicar a baixa eficiência de alinhamento em espeleotemas.

4.2.4 Desafios e questões envolvendo a magnetização remanente em espeleotemas

Apesar de haver consenso na literatura de que o mecanismo de aquisição de remanência magnética natural em espeleotemas é uma combinação de precipitação química de goetita (uma CRM), com a deposição na superfície de espeleotemas de partículas de (titano)magnetita, maghemita e/ou hematita alóctones (uma DRM) (Latham e Ford, 1993; Perkins e Maher, 1993; Perkins, 1996; Lascu e Feinberg, 2011; Strauss et al., 2013), pouco esforços foram realizados com o objetivo de quantificar esses mecanismos no ambiente cárstico. A maior contribuição até o momento vem dos estudos de magnetismo ambiental realizados em espeleotemas, que mostram como a variação de fatores externos (ambientais) podem influenciar a sua mineralogia magnética (*e.g.*, Jaqueto et al., 2016; Zhu et al., 2017; Jaqueto et al., 2021). Entretanto, esses estudos não têm o objetivo de avaliar os processos relacionados ao registro direcional do campo geomagnético por espeleotemas.

As análises paleomagnéticas são realizadas preferencialmente no eixo de crescimento de estalagmites, pois acredita-se que o processo de aquisição de DRM seja mais simples nesta região. Ponte et al. (2017) foram os primeiros a discutir o efeito das bordas na aquisição de remanência detritica em espeleotemas (Figura 4.13). Segundo os autores, o escoamento da solução carbonática sobre a superfície dos espeleotemas causaria o rolamento das partículas magnéticas e, desta forma, a orientação dos portadores seria fortemente influenciada pelo formato dos espeleotemas.

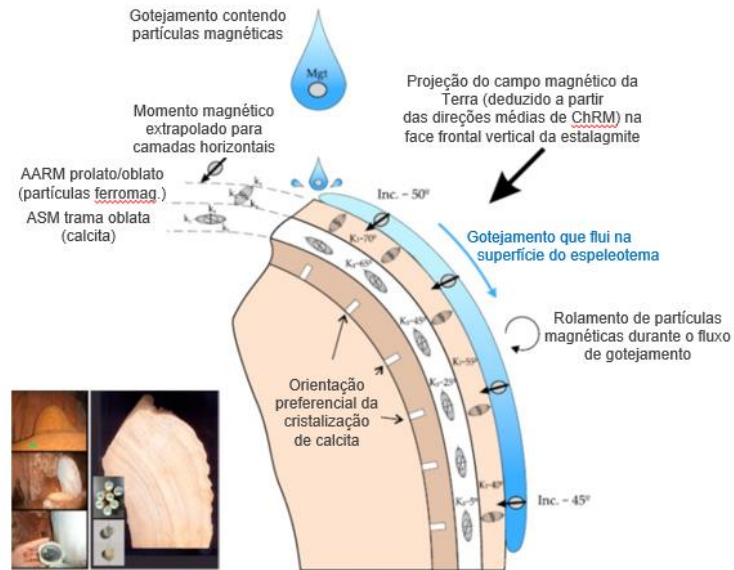


Figura 4.13: Modelo conceitual de orientação de grãos magnéticos quando a solução aquosa escorre pela superfície do espeleotema (modificado de Ponte et al., 2017).

Contudo, os efeitos do torque hidrodinâmico tanto nas bordas quanto no centro dos espeleotemas ainda precisam ser melhor investigados. Assim como a influência da taxa de gotejamento no mecanismo de aquisição, uma vez que taxas muito altas impedem o processo de degaseificação de CO_2 e por consequência a precipitação da calcita. Além disso, taxas maiores de gotejamento também afetam o escoamento e, possivelmente, afetariam o torque hidrodinâmico, como visto no espeleotema de Ponte et al. (2017).

5 ÁREA DE ESTUDOS

A caverna Wintimdouine está localizada na extremidade noroeste do continente Africano (Figura 5.1). Está situada próximo a cidade de Agadir, na costa sudoeste do Marrocos, na região de Souss-Massa. A cavidade desenvolve-se dentro do sistema cárstico de Tasroukht, nas montanhas do Alto Atlas Ocidental e inclui o rio subterrâneo mais longo conhecido na África, com um comprimento explorado de 19 km (Angelova et al., 2005).

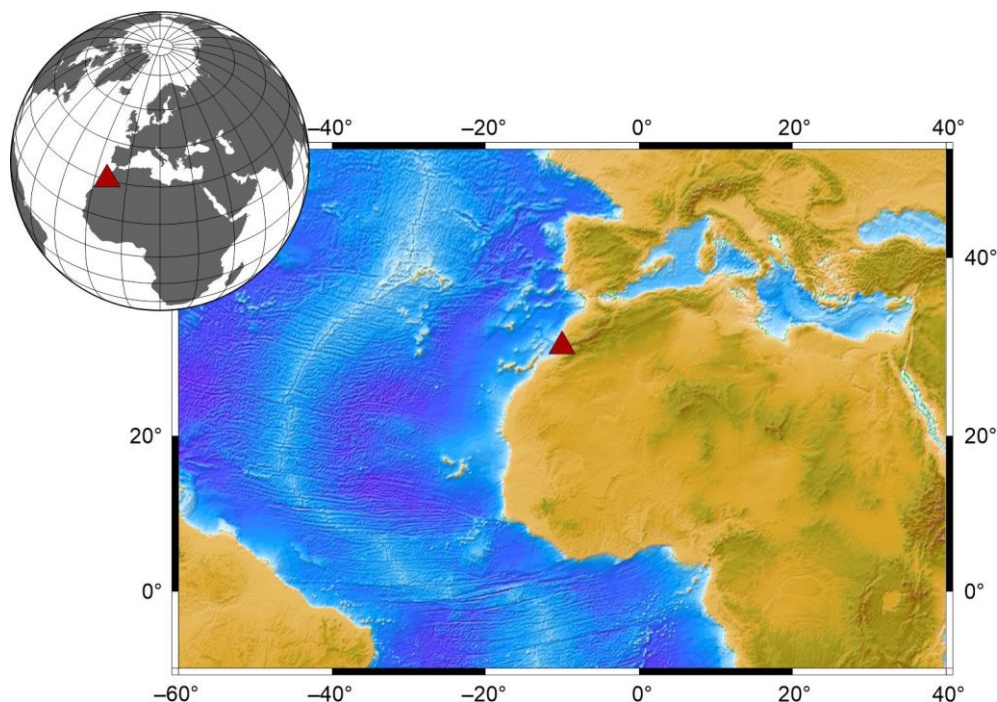


Figura 5.1: Mapa de localização da caverna Wintimdouine (30°68'N, 09°34'W). O sistema cárstico de Wintimdouine está a cerca de 1250 metros acima do nível do mar.

Várias pesquisas tratam do contexto geológico do sistema Wintimdouine (Ambroggi, 1954; Zühlke et al., 2004; Angelova et al., 2005; Ait Brahim et al., 2019). O sistema de cavernas Wintimdouine, com seu rio subterrâneo, possui apenas uma entrada no extremo sudoeste da rede (Angelova et al., 2005) e é formado pela camada de carbonato que se encontra abaixo do planalto de Tasroukht (Figura 5.2a). Essa formação geológica pertence ao período Jurássico, abrangendo desde o Lias superior, que é composto por calcário, até o Kimmeridgiano, que consiste em marga e calcário (Angelova et al., 2005). A rede de águas subterrâneas de Wintimdouine se desenvolve dentro do dolomito de giz e recifes do Rauraciano-Sequano, com uma espessura variando entre 42 e 50 metros (Figura 5.2b). Abaixo dessa formação, encontra-se a camada de marga laminada do Oxfordiano, com uma espessura de 20 metros, que atua como um substrato impermeável (Ait Brahim et al., 2019).

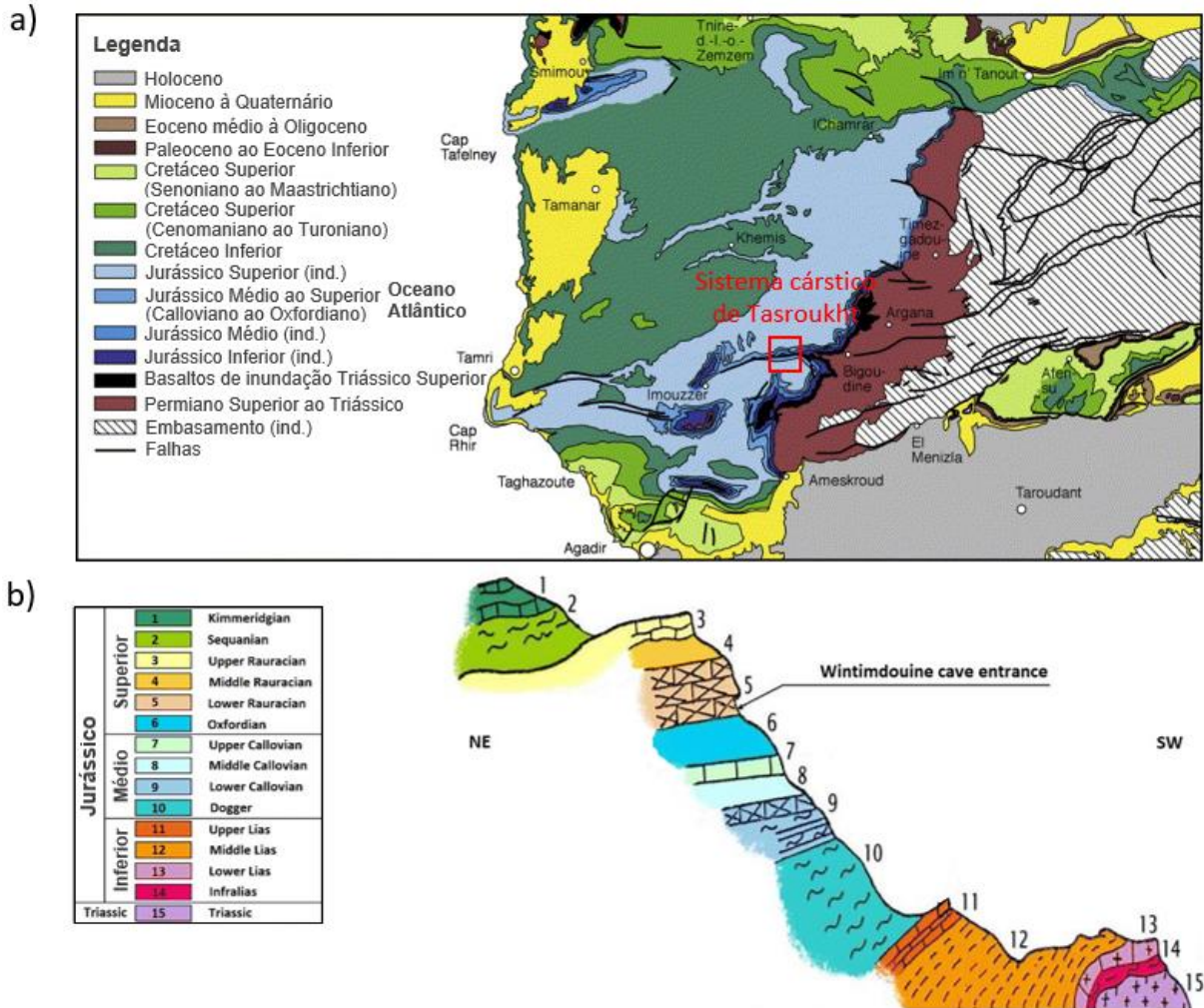


Figura 5.2: Contexto geológico da caverna Wintimdouine. (a) Localização do Planalto de Tasroukht. (b) Coluna estratigráfica da área da caverna Wintimdouine (modificado de Ait Brahim et al., 2019)

O clima atual na região da caverna é semiárido. A temperatura média anual na área é de 19 °C, com variação de 14 °C durante os meses mais frios (dezembro e janeiro) a 22 °C durante os meses mais quentes (julho e agosto) (Figura 5.3). O ciclo sazonal de precipitação mostra que 80% do volume de chuva na área ocorre de novembro a março (NDJFM), com o pico mais alto de precipitação em dezembro (~50 mm), enquanto o período mais seco (<10 mm) é de maio a setembro (Figura 5.3) (Ait Brahim et al., 2017; Sha et al., 2019).

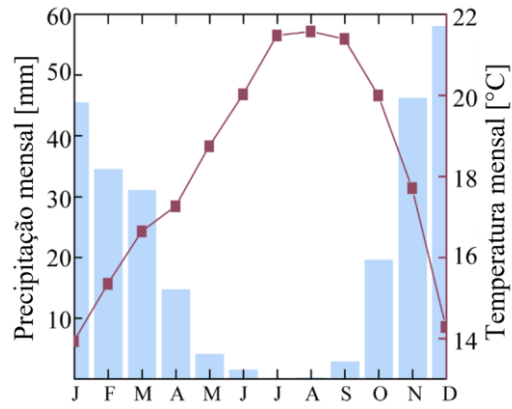


Figura 5.3: Precipitação mensal (barra azul) e temperatura (linha vermelha) média em Agadir durante o período de 1962 a 1998 (modificado de Sha et al., 2019).

6 MATERIAIS E MÉTODOS

6.1 Estalagmites WIN

Foram utilizadas três espeleotemas coletados na caverna Wintimdouine. O conjunto de amostras é composto por três estalagmites WIN1, WIN2 e WIN3 (Figura 6.1), com comprimento de 205 mm, 210 mm e 190 mm, respectivamente. A amostra WIN possui diâmetro de 20 mm na parte superior e 60 mm na parte inferior; WIN2 possui 30 mm na parte superior e 60 mm na parte inferior; WIN3 possui 20 mm e 120 mm, respectivamente.



Figura 6.1: Conjunto de amostras da caverna Wintimdouine (Marrocos).

A análise por difração de raio-X revelou que a mineralogia dominante é a calcita (Sha et al., 2021; Ait Brahim et al., 2022). Todas as amostras apresentam intervalos escuros, indicando a presença de material detrítico (minerais de argila, óxidos e hidróxidos).

6.2 Modelo de idades e amostragem

Foi construído um modelo de idade-profundidade para as amostras WIN com base nas idades obtidas através do decaimento do ^{230}Th (Figura 6.2), uma técnica que pode ser aplicada de forma confiável em espécimes com até 700.000 anos (Edwards et al, 2003). O StalAge é um

algoritmo projetado para construir modelos de idades em espeleotemas, que utiliza as idades e suas incertezas para a modelagem e, também, inclui informações estratigráficas para restringir ainda mais e melhorar o modelo (Scholz e Hoffmann, 2011).

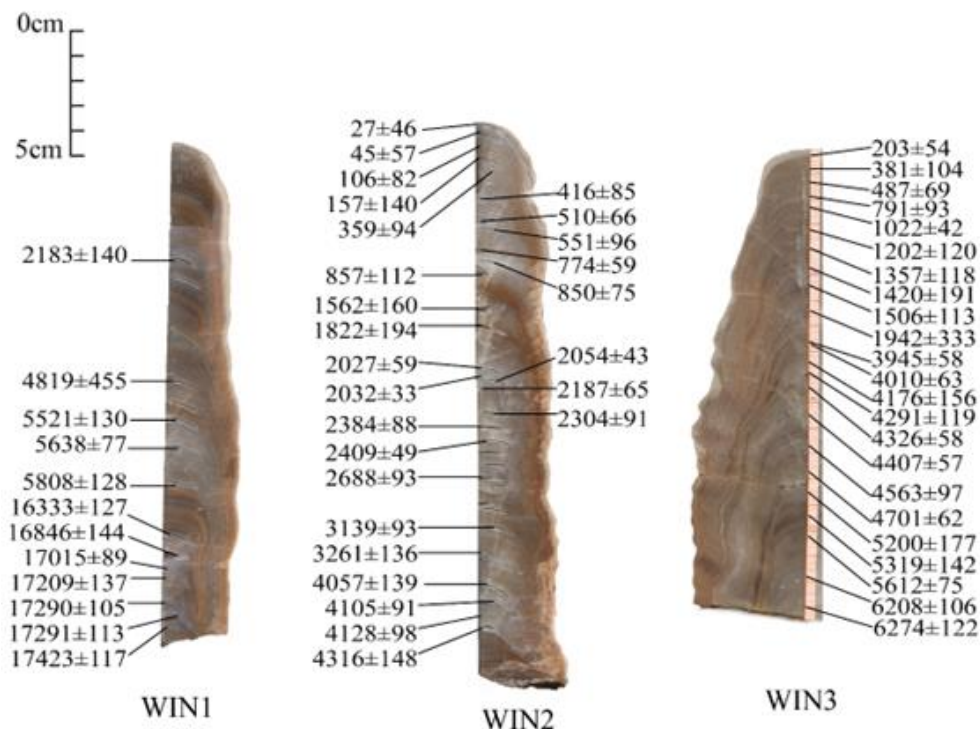


Figura 6.2: Idades U-Th as amostras WIN e incertezas (modificado de Sha et al., 2019)

Em amostras de crescimento contínuo espera-se que os valores das idades aumentem gradualmente em direção à base da estalagmite. Através dos modelos de idade é possível aferir: (1) se há hiatos de deposição (indicados por saltos no gráfico); ou (2) se há variações na taxa de crescimento do espeleotema.

O modelo cronológico final para a estalagmite WIN1 é baseado em 6 pontos de datação U-Th, enquanto as outras estalagmites da mesma caverna (WIN2 e WIN3) são baseadas em 27 e 19 idades radiométricas, respectivamente (Figura 6.3). A estalagmite WIN1 possui poucas idades U-Th devido ao seu maior teor detrítico e elevada concentração de ^{232}Th . Assim, utilizamos essa espeleotema para definir os protocolos e técnicas laboratoriais mais adequados para a aquisição de dados paleomagnéticos.

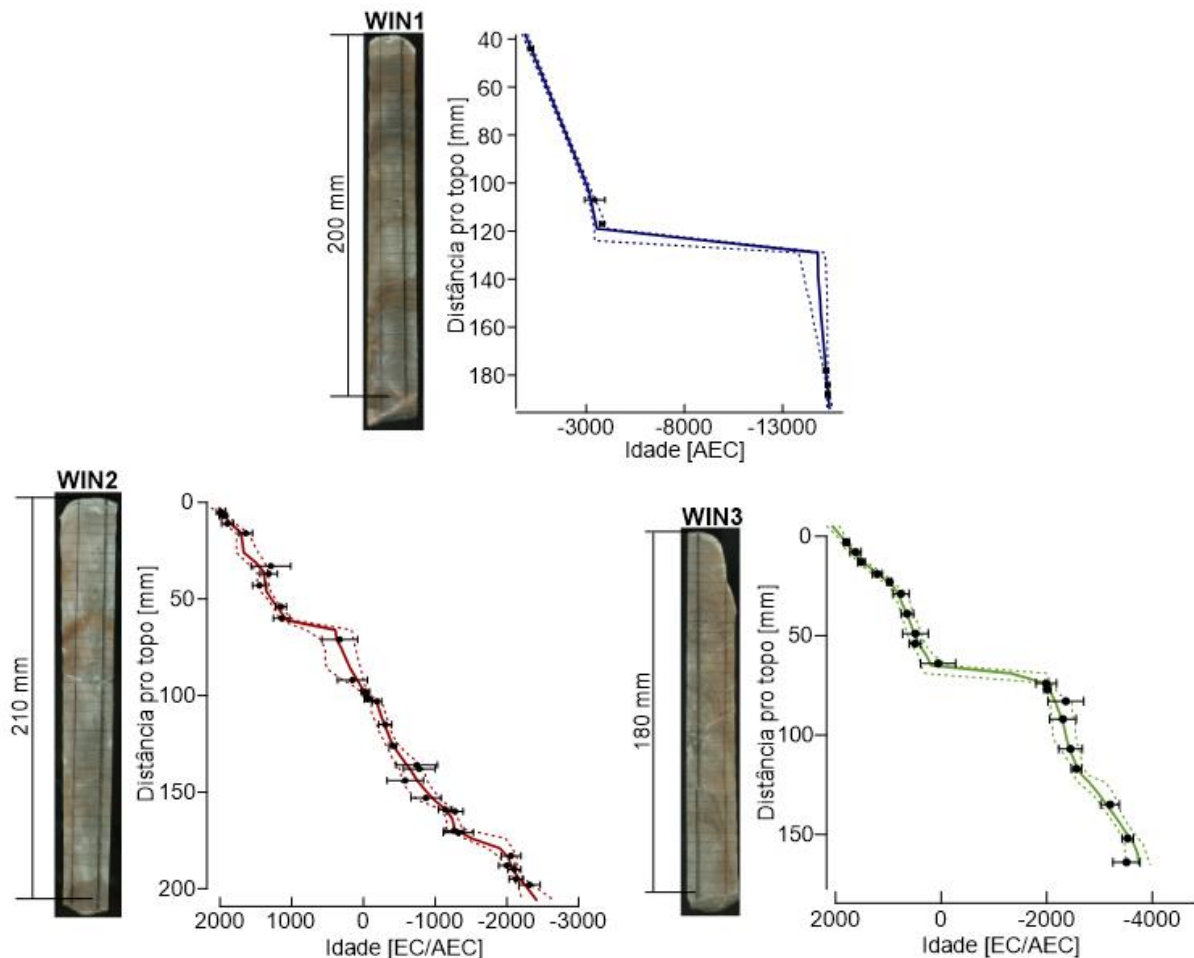


Figura 6.3: Modelos de idades obtidos através do algoritmo StalAge (Scholz e Hoffmann, 2011) para as amostras WIN1, WIN2 e WIN3. O intervalo de 95% confiança está representado pelas linhas tracejadas.

Os modelos cronológicos desenvolvidos para as amostras WIN2 e WIN3 indicam uma taxa média de crescimento de aproximadamente 0,04 mm/ano para ambas as estalagmites, com alguns trechos de variação na taxa de deposição. Foi identificado um hiato de deposição na amostra WIN2 entre ~2037 AEC e ~1406 AEC, e outro na amostra WIN3 entre os anos ~1911 AEC e ~116 AEC (Figura 6.3).

Em média, as amostras de espeleotemas foram cortadas em espécimes de ~5 mm de espessura (eixo Z), utilizando uma serra de disco fino (0,4 mm) para evitar perda de material durante a preparação. Um total de 41, 42 e 37 espécimes foram obtidos das estalagmites WIN1, WIN2 e WIN3, respectivamente. Nenhuma das estalagmites foi coletada com orientação azimutal; portanto, diferentes estratégias foram adotadas para a reorientação de cada amostra. Para a amostra WIN2, o espécime mais jovem (1941 EC) foi rotacionado para a declinação média do modelo *International Geomagnetic Reference Field* (IGRF) (Finlay et al., 2010), a mesma correção foi aplicada aos demais espécimes (Trindade et al., 2018). A amostra WIN3 foi reorientada comparando as direções médias dos resultados direcionais com a declinação média

do modelo Pfm9k.2 (Nilsson et al., 2022) para o mesmo período (Jaqueto et al., 2022). A amostra WIN1 foi utilizada apenas para estudos de mineralogia magnética.

6.3 Caracterização dos portadores magnéticos

O magnetismo de rochas é o estudo das propriedades magnéticas das rochas, incluindo a caracterização dos minerais magnéticos (Gubbins e Herrero-Bervera, 2007). Aplicamos técnicas de magnetismo de rochas para avaliar se dados direcionais e de paleointensidade das estalagmites WIN registram, de forma confiável, as variações do campo geomagnético para os últimos 6000 anos.

6.3.1 Magnetização Remanente Isotérmica (IRM)

A magnetização remanente isotérmica (IRM – sigla em inglês) é uma remanência adquirida em temperatura constante. Existem vários processos que podem induzir uma remanência isotermicamente (por exemplo, DRM, pDRM e ARM), porém por convenção nós restringimos o uso do termo IRM para denotar remanência resultando da aplicação de um campo direto pulsado, em temperatura ambiente. As curvas aquisição de IRM são obtidas através da indução de campos com o aumento progressivo de intensidade (até 1 T, em nosso caso), com a realização de medidas a cada passo de indução. As análises das curvas de aquisição de IRM nos permitem compreender melhor a distribuição das coercividades das populações magnéticas, possibilitando a identificação de minerais de baixa coercividade (como, magnetita e maghemita) e de alta coercividade, como hematita (Egli et al., 2003). Campos menos intensos (até 300 mT) saturaram minerais ferrimagnéticos (*e.g.*, magnetita e titanomagnetita), enquanto campos altos (> 1 T) tendem a evidenciar minerais antiferromagnéticos (*e.g.*, hematita e goetita).

Em espeleotemas, a magnetização remanescente natural (NRM) geralmente resulta da contribuição de diferentes populações magnéticas (Strauss et al., 2013). Portanto, é essencial quantificar e caracterizar essas assembleias magnéticas para garantir a confiabilidade do registro. É possível fazer isso através das curvas de ARM e IRM, que podem ser decompostas analiticamente (Robertson e France, 1994; Stockhausen, 1998; Heslop et al., 2002; Egli, 2003, 2004).

Robertson e France (1994) realizaram experimentos iniciais e observaram que as curvas de aquisição de IRM para minerais individuais seguem uma distribuição Log-Gaussiana Cumulativa (CLG). Isso significa que uma curva de IRM (ou ARM) pode ser decomposta em

curvas CLG, que podem ser caracterizadas por três parâmetros: campo de aquisição mediano ($B_{1/2}$), dispersão (DP) e magnetização remanescente de saturação (SIRM) (Kruiver et al., 2001). O campo de aquisição mediano ($B_{1/2}$) é o campo em que a remanência da componente atinge metade do seu valor de saturação. O parâmetro de dispersão (DP) quantifica a dispersão das coercividades, com o valor máximo sendo igual a 1. O terceiro parâmetro (SIRM) corresponde à magnetização remanescente de saturação de cada componente magnética (Heslop, 2015). A análise de curvas CLG permite obter informações sobre a distribuição das coercividades, o que possibilita a separação de componentes formadas por diferentes portadores magnéticos. Egli (2003, 2004) analisaram curvas de desmagnetização de ARM e IRM para caracterizar as propriedades de componentes magnéticas individuais em sedimentos naturais.

A aquisição de magnetização remanente isotérmica foi realizada em espécimes das três estalagmites com um magnetizador por pulso (2G Enterprises), o protocolo escolhido foi composto por 33 passos: 0, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 120, 140, 160, 180, 200, 220, 240, 260, 280, 300, 350, 400, 450, 500, 600, 700, 800, 900, 1000 mT. As medidas foram realizadas no Laboratório de Paleomagnetismo da Universidade de São Paulo (USPmag) em um magnetômetro criogênico do tipo SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) modelo 755U, tipo esteira (2G Enterprises), que está instalado em uma sala magneticamente isolada com campo interno inferior a 200 nT.

A análise do espectro de coercividades das curvas de aquisição de IRM foi realizada utilizando o software MaxUnmix (Maxbauer et al., 2016). A análise do espectro de coercividade é baseada em trabalhos anteriores realizados por: Kruiver et al. (2001), Heslop et al. (2002), Egli (2003; 2004).

Outro parâmetro que pode auxiliar na quantificação das frações de baixa e alta coercividade é a razão S (*S-ratio* em inglês), calculada a partir da razão entre IRM_{-300mT} e SRIM (6.1).

$$S - ratio = \frac{IRM_{-0.3T}}{SIRM} \quad (6.1)$$

Após finalização da aquisição da curva de IRM em 1 T (SIRM, em nosso caso), foi adquirido um passo de IRM no sentido contrário com campo de 300 mT ($IRM_{-0.3T}$). O procedimento foi realizado em todos os espécimes das estalagmites WIN2 e WIN3 para identificar variações da mineralogia magnética ao longo do espeleotema. Para populações compostas apenas por minerais de baixa coercividade, os valores da razão S são próximos a 1. Os valores se afastam de 1, quanto maior for a contribuição da mineralogia de alta coercividade.

6.3.2 Experimentos em baixa temperatura

Amostras dos três espeleotemas foram submetidas a dois experimentos de baixa temperatura, que tem como princípio a identificação de minerais magnéticos com base nas transições cristalográficas de baixa temperatura como, por exemplo, a transição de Verwey na magnetita, ~110 K, e a transição de Morin na hematita, ~260 K (Dunlop e Özdemir, 1997).

No experimento de saturação de magnetização remanescente isotérmica à temperatura ambiente (RTSIRM, na sigla em inglês), uma IRM de 2,5 T é aplicada a cada amostra em temperatura ambiente, depois as amostras passaram por um ciclo de resfriamento-aquecimento partindo da temperatura ambiente (300 K) até 10 K, na ausência de um campo externo (Lascu and Feinberg, 2011).

Para as curvas de resfriamento sob campo (FC – *fiel-cooling*) seguido de aquecimento sem campo (ZFC – *zero field-cooling*), o experimento foi realizado em duas partes. Primeiro, o ciclo de resfriamento em campo (FC) envolveu a aplicação de um campo direto de 2,5 T de 300 K até 10 K e, em seguida, a medição da remanência durante o aquecimento da amostra de volta à temperatura ambiente em campo ambiente. O ciclo de resfriamento em campo-zero (ZFC) consistiu em resfriar a amostra na ausência de um campo até 10 K, aplicar um campo direto de 2,5 T a 10 K e, em seguida, aquecer a amostra de volta à temperatura ambiente enquanto se mede a remanência em campo nulo (Lascu and Feinberg, 2011).

As medidas foram realizadas pelo Dr. Plinio Jaqueto através de um *Magnetic Properties Measurement System* (MPMS3) da Quantum Designs, que pertence ao *Institute for Rock Magnetism* (IRM) da Universidade de Minnesota.

6.4 Microscopia magnética

O registro paleomagnético usualmente é obtido através da análise de fragmentos de rochas, que são analisadas em magnetômetros em seu volume total. O resultado é composto pela soma de todos os momentos magnéticos pertencentes àquele volume. Para investigar a distribuição espacial de diferentes fases magnéticas, sua estabilidade e proporção relativa, utilizamos uma nova abordagem através de um novo tipo de magnetometria de varredura, que foi otimizado para amostras geológicas, o *Quantum Diamond Microscope* (QDM) (Farchi et al., 2017; Fu et al., 2020; Glenn et al., 2017; Levine et al., 2019). O QDM (Figura 6.4a) utiliza fluorescência óptica nos centros de vacância de nitrogênio (NV) em um diamante para determinar o campo magnético acima de uma amostra.

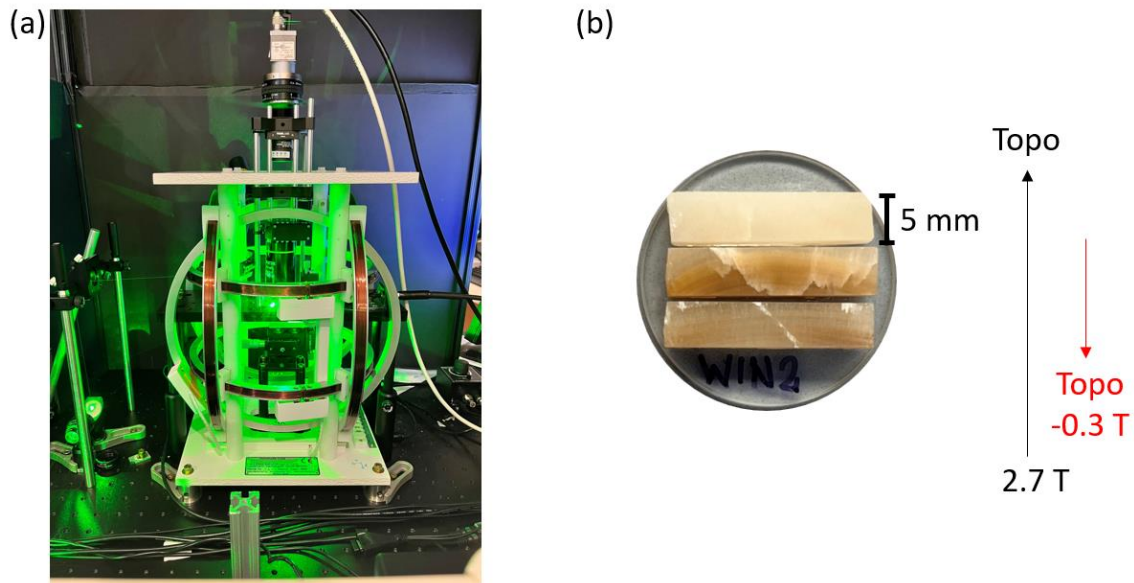


Figura 6.4: *Quantum Diamond Microscope* (QDM). Em (a) foto do Microscópio magnético da Universidade de Harvard. (b) Ilustração esquemática mostrando as direções da IRM de 2,7 e $-0,3$ T em relação a superfície da amostra.

As amostras foram coladas a um vidro de relógio e tiveram a superfície polida. Para separar as contribuições magnéticas das populações de alta e baixa coercividade, aplicamos campos pulsados de 2,7T e 0,3T, respectivamente, nas direções $+Y$ e $-Y$ das amostras, promovendo o alinhamento dos grãos de alta coercividade (*e.g.* hematita, goethita) com $+Y$ e dos grãos de baixa coercividade (*e.g.* magnetita) com $-Y$ (Figura 6.4b). Em seguida, as amostras foram levadas para o microscópio magnético. O mapa gerado de cada imagem é $1410 \mu\text{m} \times 2256 \mu\text{m}$, com um espaçamento de pixel de $2.35 \mu\text{m}$ e uma distância entre o sensor e a amostra de aproximadamente $2 \mu\text{m}$.

Um conjunto de quatro amostras foi submetido ao protocolo descrito acima, as medidas foram realizadas no equipamento da Universidade de Harvard, que está alocado dentro de uma sala magneticamente blindada. Os mapas magnéticos foram inicialmente processados utilizando a ferramenta QDMLab no Matlab (Volk et al., 2022) para obter a componente vertical do campo magnético. Em seguida, o software Micromag-Euler-Dipole (Souza Junior et al., *in press*) foi utilizado para determinar a posição e a magnetização de vetor completo de partículas magnéticas individuais. Para garantir a confiabilidade dos dados, foi aplicado um critério de filtragem com base no parâmetro de dipolaridade (Fu et al., 2020). Especificamente, foram mantidas apenas as fontes dipolares com um parâmetro de dipolaridade superior a 0,85, o que significa que pelo menos 85% do campo magnético médio quadrático poderia ser explicado pelo melhor modelo de dipolo ajustado.

6.5 Paleomagnetismo e paleointensidade

6.5.1 Dados direcionais

A determinação dos dados paleomagnéticos direcionais é realizada através da medição da Magnetização Remanente Natural (NRM) das amostras, seguida de uma série de etapas sucessivas de desmagnetização. Em cada etapa, o vetor de magnetização remanente é discretizado, permitindo a separação de diferentes componentes magnéticas a fim de isolar a componente mais estável, conhecida como Magnetização Remanente Característica (ChRM – sigla em inglês) (Butler, 1992).

Neste estudo, foram aplicadas duas técnicas de desmagnetização diferente: desmagnetização por campos alternados (AF – sigla em inglês) e desmagnetização térmica. Na desmagnetização AF, um campo magnético senoidal e decrescente é aplicado em uma amostra em um ambiente de campo magnético nulo. Todos os momentos magnéticos dos grãos com coercividades abaixo do pico de campo alternado acompanharão o campo. Esses momentos aderidos ficarão presos à medida que o campo de pico gradualmente diminui abaixo das coercividades dos grãos individuais (Butler, 1992). Os grãos de baixa estabilidade ficarão presos meio caminho em uma direção do campo alternado e meio caminho na outra direção, os momentos magnéticos irão aproximadamente cancelar uns aos outros. Na prática, desmagnetizamos as amostras sequencialmente ao longo de três eixos ortogonais ou enquanto "giramos" a amostra em torno de três eixos durante a desmagnetização (Tauxe, 2010).

A desmagnetização térmica é um procedimento em que aquecemos uma amostra até uma temperatura específica (T_{dema}) que é inferior à temperatura de Curie dos minerais magnéticos presentes. Em seguida, resfriamos a amostra até a temperatura ambiente sem aplicar nenhum campo magnético. Isso resulta na obtenção de uma "magnetização termorremanente" em $H = 0$ para todos os grãos que possuem uma temperatura de bloqueio menor do que T_{demag} , assim apagando a NRM carregada por esses grãos.

Inicialmente, fizemos um teste de estabilidade magnética utilizando a amostra WIN1 (41 espécimes). Começamos com a desmagnetização por campos alternados, o protocolo escolhido consistiu em 47 passos variando até 100 mT. Após o tratamento AF, dezenove espécimes (posições intercaladas) foram submetidos a um protocolo detalhado de desmagnetização térmica, composto por 33 etapas até 700 °C, para se obter informações sobre os minerais magnéticos de alta coercividade. Após resultados de estabilidade da amostra WIN1 e validação

dos protocolos de desmagnetização, as amostras WIN2 e WIN3 foram submetidas ao protocolo de desmagnetização AF.

As medidas de remanência foram realizadas no Laboratório de Paleomagnetismo da Universidade de São Paulo (USPmag), utilizando um magnetômetro do tipo SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) com campo alternado acoplado (AF) em um sistema RAPID (2G Enterprises). Já a desmagnetização térmica realizada no forno TD-48-DC (ASC). Todos os equipamentos estão acomodado em uma sala magneticamente blindada, que foi concebida para evitar interferências do campo magnético ambiente durante as medidas.

As direções foram calculadas com base na análise de componentes principais (Kirschvink, 1980) usando o software Remasoft 3.0 (AGICO Ltd.). A qualidade das determinações dos vetores pode ser aferida pela dimensão do máximo desvio angular (MAD, na sigla em inglês) no ajuste do vetor. Além disso, foi calculado o “desvio de ângulo” (DANG), que é o ângulo entre a direção da componente característica calculada e a direção com o centro de massa ancorado na origem (Tauxe e Staudigel, 2004). Valores de DANG inferiores aos valores de MAD indicam que a componente magnética característica aponta para a origem e é primária (Heslop and Roberts, 2016).

6.5.2 Paleointensidade relativa

A magnetização remanente anisterética (ARM – sigla em inglês) é uma magnetização adquirida por um conjunto de partículas magnéticas quando submetidas a um campo alternado gradualmente decrescente simultaneamente com campo contínuo e unidirecional constante (Gubbins e Herrero-Bervera, 2007). A ARM não é uma remanência que ocorre naturalmente, sendo amplamente utilizada em estudos paleomagnetismo e magnetismo ambiental. Em espeleotemas, curvas de aquisição de ARM podem ser utilizadas para estimativas de paleointensidade relativa (Trindade et al., 2018; Jaqueto et al., 2022) e, também, para a caracterização e determinação da origem dos portadores magnéticos (Jaqueto et al., 2016; Jaqueto et al., 2021).

A paleointensidade da magnetização remanente deposicional (DRM) em sedimentos não é absoluta, pois não é exclusivamente determinada pela força do campo ambiental durante a deposição. A intensidade da DRM é influenciada pela quantidade de material ferrimagnético presente na amostra de sedimento, pelo estado de domínio magnético das partículas ferrimagnéticas e pela mineralogia do conjunto de registro (Brachfeld, 2007). Por exemplo, um pacote de sedimento depositado em um campo magnético fraco pode adquirir uma remanência

forte se houver uma grande quantidade de magnetita presente no sedimento. Para isolar a dependência da DRM em relação à intensidade do campo ambiente, é necessário remover esses efeitos não relacionados ao campo.

A paleointensidade relativa (RPI – em inglês) foi estimada utilizando o método pseudo-Thellier (Tauxe et al., 1995). Neste método, são comparados os valores de NRM perdida em cada nível de desmagnetização por AF em relação a ARM adquirida nos mesmos passos de desmagnetização. A paleointensidade relativa é calculada como a inclinação da linha de melhor ajuste aos dados (Figura 6.5). Através do diagrama pseudo-Arai é possível identificar componentes secundárias e evitar incluir esses intervalos ao calcular a linha de melhor ajuste.

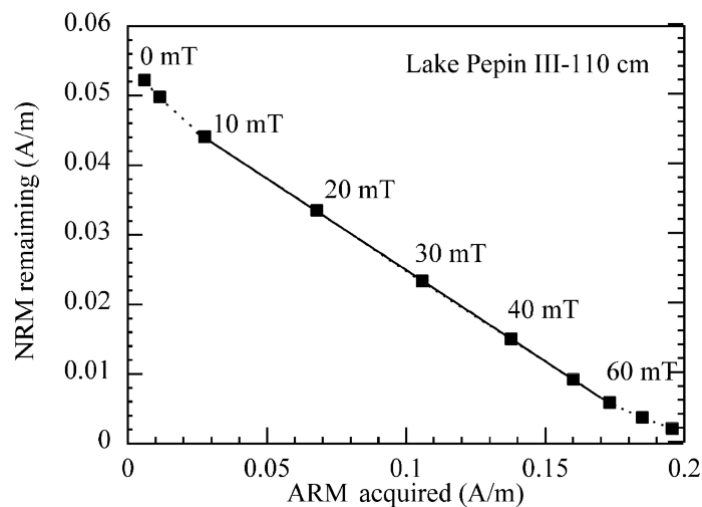


Figura 6.5: Exemplo de diagrama pseudo-Arai, utilizado na estimativa de paleointensidade relativa (extraído de Brachfeld, 2007).

Para realizar a calibração dessas estimativas de RPI em valores absolutos, foi utilizado como referência o modelo Pfm9k.2 (Nilsson et al., 2022). Neste sentido, selecionamos um intervalo fixo correspondente aos primeiros 1500 anos do registro e o comparamos com os dados de cada espeleotema no mesmo intervalo de tempo. Um fator de escala foi calculado a partir das diferenças entre os valores máximo e mínimo do modelo de referência e os valores máximo e mínimo das estimativas de RPI. Em seguida, os dados foram normalizados em relação ao valor mínimo e multiplicados pelo fator de escala. Essa correção foi aplicada a todo o conjunto de dados, garantindo uma análise comparativa consistente.

As amostras WIN foram submetidas a um campo direto de 0,05 mT em 14 etapas de campo alternado (AF) até 100 mT, coincidindo com os passos de desmagnetização realizados para a determinação das direções magnéticas. O equipamento utilizado para aquisição foi um desmagnetizador LDA-3A com extensão magnetizadora anistérica AMU-1A (AGICO).

7 RESULTADOS

Nesta seção serão descritos os resultados obtidos através dos métodos descritos na anteriormente. Os resultados estão divididos em três partes, na primeira serão apresentados os dados obtidos com o objetivo de identificar os portadores magnéticos. Na segunda parte serão apresentados os mapas magnéticos de alta resolução, usados para investigar a distribuição espacial das fases magnéticas, sua estabilidade e proporção relativa. E, por fim, serão apresentados os dados paleomagnéticos direcionais e de paleointensidade.

7.1 Mineralogia magnética

A mineralogia magnética foi estudada através das curvas de aquisição de IRM e de experimentos em baixa temperatura. Com esses experimentos é possível identificar as diferentes fases magnéticas que compõem a magnetização remanente natural das amostras WIN.

7.1.1 Curvas de IRM

As curvas de aquisição da remanência magnética isotérmica (IRM) apresentam um comportamento consistente em todas as amostras (Figura 7.1). Essas curvas mostram um aumento significativo na intensidade da remanência até 100 mT, sem saturação com a aplicação de campos magnéticos de até 1 T. Indicando a presença de mais de uma população magnética.

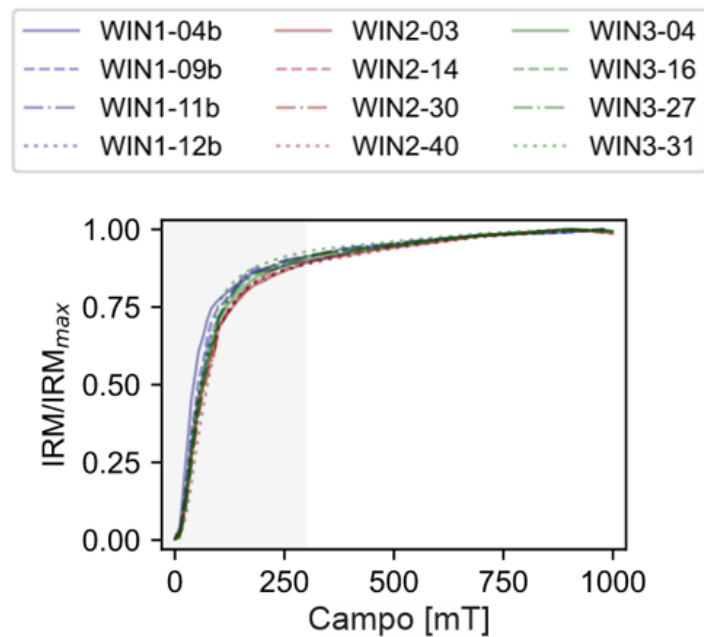


Figura 7.1: Curvas de aquisição de IRM para um conjunto de doze espécimes.

A análise utilizando o método UnMix nas curvas de aquisição de IRM até 1 T permitiu a identificação de duas componentes magnéticas distintas, uma de baixa coercividade e outra de alta coercividade (Figura 7.2). A componente de baixa coercividade engloba a fase magnética dominante, caracterizada por valores de campo de aquisição mediano ($B_{1/2}$) variando de 33 a 49 mT (WIN1), 54 a 61 mT (WIN2) e 51 a 56 mT (WIN3), com valores médios de DP em torno de 0,33, 0,34 e 0,33, respectivamente. Enquanto o componente de alta coercividade exibe valores de $B_{1/2}$ entre 450 e 700 mT, juntamente com um valor médio de DP de 0,41.

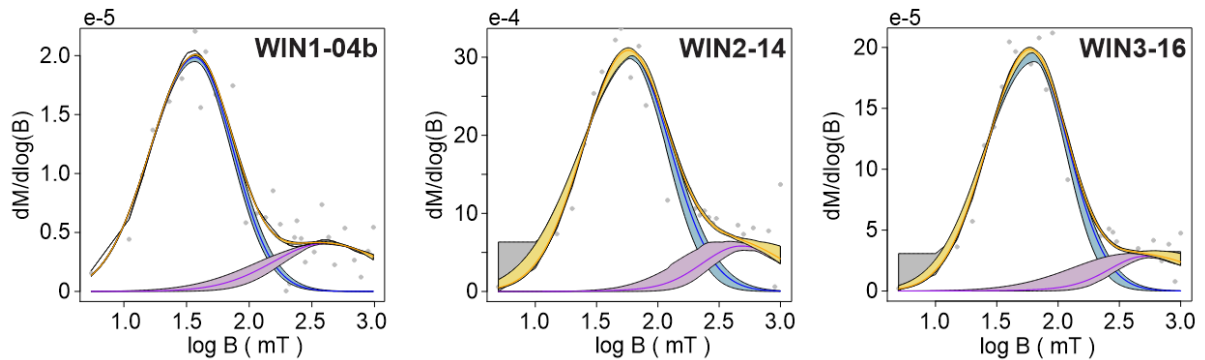


Figura 7.2: Função log-Gaussiana generalizada assimétrica obtida utilizando o software MAX UnMix (Maxbauer et al., 2016), indicando a presença de duas componentes magnéticas nas amostras WIN.

7.1.2 RTSIRM e curvas FC e ZFC

Foram conduzidos experimentos em baixas temperaturas nas amostras WIN em volume total (sem extração magnética), incluindo medidas de resfriamento com campo aplicado (FC) e sem campo aplicado (ZFC), bem como magnetização remanescente de saturação a temperatura ambiente (RTSIRM).

Os resultados dos experimentos em baixas temperaturas revelaram a atenuação da transição de Verwey (aproximadamente a 120 K) nas curvas de RTSIRM (Figura 7.3), indicando a presença de partículas de magnetita parcialmente oxidada, processo de maghemitização (Ge et al., 2014).

Os experimentos FC-ZFC mostraram a presença de goetita, caracterizada pela separação sistemática entre as curvas de resfriamento com campo aplicado e sem campo aplicado nas frações magnéticas separadas (Figura 7.3) (Strehlau et al., 2014). Além disso, as curvas FC-ZFC indicaram a presença de nano-hematita nas amostras WIN2 e WIN3, evidenciada pela convergência das curvas em 230/240 K, logo abaixo da temperatura de transição de Morin de 260 K. Embora a transição observada tenha ocorrido em uma temperatura mais baixa do que o esperado, isso se deve ao pequeno tamanho de partícula da hematita (Zysler et al., 2003).

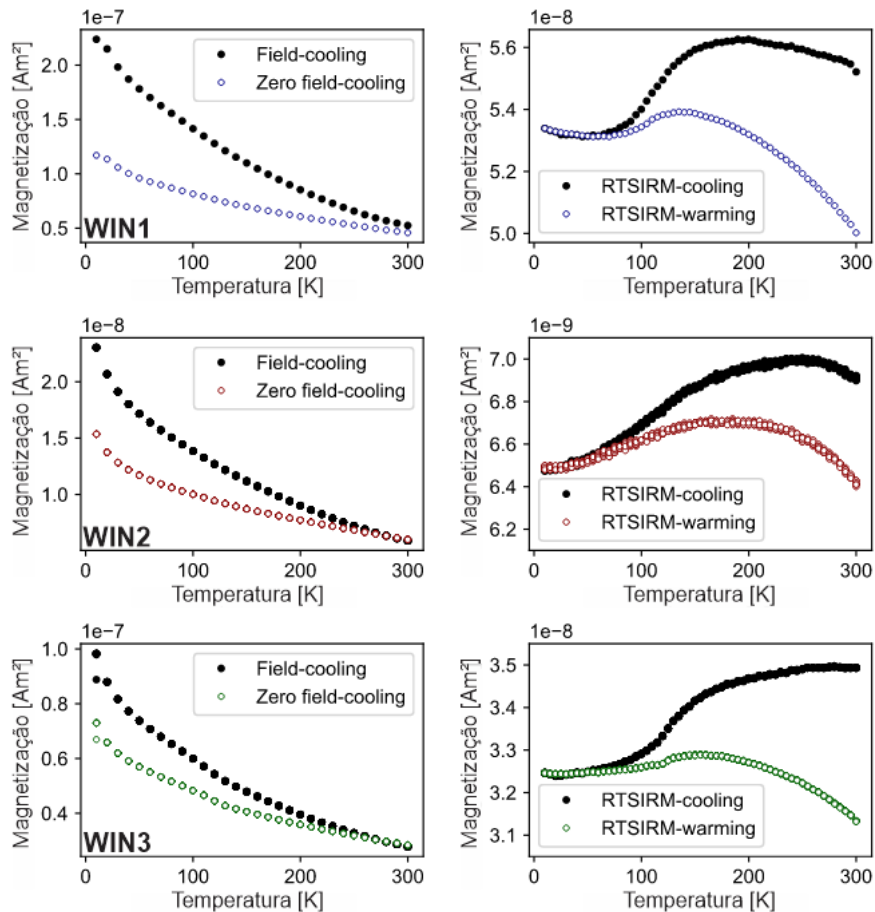


Figura 7.3: Resultados das análises realizadas no MPMS. À esquerda, curvas de resfriamento com campo aplicado (FC) e sem campo aplicado (ZFC). À direita, curvas de magnetização remanescente de saturação a temperatura ambiente (RTSIRM).

Esses resultados são coerentes com as componentes de alta e de baixa coercividades encontradas através da análise dos espectros de coercividade das curvas de IRM, na qual a fração de menor coercividade é composta pelas magnetitas parcialmente oxidadas, enquanto a componente de alta coercividade é formada por hematitas e goetitas.

7.2 Mapas magnéticos de alta resolução

Realizamos uma investigação mais detalhada da mineralogia magnética utilizando técnicas de microscopia magnética, que nos permitem realizar uma análise microscópica e acessar a magnetização individual de cada grão ou de agrupamento de grãos (de Groot et al., 2018, Lima et al., 2014; Weiss et al., 2007; Fu et al., 2020). No nosso estudo, utilizamos um conjunto de quatro amostras para investigar a distribuição espacial das diferentes fases magnéticas (magnetitas e hematitas), sua estabilidade e proporção relativa. Selecionamos quatro espécimes: 05, 14 e 31 da amostra WIN2 e o espécime WIN1-21.

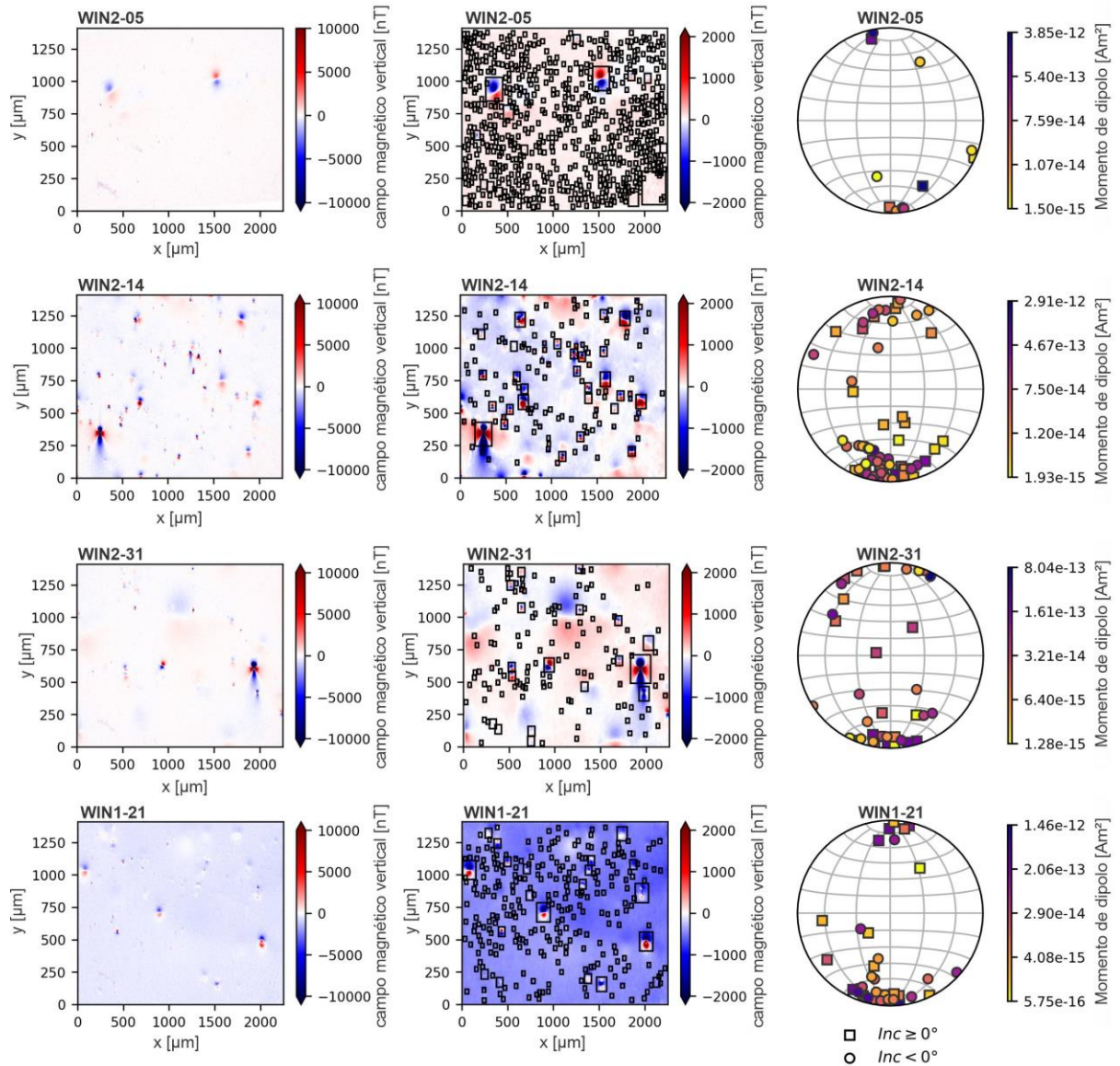


Figura 7.4: Mapas magnéticos de alta resolução. À direita, mapas magnéticos obtidos através da componente vertical do campo. Ao centro, são exibidos os mapas magnéticos, destacando os locais de possíveis fontes de anomalias magnéticas. À esquerda, estereogramas com os resultados da inversão, excluindo dados que com coeficiente de determinação menor do que 0,85.

Ao analisar os mapas magnéticos, observamos dois agrupamentos nas direções dos dipolos: um agrupamento com inclinações sub-horizontais e declinações próximas a 0° , correspondente à população de hematita; e outro agrupamento com inclinações mais horizontalizadas e declinação próxima a 180° , referente aos grãos de magnetita (Figura 7.4). É notável que, com base nas direções estimadas, podemos inferir que os grãos de magnetita estão em maior quantidade do que os grãos de hematita em toda a amostra de espeleotema (Tabela 7.1).

Tabela 7.1: Direções médias dos dipolos.

Amostra	Direção	Dec (°)	Inc (°)	n	r	k	alpha95
WIN2-05	+Y	359.4	-8.0	3	2.7	7.5	48.2
	-Y	160.8	-3.1	9	7.7	6.3	22.1
WIN2-14	+Y	351.2	-8.1	17	13.8	5.1	17.5
	-Y	184.5	0.9	49	42.1	7.0	8.2
WIN2-31	+Y	347.9	11.1	14	10.9	4.2	21.9
	-Y	184.6	-3.3	23	20.0	7.3	11.9
WIN1-21	+Y	6.4	9.5	7	6.5	12.9	17.4
	-Y	189.1	-1.6	31	26.1	6.2	11.2

7.3 Direções paleomagnéticas e paleointensidade

7.3.1 Testes de desmagnetização na amostra WIN1

Utilizamos a amostra WIN1 para medições magnéticas exploratórias, a fim de entender a estabilidade magnética do grupo de estalagmites do Marrocos. O procedimento foi iniciado com uma desmagnetização passo a passo de campo alternado (AF) detalhada usando um magnetômetro de rochas supercondutor. O momento magnético da magnetização remanescente natural (NRM) apresentou uma variação de até duas ordens de grandeza, variando de $5,38 \times 10^{-10}$ a $1,61 \times 10^{-8} \text{ Am}^2$ (ANEXO 1 - Tabela 1). Valores mais altos do momento magnético estão correlacionados com intervalos com uma maior quantidade de material detrítico (camadas sujas), enquanto valores mais baixos estão associados a intervalos de calcita limpa. O vetor magnético durante o tratamento de AF permaneceu estável e mais bem definido na faixa de 20 a 100 mT (Figura 7.5). Após a desmagnetização de AF, aproximadamente 50% da remanência magnética persistiu devido à presença de minerais de alta coercividade, como hematita e goetita.

Por esse motivo, foram selecionadas 19 amostras intercaladas para um protocolo detalhado de desmagnetização térmica (representadas por pontos laranja - Figura 7.5). Essas amostras apresentaram valores iniciais do momento magnético entre $2,85 \times 10^{-10}$ e $7,06 \times 10^{-9} \text{ Am}^2$ (ANEXO 1 - Tabela 1). O sinal magnético permaneceu estável para 50% das amostras. As curvas de desmagnetização térmica apresentaram um comportamento semelhante, caracterizado por uma diminuição gradual da intensidade acima de 200 °C, uma queda abrupta após 660 °C e perda completa da remanência a 680 °C, fornecendo fortes evidências da presença de hematita (Figura 3a).

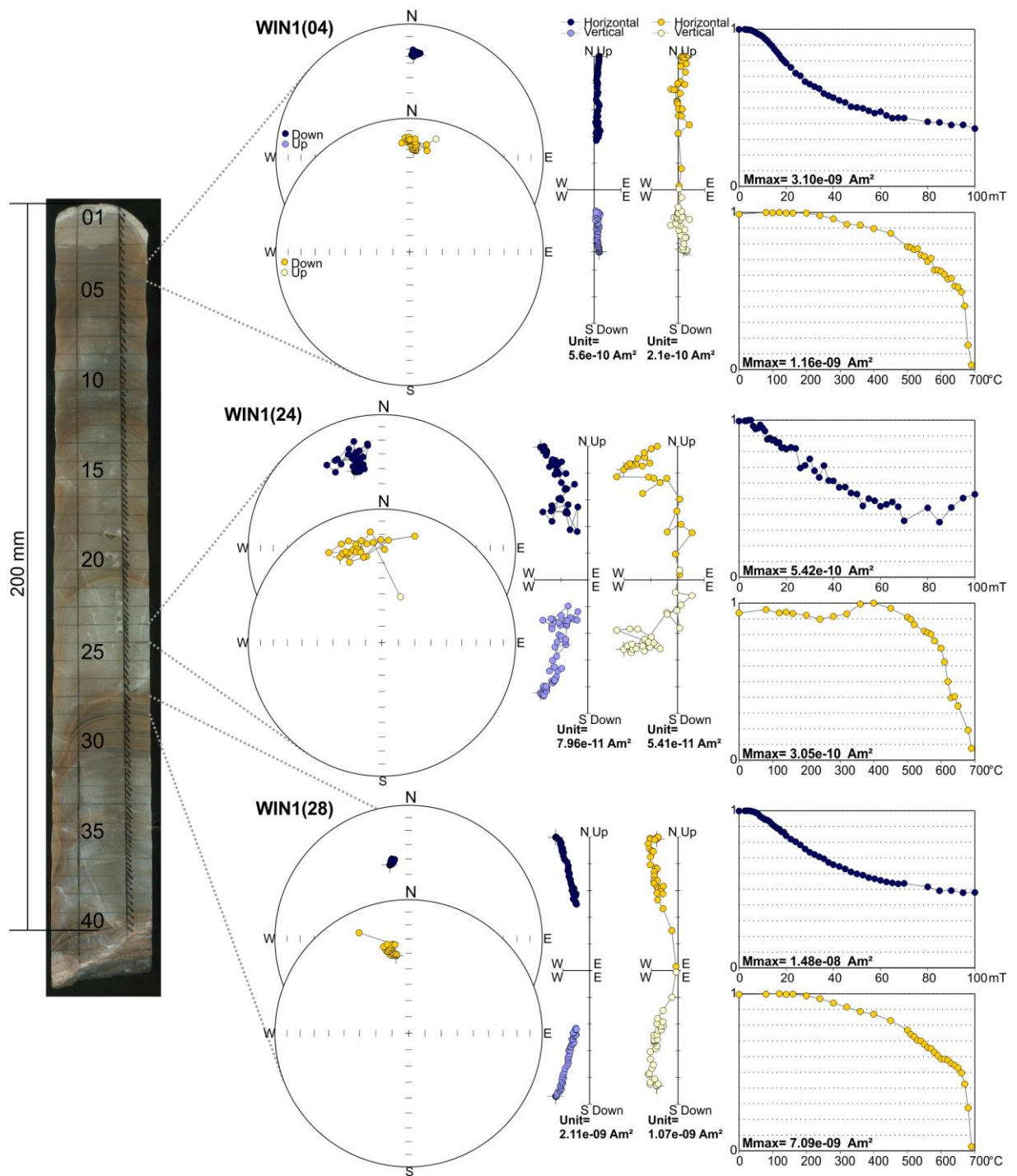


Figura 7.5: Amostra WIN1 e dados paleomagnéticos dos espécimes 04, 24 e 28. Estereogramas, projeções ortogonais e curvas de evolução de intensidade durante procedimento de desmagnetização AF (círculos azuis) e desmagnetização térmica (círculos em amarelo).

A análise de componentes principais foi realizada em 38 de um total de 37 amostras. As inclinações derivadas da desmagnetização por AF variam de $20,4^\circ$ a 48° , enquanto as declinações (não orientadas) variam de $323,1^\circ$ a $0,8^\circ$ (com um desvio angular máximo (MAD) de $2,4^\circ$ a $20,4^\circ$ e ângulo de desvio (DANG) de 0,92 a 10,83). A desmagnetização térmica apresenta inclinações variando de $19,2^\circ$ a $38,7^\circ$ e declinações de $358,1^\circ$ a $1,7^\circ$ (MAD entre $4,2^\circ$

e 19,2°, DANG de 0,9 a 5,37). A análise foi realizada em 9 de um total de 19 amostras devido à baixa intensidade das amostras. Ao excluir uma amostra com MAD acima de 15°, foi obtida uma direção média com valores de declinação, inclinação, R, k e a95 de 351,5°, 33,0°, 7,94, 7,94, 124,64 e 6,3°, respectivamente. O cálculo das direções médias também foi realizado nas direções obtidas a partir da desmagnetização por AF das mesmas amostras, resultando em declinação (353,5°), inclinação (39°), R (7,94), k (124,64) e a95 (5,0°).

7.3.2 Dados direcionais

Após os testes de desmagnetização realizados na amostra WIN1, submetemos as WIN2 e WIN3 ao protocolo de desmagnetização por campos alternados (Figura 7.6). A magnetização remanente natural (NRM) varia até duas ordens de grandeza na amostra WIN2 (de $2,22 \times 10^{-10}$ a $1,07 \times 10^{-8}$ Am²). O maior valor encontrado corresponde à amostra WIN2-14, que contém uma maior contribuição de material detrítico. A amostra WIN3, com camadas mais homogêneas, apresenta uma variação na intensidade de NRM de apenas uma ordem de grandeza (de $4,37 \times 10^{-10}$ a $3,92 \times 10^{-9}$ Am²).

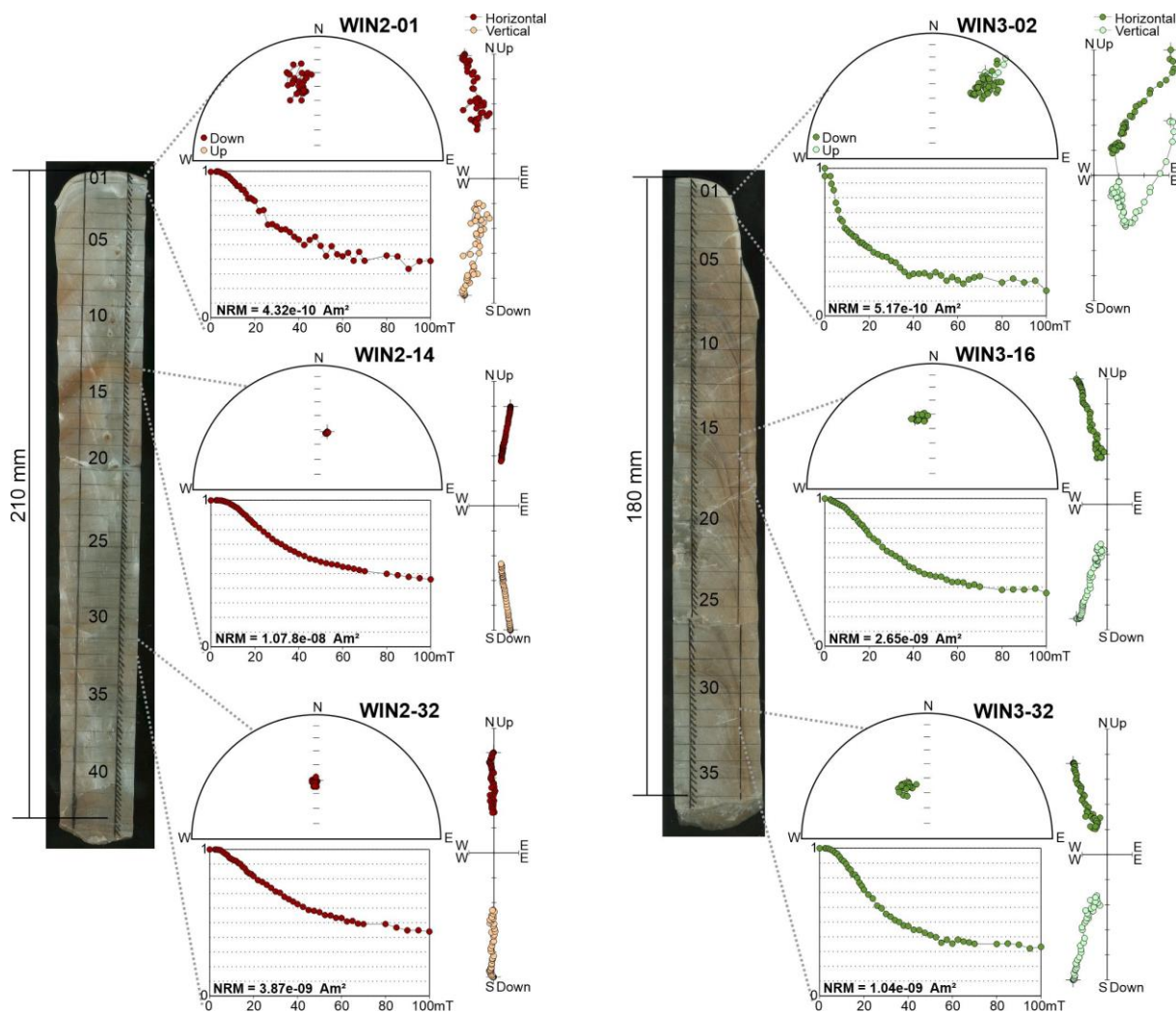


Figura 7.6: Desmagnetização por campos alternados das amostras WIN2 e WIN3. Estereogramas, projeções ortogonais e curvas de variação da intensidade da remanência dos espécimes WIN2-01, 14 e 32 e, também, dos espécimes WIN3-02, 16, 32.

A componente característica é mais bem definida no intervalo entre 15 e 60 mT para ambas as amostras. A intensidade do sinal magnético diminui de cerca de 30 a 40% em torno de 30 mT (contribuição de minerais de baixa coercividade - magnetita). A intensidade da remanência residual é de aproximadamente 50%, devido à contribuição de minerais de alta coercividade (Figura 2). Os valores de desvio angular máximo (MAD) e desvio do ângulo (DANG) foram utilizados para verificar a estabilidade magnética do componente característico (Tauxe e Staudigel, 2004). O MAD médio encontrado para a amostra WIN2 é de $6,9^\circ$ e o DANG médio é de $2,6^\circ$ (ANEXO 1 - Tabela 2). Para a WIN3, os valores médios de MAD e DANG são de $6,4^\circ$ e $3,4^\circ$, respectivamente (ANEXO 1 - Tabela 3). Valores de DANG inferiores aos valores de MAD indicam que o componente magnético característico aponta para a origem (Heslop e Roberts, 2016). Portanto, excluimos da análise paleomagnética as amostras cujos valores de DANG são superiores a MAD e as amostras com valores de MAD maiores que 15° (Figura 7.7).

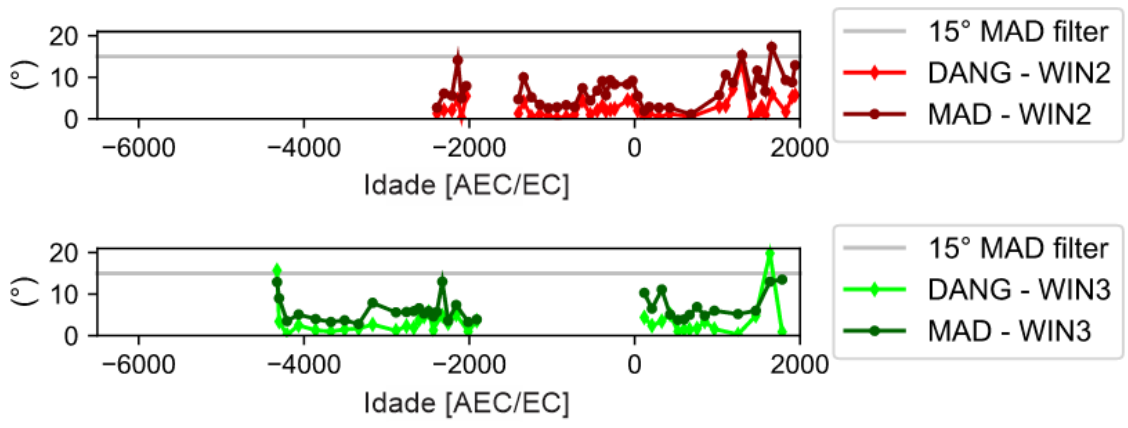


Figura 7.7: Estimativas de desvio angular máximo (MAD) e desvio do ângulo (DANG). Espécimes com valores superiores a 15° foram excluídos das análises.

Ambos os registros apresentam variações nos valores de declinação e inclinação (Figura 7.8). A amostra WIN2 apresenta declinações variando de 36,7°W a 15°E e inclinações positivas variando de 29,5° a 67,9°. A amostra WIN3 possui valores de declinação fluando entre 18,8°W e 27,3°E, com inclinações entre 33,0° e 63,2°. Ambos os registros apresentam direções magnéticas coerentes entre si.

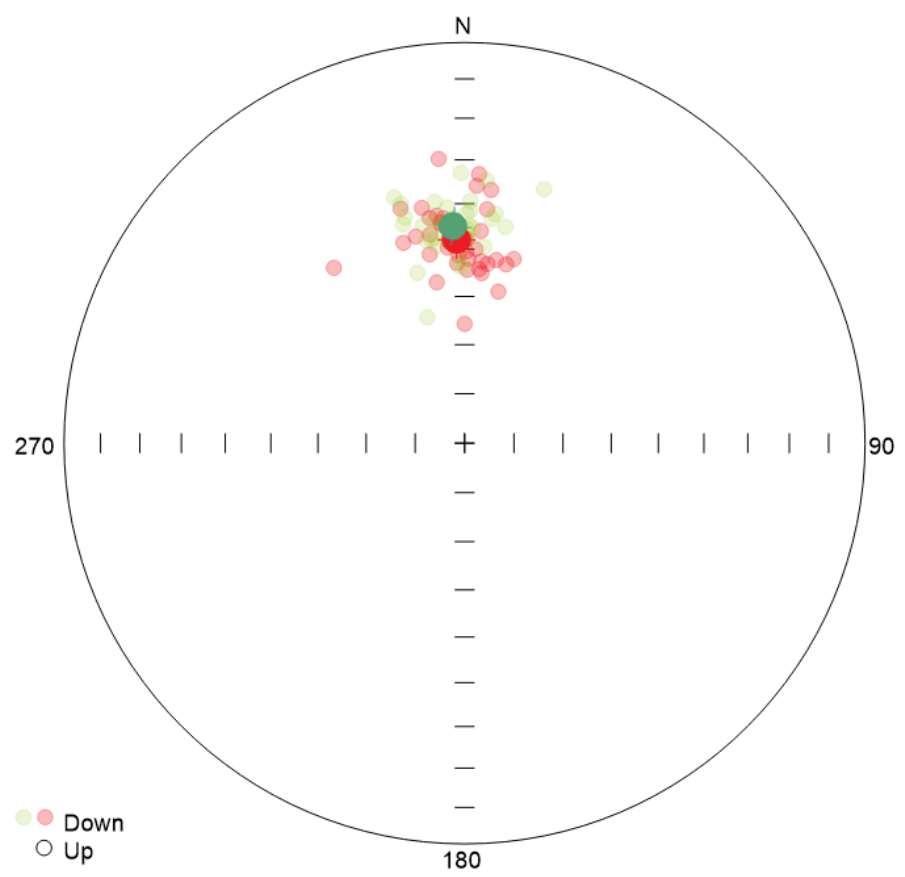


Figura 7.8: Direções magnéticas obtidas através das amostras WIN2 (vermelho) e WIN3 (verde). Também são apresentadas as médias e o limite de confiança.

7.3.3 Paleointensidade relativa

Os dados de paleointensidade relativa foram obtidos usando a técnica de pseudo-Thellier (Tauxe et al., 1995) como objetivo de isolar a componente de baixa coercividade. Neste procedimento foram descartados os espécimes com MAD acima de 15° e, também, caso o valor de DANG seja superior ao MAD. A Figura 7.9 apresenta exemplos de diagrama pseudo-Arai que foram utilizados para a estimativa da paleointensidade relativa. Para definir os intervalos para o cálculo da paleointensidade, escolhemos o intervalo linear dentro dos limites definidos pela componente característica. Nenhum diagrama estava curvado, indicando a ausência de grãos MD (Tauxe, 1993). Nota-se que uma parte da magnetização remanente dos espécimes ficou preservada devido a presença da hematita.

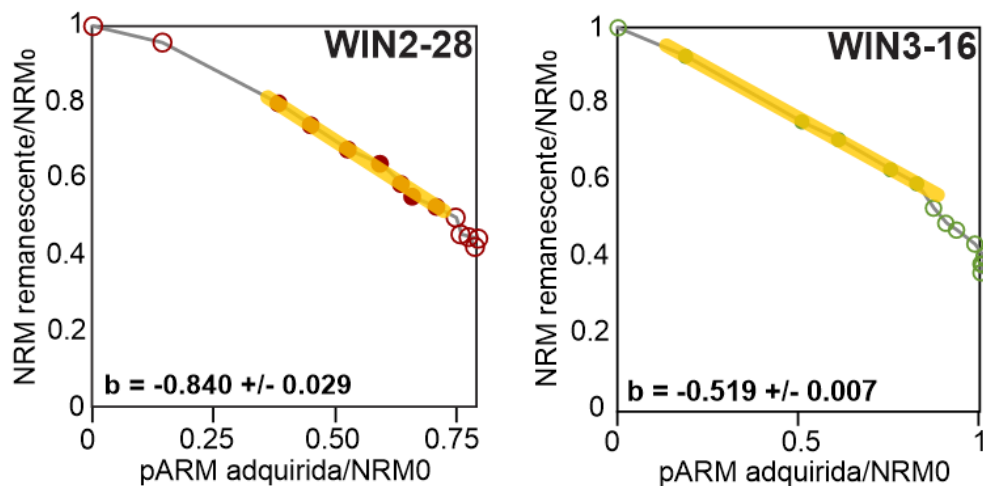


Figura 7.9: Exemplos de diagramas pseudo-Arai para os espécimes WIN2-28 e WIN3-16.

Os dados obtidos através do método de pseudo-Thellier foram comparados com valores de S-ratio para verificar se as mudanças dos valores de intensidade relativa (b-slope) ocorre em função de variações mineralógicas das amostras (Figura 7.10). Na amostra WIN2 os valores de b-slope são bastante variados e flutuam entre os valores 0,45 e 1.81 (com erro máximo de 0.2), enquanto não há grandes oscilações nos valores de S-ratio, que ficam em torno de 0.83. A WIN3 apresenta valores entre 0,40 e 1.06 (com maior erro em 0.09), os valores de S-ratio até 1000 EC não possuem oscilação, entretanto há um aumento de 0.84 a 0.92 nos últimos 1000 anos.

Não é possível identificar uma relação clara entre as curvas de S-ratio e os valores de paleointensidade relativa, sendo um indício de que a intensidade não está correlacionada com variações na mineralogia magnética.

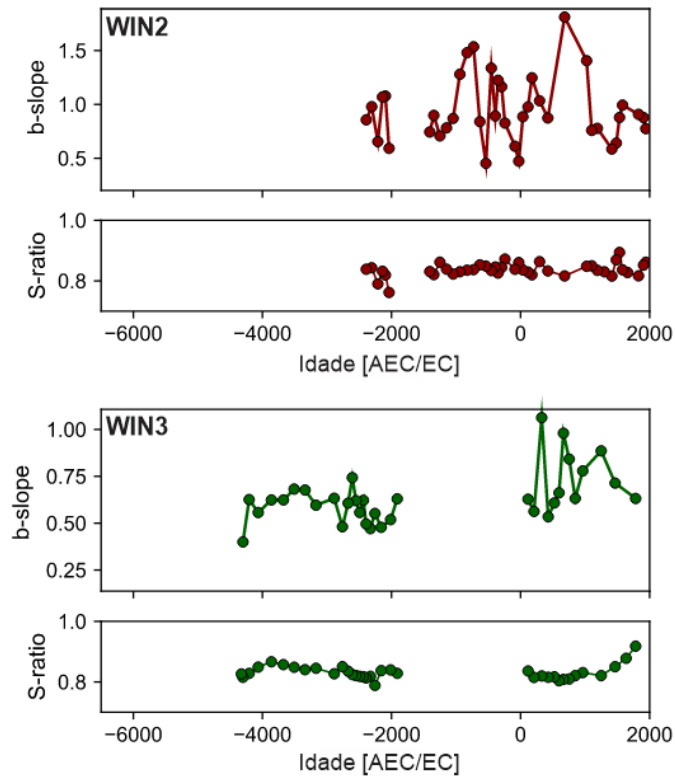


Figura 7.10: Dados de paleointensidade relativa e comparados com os valores de S-ratio.

Para tentar calibrar os dados de paleointensidade com os valores de intensidade absolutos do campo, nós comparamos a curva obtida através do método de pseudo-Thellier com o modelo Pfm9k.2 (Nilsson et al., 2022) para registros mais recentes (últimos 1500 anos) e fora do intervalo de ocorrência da anomalia do Levante (~1000 e ~750 AEC; Shaar et al., 2017). Comparamos o comportamento dos dados e do modelo através da distribuição de valores de *z-score* (Figura 7.11a), é possível notar que em todos os registros há uma concentração de dados que estão acima da média.

Os dados obtidos através dos espeleotemas foram então representados junto com os dados do modelo (Figura 7.11b). Os dados da amostra WIN2 estão bem correlacionados com dados do modelo, enquanto os dados de WIN3 apresenta três pontos de baixa intensidade após 1000 CE. Um fator de escala foi então calculado dividindo as diferenças entre os valores máximo e mínimo do modelo de referência e os valores máximo e mínimo das estimativas de RPI. Os dados foram então normalizados pelo valor mínimo e multiplicados pelo fator de escala (Figura 7.11c). A mesma correção foi aplicada ao restante do conjunto de dados. Os valores de intensidade normalizados para os dois espeleotemas variam entre $5,2 \times 10^{22}$ e $13,1 \times 10^{22}$ Am², com valores de erro variando entre $3,9 \times 10^{20}$ e $1,0 \times 10^{22}$.

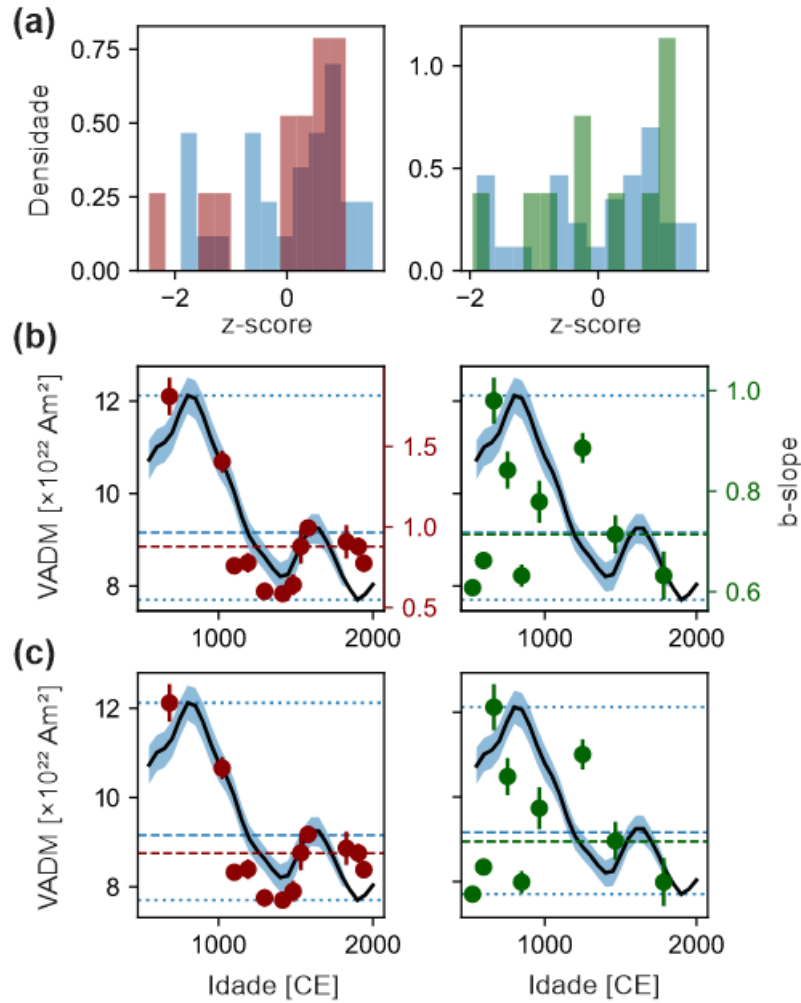


Figura 7.11: Escala dos dados de paleointensidade relativa em relação ao modelo Pfm9k.2 (Nilsson et al., 2022). (a) Histogramas exibindo a distribuição dos valores de z -score para comparação visual entre o modelo (azul) e os dados das amostras WIN2 (vermelho) e WIN3 (verde). (b) Modelo Pfm9k.2 (curva preta) com seu intervalo de confiança de 95% (área azul sombreada), juntamente com os dados de paleointensidade relativa não escalados indicados pelos valores de inclinação b (e erros) no eixo esquerdo. Linhas tracejadas indicam os valores máximos e mínimos do modelo Pfm9k.2, enquanto linhas pontilhadas representam as medianas do modelo e do conjunto de dados. (c) Dados de paleointensidade escalados dos espeleotemas em relação ao Momento Dipolo Axial Virtual (VADM), com valores expressos em $\times 10^{22} \text{ Am}^2$

8 DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão exploradas as perspectivas fornecidas pelos registros paleomagnéticos de estalagmites do Marrocos para entender a Anomalia Geomagnética do Levante (LIAA). A discussão será dividida em três partes: (1) confiabilidade do registro direcional dos diferentes portadores magnéticos e implicações no mecanismo de aquisição das amostras WIN; (2) comparação dos dados direcionais com dados da região do Levante e com modelos geomagnéticos; e (3) as implicações para a evolução da Anomalia Geomagnética do Levante.

8.1 Confiabilidade dos portadores magnéticos

As medidas das propriedades magnéticas das estalagmites WIN indicaram que os principais minerais magnéticos são magnetita, hematita e goetita. O primeiro mineral corresponde a fase de baixa coercividade, enquanto os dois últimos compõem a fase de alta coercividade. A magnetita foi identificada através dos experimentos em baixa temperatura, entretanto a atenuação da transição de Verwey (120 K) apontou para a oxidação das partículas. A hematita foi caracterizada através das curvas de FC-ZFC, indicada pela junção das curvas próxima à transição de Morin (~260 K), e através da desmagnetização térmica dos espécimes da amostra WIN1, com queda abrupta da desmagnetização em 675 °C. A goetita foi identificada através da separação sistemática das curvas de FC-ZFC. Não foi possível distinguir esta fase no experimento térmico da amostra WIN1, uma vez que não houve uma queda perceptível de magnetização próximo a temperatura de Néel (120°C). Indicando que esta fase tem pouca contribuição na magnetização remanente natural (NRM) das amostras WIN.

Os portadores magnéticos encontrados nas amostras WIN estão em concordância com a descrição dos minerais magnéticos encontrados em outros espeleotemas por meio de técnicas de imageamento (Perkins, 1996; Rusanov et al., 2000; Strauss et al., 2013). Além disso, uma grande parcela dos estudos de variação do campo geomagnético repostam magnetitas (oxidadas e não oxidadas) como o principal portador magnético (Osete et al., 2012; Lascu et al., 2016; Pontes et al., 2018; Zanella et al., 2018; Pozzi et al., 2019; Trindade et al., 2018; Jaqueto et al., 2021). Contudo, nenhum dos estudos anteriores apresentou uma contribuição significativa de portadores de alta coercividade. Desta forma, fez-se necessário a investigação detalhada do comportamento das hematitas nas amostras WIN para entender se a presença deste mineral poderia comprometer o registro do campo magnético nessas amostras.

Para compreender os efeitos da hematita nos dados paleomagnéticos, presente em toda a extensão das três amostras, comparamos as direções médias obtidas através das técnicas de desmagnetização AF e de desmagnetização térmica (*ver cap. 7.3.1*). Desta forma, foi possível avaliar se as duas direções obtidas eram coerentes entre si.

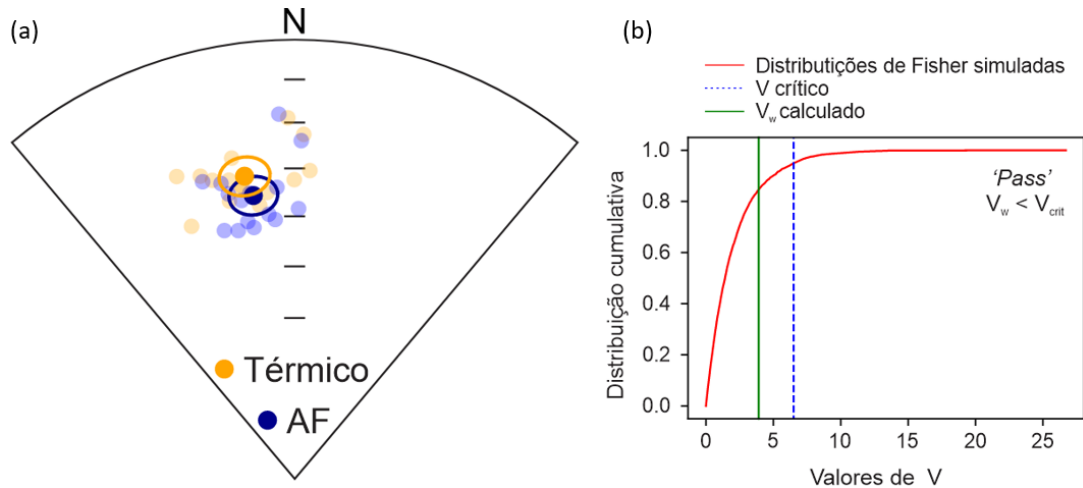


Figura 8.1: Comparação entre as direções (AF *vs.* Térmico). Em (a) direções magnéticas obtidas através dos protocolos de desmagnetizações AF (azul) e térmica (amarelo) e direções médias associadas. Em (b) teste estatístico de Watson para verificar se as duas populações possuem uma direção média em comum.

Embora haja sobreposição entre os círculos de confiança das duas direções médias, as médias em si não estão contidas nos círculos de confiança. Portanto, um teste estatístico foi realizado para determinar se elas compartilham uma direção média comum (Tauxe et al., 2010) (Figura 8.1). O resultado do teste estatístico V de Watson indica que ambas as direções calculadas (interpretadas como magnetita e hematita) são compatíveis e compartilham uma direção média comum. Isso é apoiado pelo valor V de 3,9, que é menor do que o valor crítico de 6,5. Isso demonstra que ambos os portadores magnéticos registaram a direção do campo geomagnético de forma confiável, uma vez que o resultado foi reproduzível em ambas as mineralogias.

Em seguida, a técnicas de microscopia magnética através de QMD (Fu et al., 2020) foi aplicada a um conjunto de quatro amostras (WIN2-05, 14, 31, WIN1-21) para investigar a distribuição espacial das diferentes fases magnéticas, sua estabilidade e proporção relativa. Tipicamente, essas amostras são representativas da faixa de valores de magnetização remanescente inicial, desde os mais fracos (WIN2-05, $\text{NRM} = 1,17 \times 10^{-9} \text{ Am}^2$) até os mais fortes (WIN2-14, $\text{NRM} = 1,07 \times 10^{-8} \text{ Am}^2$) (ANEXO 1 - Tabela 2). Os diagramas ortogonais das amostras indicam um comportamento magneticamente instável na amostra WIN2-05, sendo o único espécime em todo o conjunto de dados com problema (Figura 8.2). Não foi possível estimar a direção da componente característica de forma confiável, já que os dados não apontam para a origem.

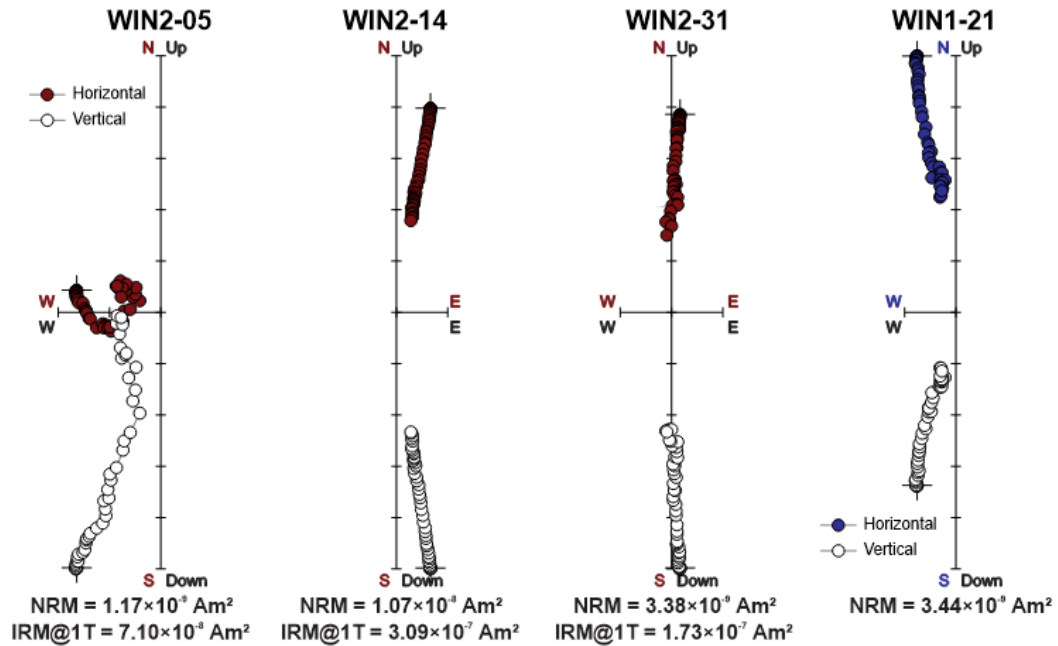


Figura 8.2: Projeção ortogonal dos espécimes submetidos as análises no QDM.

Ao comparar o espécime WIN2-05, menos estável, com todos os outros espécimes, mais estáveis, observamos nas amostras WIN que a estabilidade está estritamente correlacionada com a quantidade de grãos magnéticos presentes nas camadas, e não com variações na mineralogia magnética na estalagmite (Tabela 7.1). Além disso, os dados de microscopia magnética mostraram a existência de uma grande população de grãos menores, responsáveis pela estabilidade dos registros direcionais, somada a um conjunto menor de grãos maiores, com momentos magnéticos cerca de duas ordens de grandeza acima da maioria dos grãos e que corroboram o nosso modelo numérico descrito no Capítulo 4.

Além disso, não foi possível identificar zonas preferenciais de deposição de magnetita ou hematita, sendo um forte indício de que os dois minerais magnéticos foram registraram a direção do campo geomagnético através do mesmo mecanismo de aquisição. Demonstrando a robustez da reprodutibilidade da estalagmite e a confiabilidade na determinação do campo geomagnético passado mesmo que para diferentes portadores magnéticos.

8.2 Comparação dos dados paleomagnéticos com dados e modelos globais

Os resultados direcionais foram representados como séries temporais na Figura 8.3, juntamente com três modelos recentes para a região, que cobrem os últimos 8.000 anos: os modelos globais: HFM.OL1.A1 (Constable et al., 2016), ArchKalmag14K.r (Schanner et al., 2022) e Pfm9k.2 (Nilsson et al., 2022); e o modelo regional SCHAFRICA.DIF.4k (Di Chiara e Pavón-Carrasco, 2022). Também foram incluídos na comparação dados arqueomagnéticos da região do

Mediterrâneo (latitude: 20-45°N, longitude: 10°W-70°E), dados vulcânicos das Ilhas Canárias (de Groot et al., 2015; Kissel et al., 2015) e registros sedimentares marinhos das regiões do Levante, Golfo de Taranto e Alborão (Béguin et al., 2019).

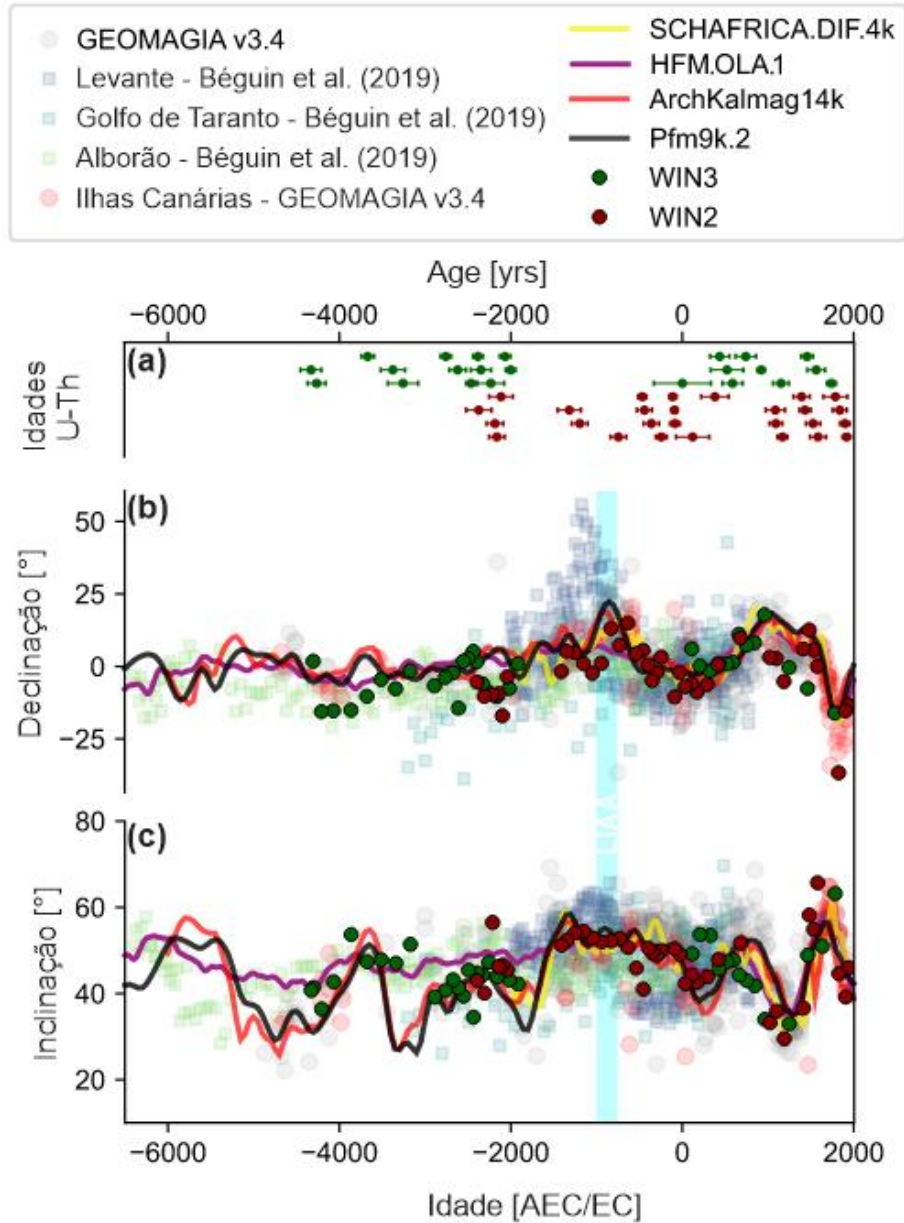


Figura 8.3: Direções magnéticas para as estalagmites WIN2 (vermelho) e WIN3 (verde): (a) Idades U-Th das amostras WIN; (b) Inclinação; (c) Declinação. Também estão representados os dados vulcânicos das Ilhas Canárias e os dados arqueomagnéticos de locais ao redor do Mar Mediterrâneo (GEOMAGIA50 v3.4, Brown et al., 2015), os resultados sedimentares do Levante, Golfo de Taranto e Alborão (Béguin et al., 2019) e três modelos geomagnéticos recentes para a localização da caverna Wintimdouine. Amarelo: SCHAFRICA.DIF.4k (Di Chiara e Pavón-Carrasco, 2022), vermelho: ArchKalmag14K.r (Schanner et al., 2022) e preto: Pfm9k.v2 (Nilsson et al., 2022).

As duas estalagmites (WIN2, WIN3) fornecem registros sobrepostos e complementares das variações do campo geomagnético ao longo do tempo (Figura 8.3). As direções paleomagnéticas das duas estalagmites apresentam boa concordância entre si. Elas também se

aproximam, dentro da margem de erro, dos modelos e seguem a tendência geral dos dados disponíveis para o noroeste da África e Europa Ocidental, incluindo o registro magnético de Alborão, resgistro sedimentar e contínuo mais próximo. A declinação magnética (Figura 8.3b) é relativamente estável em torno de 0° no início do registro, em seguida, apresenta dois eventos de variação rápida para 21° em 1000 AEC e para 18° em 950 EC. Uma variação rápida da declinação durante o LIAA em torno de $\sim 20^\circ$ também é reportada na região da Ibéria (Herve et al, 2017; Molina-Cardín et al., 2018; Osete et al. 2020).

A inclinação magnética (Figura 8.3c) mostra uma variabilidade para região com valor mais baixo em 1350 EC e mais alto em 500 EC, ambas as variações foram registradas pelos dois espeleotemas. É possível ver que temos uma estabilidade durante o período da LIAA, este mesmo comportamento também observado nos modelos geomagnéticos e dados paleomagnéticos.

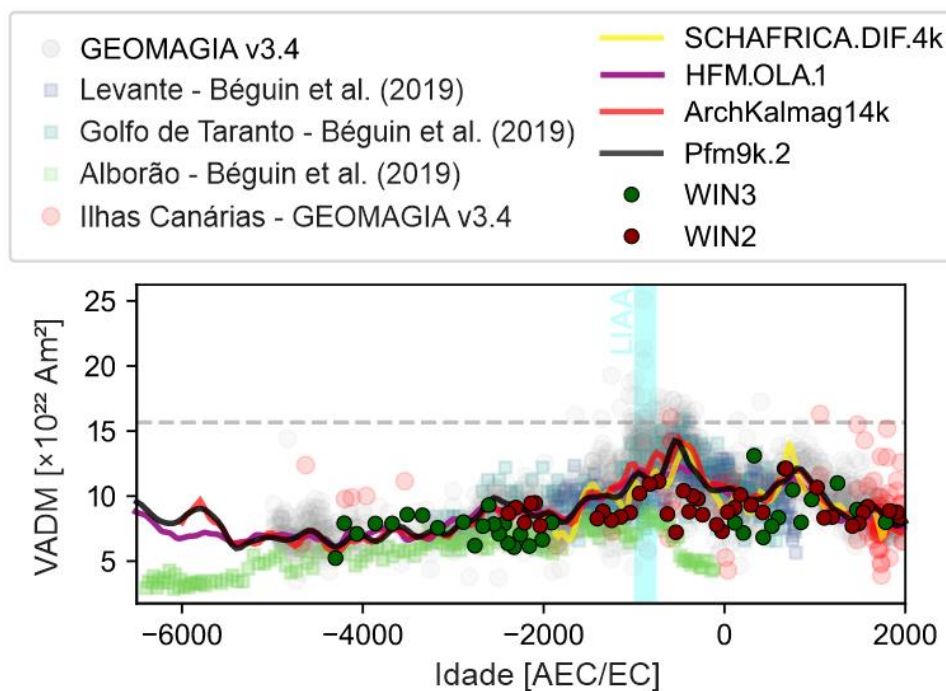


Figura 8.4: Dados de paleointensidade para as estalagmites WIN2 (vermelho) e WIN3 (verde). Também estão representados os dados vulcânicos das Ilhas Canárias e os dados arqueomagnéticos de locais ao redor do Mar Mediterrâneo (GEOMAGIA50 v3.4, Brown et al., 2015), os resultados sedimentares do Levante, Golfo de Taranto e Alborão (Béguin et al., 2019) e três modelos geomagnéticos recentes para a localização da caverna Wintimdouine. Amarelo: SCHAFRICA.DIF.4k (Di Chiara e Pavón-Carrasco, 2022), vermelho: ArchKalmag14K.r (Schanner et al., 2022) e preto: Pfm9k.v2 (Nilsson et al., 2022). A linha tracejada indica o limite inferior de intensidades para a LIAA.

As estimativas de paleointensidade relativa foram obtidas através do método de pseudo-Thellier. A intensidade de campo calibrada registrada pelas estalagmites está em geral em acordo com os dados experimentais relatados para a Europa Ocidental, mas difere significativamente do restante do conjunto de dados da Europa Oriental que registram a LIAA

(Figura 8.4). Nossos dados registram um pico mais jovem em torno de 1000 até 700 EC, que é reproduzido em todos os três modelos e atinge valores de VADM de $\sim 120 \text{ ZAm}^2$. No entanto, o VADM máximo obtido em nossos dados dentro do período levantino é de 111 ZAm^2 , que é muito mais fraco do que o limite conservador de 155 ZAm^2 definido por Shaar et al. (2022) para os *spikes* geomagnéticos do Levante.

8.3 Implicações na evolução da LIAA

Intensidades extremamente altas do campo magnético, superiores a 140 ZAm^2 , raramente são observadas nos últimos dezenas de milhares de anos, como mostram os registros das bases de dados GEOMAGIA50 v3.4 (Brown et al., 2015) (Figura 2.3). O período da LIAA é uma exceção, com valores de VADM superiores a 155 ZAm^2 e variações que excedem $0,5 \mu\text{T/ano}$ na região do Levante, entre 1050 e 600 AEC (Shaar et al., 2022). Esse comportamento anômalo não está restrito apenas ao Levante, e intensidades excepcionalmente altas foram registradas em outras regiões durante um período de tempo aproximadamente semelhante, incluindo o Cáucaso (900 ± 100 e 400 ± 50 AEC – Shaar et al., 2017), China (1300 ± 300 AEC – Cai et al., 2017), Alemanha (600 ± 100 AEC – Hervé et al., 2017), Espanha (600 ± 200 AEC – Osete et al., 2020), Ilhas Canárias (590 ± 190 AEC – Kissel et al., 2015; 1058 ± 400 AEC – De Groot et al., 2015), Açores (593 ± 236 AEC – Di Chiara et al., 2014), Haváí (890 ± 60 AEC – Pressling et al., 2006) e Texas (893 ± 135 AEC – Bourne et al., 2016). Muitos desses dados são registros pontuais instantâneos de rochas vulcânicas ou artefatos arqueológicos, com incertezas significativas na idade, o que impede uma correlação exata com a anomalia levantina. Outros são séries temporais bem calibradas que mostram de forma inequívoca uma intensidade de campo geomagnético anormalmente forte correlacionada com a LIAA. No entanto, a prevalência de todas essas ocorrências nos primeiros milênios AEC implica que a estrutura do campo magnético durante a LIAA pode ter sido mais complexa do que a atual ou a predominante durante a maior parte do Holoceno (Korte et al., 2018; Osete et al., 2020; Rivero-Montero et al., 2021).

Aqui fornecemos um registro contínuo do campo geomagnético abrangendo os últimos 6.000 anos para o noroeste da África, que indicam que o campo geomagnético local não alcançou valores elevados durante o período registrado e as variações são muito menores do que aquelas registradas durante a LIAA, fornecendo, portanto, um limite espacial para a LIAA. Alguns autores relacionaram a anomalia levantina à intensificação de manchas normais de fluxo no limite manto-núcleo logo abaixo da região do Oriente Médio (Davis e Constable, 2018; Osete

et al., 2020; Nilsson et al., 2022). Para avaliar a evolução das manchas de fluxo normais (NFPs – *Normal Flux Patches*) e reversas (RFPs – *Reversed Flux Patches*) na fronteira núcleo-manto durante a LIAA, identificamos essas características nos modelos HFM.OL1.A1, ArchKalmag14K.r e Pfm9k.2 (Figura 5). A modelagem do campo magnético no limite manto-núcleo foi realizada pelo Dr. Filipe Terra-Nova da Universidade de Nantes.

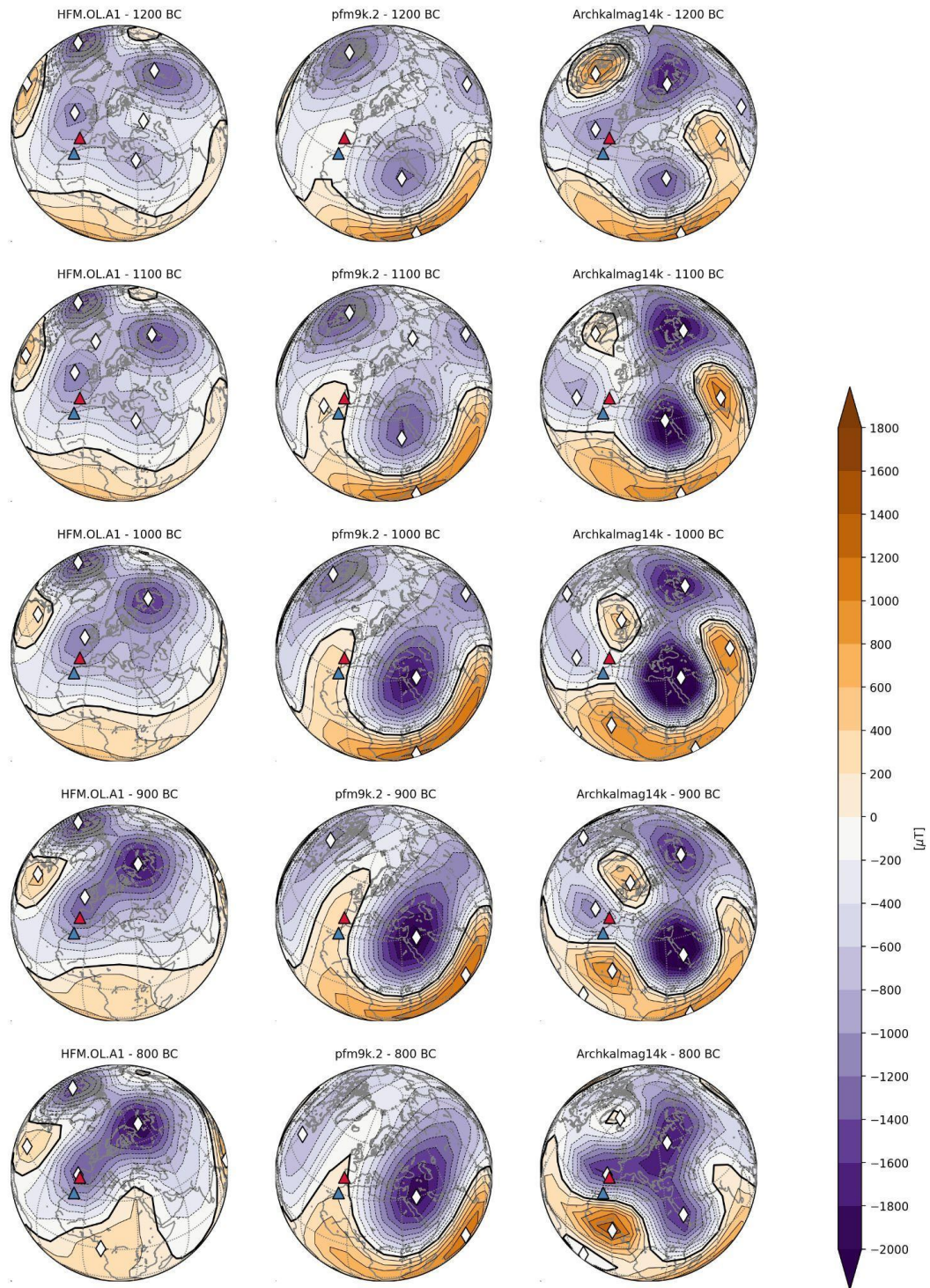


Figura 8.5: Campo magnético radial no limite manto-núcleo, com indicação das manchas de fluxos normais (NFPs) e reversas (RFPs) dos modelos HFM.OL1.A1 (painel esquerdo), Pfm9k.v2 (painel central) e ArchKalmag14K.r

(painel direito) em 1200, 1100, 1000, 900, 800 AEC. Diamantes brancos indicam a localização central das NFPs e RFPs, triângulos vermelhos indicam a localização da caverna Wintimdouine (modelo feito por Dr. Filipe Terra-Nova, Universidade de Nantes).

Em todos os modelos, o campo radial mostra várias manchas entre 1200 e 800 AEC, mas essas características são significativamente diferentes entre o modelo HFM.OL1.A1 e os outros dois. No modelo HFM.OL1.A1, duas NFPs estacionárias localizadas abaixo do noroeste da Rússia e da Europa Ocidental se intensificam e se expandem desde 1200 AEC. e, eventualmente, se fundem por volta de 900 AEC. Nos outros dois modelos, a principal NFP também é estacionária, mas está localizada sobre o nordeste da África. Ela se expande e se intensifica ao longo do tempo, fundindo-se com outra NFP localizada na Ásia Central (Pfm9k.2) ou noroeste da Rússia (ArchKalmag14K.r) e depois se dissipa por volta de 800 AEC. Curiosamente, o modelo ArchKalmag14K.r mostra uma proeminente RFP, inicialmente localizada sobre a Groenlândia, que migra para o sudeste, chegando ao Reino Unido por volta de 1000 AEC. Essa característica parece ser equivalente a um lóbulo de campo reverso no modelo Pfm9k.2, que alcança a região do Marrocos por volta de 1100 AEC.

Os *spikes* de intensidade da anomalia do Levante correspondem a valores extremos do campo magnético e variações muito rápidas do campo magnético terrestre na superfície (Shaar et al., 2022). Essas variações refletem a dinâmica do campo gerado no núcleo da Terra e podem fornecer limites aos processos geodinâmicos (por exemplo, Livermore et al., 2016, Livermore et al., 2021; Davis e Constable, 2017). Na superfície do núcleo, dois processos dinâmicos - advecção pelo fluxo do fluido condutor no núcleo externo e difusão - podem induzir independentemente ou coletivamente mudanças no campo magnético observado (Finlay et al., 2010). Considerando as escalas de tempo relevantes, em condições semelhantes às da Terra, a advecção é provavelmente o processo mais rápido em comparação com a difusão (Christensen et al., 2010). Considerando apenas mecanismos advectivos, um limite superior pode ser estabelecido para a taxa de variação do campo geomagnético em aproximadamente $0,6 \mu\text{T}/\text{ano}$, considerando uma camada estável no topo do núcleo com fluxo horizontal, ou $1,2 \mu\text{T}/\text{ano}$ para uma estrutura de fluxo arbitrária (Livermore et al., 2014). Esse mecanismo é, portanto, compatível com as taxas conservadoras de $0,5 \mu\text{T}/\text{ano}$ recentemente estimadas por Shaar et al. (2022) para os picos levantinos, mas esses processos não explicam as taxas muito mais altas fornecidas por dados experimentais reproduzíveis anteriormente relatados por Shaar et al. (2016, 2017, 2018).

9 CONCLUSÕES

A Anomalia geomagnética do Levante (LIAA) é um fenômeno caracterizado por intensidade extremas do campo geomagnético durante o primeiro milênio da era comum. Apesar de sua descoberta inicial através de artefatos arqueológicos da região do Levante, a correlação precisa com a anomalia levantina tem sido desafiadora devido à incertezas nas idades dos registros de paleointensidade absolutos. Neste estudo, utilizamos estalagmites coletadas na caverna Wintimdouine, no Marrocos, para obter um registro contínuo dos últimos 6.000 anos, incluindo o período da LIAA.

A mineralogia magnética das estalagmites WIN é composta pela mistura de minerais de alta e de baixa coercividades, caracterizada pela presença de uma magnetização remanente após o tratamento por campos alternados até 100 mT. A presença de fases de baixa e de alta coercividade foi confirmada através de curvas de aquisição de magnetização isothermal (IRM), uma vez que não se observou a saturação das curvas de aquisição. Além disso, experimentos realizados em baixa temperatura, tais como, curvas RTSIRM e FC-ZFC indicaram a presença de três mineralogias. A presença de magnetitas parcialmente oxidadas foi observada pela atenuação da transição de Verwey em todas as curvas. A goetita foi indicada pela separação sistemática das curvas FC-ZFC. E a presença de nanohematitas foi identificada pela junção sutil das curvas FC-ZFC próximo à transição de Morin.

A fim de compreender melhor o comportamento magnético das estalagmites WIN, foram realizados experimentos de estabilidade magnética na amostra WIN1. Os resultados revelaram que os principais portadores de remanência magnética são a magnetita e a hematita. A magnetita foi desmagnetizada por meio de tratamento com campos alternados, enquanto a hematita só pôde ser acessada com o tratamento térmico. A comparação das direções de magnetização registradas por ambas as mineralogias mostrou uma coerência notável em relação ao campo geomagnético.

Um modelo numérico simples foi utilizado para entender a estabilidade magnética nas estalagmites WIN e também em outros dados paleomagnéticos publicados na literatura. Estes modelos permitem discutir alguns processos de primeira ordem na aquisição da remanência detritica em estalagmites. Os principais fatores que afetam a aquisição incluem o tempo de precipitação da calcita e a mineralogia dos espeleotemas. Para os tamanhos de grãos normalmente encontrados em espeleotemas, que variam entre 100 nm e 10 micrometros, o alinhamento ocorre muito rapidamente durante o tempo de precipitação da calcita, resultando

quase sempre na saturação completa dos momentos magnéticos. No entanto, se acrescentarmos nos modelos os grãos mais grossos (até 300 micrômetros), que são normalmente encontrados em espeleotemas, ocorre uma redução significativa no alinhamento total da assembléia magnética, ao mesmo tempo em que o registro da orientação do campo permanece praticamente inalterado. A distribuição peculiar de tamanhos de grãos magnéticos em espeleotemas, compreendendo um conjunto significativo de grãos pequenos (0,1-10 micrômetros) originados de processos pedogenéticos, misturados com grãos maiores de origem detrítica, carreados no sistema de drenagem da caverna, parece ser a chave para suas propriedades excepcionais de registro magnético.

Técnicas de mapeamento magnético foram empregadas para investigar a distribuição espacial das diferentes fases minerais, sua estabilidade e proporção relativa. Por meio de mapas de alta resolução obtidos por QDM, confirma que a estabilidade magnética está diretamente relacionada, em boa medida, à quantidade de grãos magnéticos finos presentes na amostra, mas também demonstra a existência de grãos de tamanho maior prevista nos modelos numéricos. Todos os espécimes estudados apresentaram magnetita e hematita, sem evidências de zonas preferenciais de deposição. Esses resultados indicam que ambas as mineralogias foram incorporadas nos espeleotemas por meio de um mecanismo comum de aquisição magnética, demonstrando a confiabilidade desses espeleotemas como registros de paleomagnetismo, mesmo para diferentes portadores magnéticos.

Os dados paleomagnéticos direcionais das amostras WIN2 e WIN3 foram obtidos por meio da desmagnetização por campos alternados (AF). Como as amostras foram coletadas sem orientação azimutal, foi necessário corrigir as direções utilizando modelos magnéticos. As direções obtidas mostraram-se estáveis, com desvio máximo angular (MAD) menor que o desvio angular (DANG). As inclinações e declinações foram consistentes ao longo de todo o registro e apresentaram sobreposição com os dados paleomagnéticos do GEOMAGIA50 v3.4 para a região do Mar Mediterrâneo, bem como com os modelos geomagnéticos globais HFM.OLA.1A, ArchKalmag14k, Pfm9k.2 e o modelo regional SCHAFRICA.DIF.4k. Durante o período do Levante, foi observada uma variação de declinação de 21°, enquanto as inclinações permaneceram estáveis.

A estimativa de paleointensidade foi realizada por meio do método pseudo-Thellier, e os resultados foram calibrados utilizando o modelo Pfm9k.2. A estabilidade das curvas de S-ratio indicou que a variação da intensidade não está correlacionada com mudanças na mineralogia do espeleotema. Os dados experimentais contínuos do registro do campo mostraram

concordância com o registro do GEOMAGIA50 v3.4 para a Europa Ocidental, porém discordaram da região da Europa Oriental durante o intervalo da LIAA. A intensidade máxima encontrada para o período foi de 111 ZAm², abaixo do limite que define a LIAA, estabelecido em 155 ZAm². Isso indica que o campo geomagnético local não atingiu valores elevados durante a LIAA na região no noroeste do Marrocos, limitando a anomalia a Europa Oriental.

Essa anomalia magnética pode indicar uma estrutura mais complexa do campo geomagnético durante a LIAA em comparação com o restante do período Holocênico. Modelos de campo magnético no limite manto-núcleo mostram diferentes configurações de manchas de fluxo normais (NFPs) e reversas (RFPs) durante a LIAA, sugerindo uma dinâmica complexa nessa região. Os picos de intensidade da Anomalia Levantina refletem variações rápidas do campo magnético terrestre e podem fornecer limites para os processos geodinâmicos. A advecção pelo fluxo do fluido condutor no núcleo externo é o processo mais rápido e pode explicar as taxas de variação observadas, mas não explica taxas ainda mais altas relatadas em estudos anteriores

10 REFERÊNCIAS

- Ait Brahim, Y., Bouchaou, L., Sifeddine, A., Beraaouz, E. H., Wanaim, A., & Cheng, H. (2019). Hydro-climate characteristics of the karst system of Wintimdouine cave (Western High Atlas, Morocco): monitoring and implications for paleoclimate research. *Environmental Earth Sciences*, 78, 1-15.
- Ait Brahim, Y., Peros, M. C., Viau, A. E., Liedtke, M., Pajón, J. M., Valdes, J., ... & Oliva, F. (2022). Hydroclimate variability in the Caribbean during North Atlantic Heinrich cooling events (H8 and H9). *Scientific Reports*, 12(1), 20719.
- Ambroggi, R. (1954). Cadre géologique de la rivière souterraine de Wit Tamdoun dans les Ida ou Tananes. *Rapport du centre des etudes hydrogéologiques du Maroc*. Rabat.
- Angelova, D., Bouzid, S., & Faik, F. (2005). Karst and cave systems in Bosnek region (Vitosha Mountain, Bulgaria) and Wintimdouine (High Atlas Mountain, Morocco). *Acta carsologica*, 34(1).
- Anson, G. L., & Kodama, K. P. (1987). Compaction-induced inclination shallowing of the post-depositional remanent magnetization in a synthetic sediment. *Geophysical Journal International*, 88(3), 673-692.
- Arason, P., & Levi, S. (1990). Models of inclination shallowing during sediment compaction. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 95(B4), 4481-4499.
- Auler, A. S., & Piló, L. B. (2013). IV Curso de Espeleologia e Licenciamento Ambiental. Chapter 2. CECAV
- Bakalowicz, M. E. (2012). In Encyclopedia of Caves.
- Béguin, A., Filippidi, A., de Lange, G. J., & de Groot, L. V. (2019). The evolution of the Levantine Iron Age geomagnetic anomaly captured in Mediterranean sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, 511, 55-66.
- Ben-Yosef, E., Millman, M., Shaar, R., Tauxe, L., & Lipschits, O. (2017). Six centuries of geomagnetic intensity variations recorded by royal Judean stamped jar handles. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 114(9), 2160-2165.

- Ben-Yosef, E., Tauxe, L., Levy, T. E., Shaar, R., Ron, H., & Najjar, M. (2009). Geomagnetic intensity spike recorded in high resolution slag deposit in Southern Jordan. *Earth and Planetary Science Letters*, 287(3-4), 529-539.
- Brachfeld, S. (2007). Paleointensity, Relative, in Sediments. In: Gubbins, D., Herrero-Bervera, E. (eds) *Encyclopedia of Geomagnetism and Paleomagnetism*. Springer, Dordrecht. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-4423-6_253
- Braithwaite, C. J. (2016). Cathodoluminescence in Quaternary carbonate deposits. *Sedimentary Geology*, 337, 29-35.
- Brown, M. C., Donadini, F., Korte, M., Nilsson, A., Korhonen, K., Lodge, A., ... & Constable, C. G. (2015). GEOMAGIA50. v3: 1. General structure and modifications to the archeological and volcanic database. *Earth, Planets and Space*, 67, 1-31.
- Brown, M. C., Hervé, G., Korte, M., & Genevey, A. (2021). Global archaeomagnetic data: The state of the art and future challenges. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 318, 106766.
- Butler, R. F., & Butler, R. F. (1992). *Paleomagnetism: magnetic domains to geologic terranes* (Vol. 319). Boston: Blackwell Scientific Publications.
- Cheng, H., Edwards, R. L., Shen, C. C., Polyak, V. J., Asmerom, Y., Woodhead, J., ... & Wang, X. (2013). Improvements in ^{230}Th dating, ^{230}Th and ^{234}U half-life values, and U–Th isotopic measurements by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Earth and Planetary Science Letters*, 371, 82-91.
- Chou, Y. M., Jiang, X., Liu, Q., Hu, H. M., Wu, C. C., Liu, J., ... & Shen, C. C. (2018). Multidecadally resolved polarity oscillations during a geomagnetic excursion. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 115(36), 8913-8918.
- Coffey, W. T., Yu, T., Kalmykov, P., & Waldron J.T., (1996). *The Langevin equation: with applications in physics, chemistry and electrical engineering*. World Scientific.
- Collinson, D. W. (1965). Depositional remanent magnetization in sediments. *Journal of Geophysical Research*, 70(18), 4663-4668.

- Constable, Catherine, Monika Korte, and Sanja Panovska. "Persistent high paleosecular variation activity in southern hemisphere for at least 10 000 years." *Earth and Planetary Science Letters* 453 (2016): 78-86.
- Cox, R. G. (1965). The steady motion of a particle of arbitrary shape at small Reynolds numbers. *Journal of Fluid Mechanics*, 23(4), 625-643.
- Dasgupta, S., Saar, M. O., Edwards, R. L., Shen, C. C., Cheng, H., & Alexander Jr, E. C. (2010). Three thousand years of extreme rainfall events recorded in stalagmites from Spring Valley Caverns, Minnesota. *Earth and Planetary Science Letters*, 300(1-2), 46-54.
- Davies, C. J., & Constable, C. G. (2018). Searching for geomagnetic spikes in numerical dynamo simulations. *Earth and Planetary Science Letters*, 504, 72-83.
- Davies, C., & Constable, C. (2017). Geomagnetic spikes on the core-mantle boundary. *Nature Communications*, 8(1), 15593.
- de Groot, L. V., Béguin, A., Kosters, M. E., van Rijsingen, E. M., Struijk, E. L., Biggin, A. J., ... & Dekkers, M. J. (2015). High paleointensities for the Canary Islands constrain the Levant geomagnetic high. *Earth and Planetary Science Letters*, 419, 154-167.
- de Groot, L. V., Fabian, K., Béguin, A., Reith, P., Barnhoorn, A., & Hilgenkamp, H. (2018). Determining individual particle magnetizations in assemblages of micrograins. *Geophysical Research Letters*, 45(7), 2995-3000.
- de Souza Junior, G. F., Uieda, L., da Trindade, R. I. F., Carmo, J., & Fu, R. (*in press.*). Full vector inversion of magnetic microscopy images using Euler deconvolution as a priori information. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*
- Di Chiara, A., & Pavón-Carrasco, F. J. (2022). A first regional model of the past Earth's magnetic field from Africa for the last 4000 years. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 325, 106855.
- Dorale, J. A., Edwards, R. L., Alexander, E. C., Shen, C. C., Richards, D. A., & Cheng, H. (2004). Uranium-series dating of speleothems: current techniques, limits, & applications. In *Studies of Cave Sediments* (pp. 177-197). Springer, Boston, MA.
- Dreybrodt, W. (1988). Chemistry of the system $H_2O-CO_2-CaCO_3$. In *Processes in Karst Systems* (pp. 13-42). Springer, Berlin, Heidelberg.

- Dreybrodt, W. (1990). The role of dissolution kinetics in the development of karst aquifers in limestone: A model simulation of karst evolution. *The Journal of Geology*, 98(5), 639-655.
- Dreybrodt, W. (2011). Comments on processes contributing to the isotope composition of ¹³C and ¹⁸O in calcite deposited to speleothems. *Acta Carsologica*, 40(2).
- Dreybrodt, W., & Scholz, D. (2011). Climatic dependence of stable carbon and oxygen isotope signals recorded in speleothems: from soil water to speleothem calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(3), 734-752.
- Dunlop, D. J., & Özdemir, Ö. (1997). Rock magnetism: fundamentals and frontiers (No. 3). Cambridge university press.
- Edwards, R. L., Gallup, C. D., & Cheng, H. (2003). Uranium-series dating of marine and lacustrine carbonates. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 52(1), 363-405.]
- Egli, R. (2003). Analysis of the field dependence of remanent magnetization curves. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 108(B2).
- Egli, R. (2004). Characterization of individual rock magnetic components by analysis of remanence curves, 1. Unmixing natural sediments. *Studia geophysica et geodaetica*, 48, 391-446.
- Egli, R., & Zhao, X. (2015). Natural remanent magnetization acquisition in bioturbated sediment: general theory and implications for relative paleointensity reconstructions. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 16(4), 995-1016.
- Fairchild, I. J., & Baker, A. (2012). *Colour Plates* (pp. c1-c16). John Wiley & Sons, Ltd.
- Farchi, E., Ebert, Y., Farfurnik, D., Haim, G., Shaar, R., & Bar-Gill, N. (2017, September). Quantitative vectorial magnetic imaging of multi-domain rock forming minerals using nitrogen-vacancy centers in diamond. In *Spin* (Vol. 7, No. 03, p. 1740015). World Scientific Publishing Company.
- Finlay, C. C., Dumberry, M., Chulliat, A., & Pais, M. A. (2010). Short timescale core dynamics: theory and observations. *Space science reviews*, 155, 177-218.
- Finlay, C. C., Maus, S., Beggan, C. D., Bondar, T. N., Chambodut, A., Chernova, T. A., ... & Zvereva, T. I. (2010). International geomagnetic reference field: the eleventh generation. *Geophysical Journal International*, 183(3), 1216-1230.

- Ford, D. C., & Williams, P. W. (2007). *Karst Hydrogeology and Geomorphology*. Chichester, Wiley and Sons.
- Fu, R. R., Lima, E. A., Volk, M. W., & Trubko, R. (2020). High-sensitivity moment magnetometry with the quantum diamond microscope. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, *21*(8), e2020GC009147.
- Fuks, N. A. (1955). *The mechanics of aerosols*. Chemical Warfare Labs Army Chemical Center MD.
- Zysler, R. D., Fiorani, D., Testa, A. M., Suber, L., Agostinelli, E., & Godinho, M. (2003). Size dependence of the spin-flop transition in hematite nanoparticles. *Physical Review B*, *68*(21), 212408.
- Ge, K., Williams, W., Liu, Q., & Yu, Y. (2014). Effects of the core-shell structure on the magnetic properties of partially oxidized magnetite grains: experimental and micromagnetic investigations. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, *15*(5), 2021-2038.
- Gibbs, R. J. (1985). Estuarine flocs: their size, settling velocity and density. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, *90*(C2), 3249-3251.
- Glenn, D. R., Fu, R. R., Kehayias, P., Le Sage, D., Lima, E. A., Weiss, B. P., & Walsworth, R. L. (2017). Micrometer-scale magnetic imaging of geological samples using a quantum diamond microscope. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, *18*(8), 3254-3267.
- Gubbins, D., & Herrero-Bervera, E. (Eds.). (2007). *Encyclopedia of geomagnetism and paleomagnetism*. Springer Science & Business Media.
- Hansen, M., Dreybrodt, W., & Scholz, D. (2013). Chemical evolution of dissolved inorganic carbon species flowing in thin water films and its implications for (rapid) degassing of CO₂ during speleothem growth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *107*, 242-251.
- Hartmann, A., & Baker, A. (2017). Modelling karst vadose zone hydrology and its relevance for paleoclimate reconstruction. *Earth-Science Reviews*, *172*, 178-192.
- Hartmann, A., Goldscheider, N., Wagener, T., Lange, J., & Weiler, M. (2014). Karst water resources in a changing world: Review of hydrological modeling approaches. *Reviews of Geophysics*, *52*(3), 218-242.

- Hervé, G., Faßbinder, J., Gilder, S. A., Metzner-Nebelsick, C., Gallet, Y., Genevey, A., ... & Westhausen, I. (2017). Fast geomagnetic field intensity variations between 1400 and 400 BCE: New archaeointensity data from Germany. *Physics of the Earth and planetary Interiors*, 270, 143-156.
- Heslop, D. (2007). Are hydrodynamic shape effects important when modelling the formation of depositional remanent magnetization?. *Geophysical Journal International*, 171(3), 1029-1035.
- Heslop, D. (2015). Numerical strategies for magnetic mineral unmixing. *Earth-Science Reviews*, 150, 256-284.
- Heslop, D., & Roberts, A. P. (2016). Analyzing paleomagnetic data: To anchor or not to anchor?. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 121(11), 7742-7753.
- Heslop, D., Dekkers, M. J., Kruiver, P. P., & Van Oorschot, I. H. M. (2002). Analysis of isothermal remanent magnetization acquisition curves using the expectation-maximization algorithm. *Geophysical Journal International*, 148(1), 58-64.
- Heslop, D., Roberts, A. P., & Hawkins, R. (2014). A statistical simulation of magnetic particle alignment in sediments. *Geophysical Journal International*, 197(2), 828-837.
- Huber, N. K. (1958). The environmental control of sedimentary iron minerals. *Economic Geology*, 53(2), 123-140.
- Jaqueto, P., Trindade, R. I., Feinberg, J. M., Carmo, J., Novello, V. F., Stríkis, N. M., ... & Karmann, I. (2021). Magnetic mineralogy of speleothems from tropical-subtropical sites of South America. *Frontiers in Earth Science*, 9, 278.
- Jaqueto, P., Trindade, R. I., Hartmann, G. A., Novello, V. F., Cruz, F. W., Karmann, I., ... & Feinberg, J. M. (2016). Linking speleothem and soil magnetism in the Pau d'Alho cave (central South America). *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 121(10), 7024-7039.
- Jaqueto, P., Trindade, R. I., Terra-Nova, F., Feinberg, J. M., Novello, V. F., Stríkis, N. M., ... & Edwards, R. L. (2022). Stalagmite paleomagnetic record of a quiet mid-to-late Holocene field activity in central South America. *Nature communications*, 13(1), 1349.

- Johnson, E. A., Murphy, T., & Torreson, O. W. (1948). Pre-history of the Earth's magnetic field. *Journal of Geophysical Research*, 53(4), 349-372.
- Katari, K., & Bloxham, J. (2001). Effects of sediment aggregate size on DRM intensity: a new theory. *Earth and Planetary Science Letters*, 186(1), 113-122.
- Katari, K., Tauxe, L., & King, J. (2000). A reassessment of post-depositional remanent magnetism: preliminary experiments with natural sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, 183(1-2), 147-160.
- King, R. F. (1955). The remanent magnetism of artificially deposited sediments. *Geophysical Journal International*, 7(s3), 115-134.
- Kirschvink, J. (1980). The least-squares line and plane and the analysis of palaeomagnetic data. *Geophysical Journal International*, 62(3), 699-718.
- Kissel, C., Rodriguez-Gonzalez, A., Laj, C., Perez-Torrado, F., Carracedo, J. C., Wandres, C., & Guillou, H. (2015). Paleosecular variation of the earth magnetic field at the Canary Islands over the last 15 ka. *Earth and Planetary Science Letters*, 412, 52-60.
- Kruiver, P. P., & Passier, H. F. (2001). Coercivity analysis of magnetic phases in sapropel S1 related to variations in redox conditions, including an investigation of the S ratio. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2(12).
- Lascu, I., & Feinberg, J. M. (2011). Speleothem magnetism. *Quaternary Science Reviews*, 30(23-24), 3306-3320.
- Lascu, I., Feinberg, J. M., Dorale, J. A., Cheng, H., & Edwards, R. L. (2016). Age of the Laschamp excursion determined by U-Th dating of a speleothem geomagnetic record from North America. *Geology*, 44(2), 139-142.
- Latham, A. G., & Ford, D. C. (1993). The paleomagnetism and rock magnetism of cave and karst deposits.
- Latham, A. G., Ford, D. C., Schwarcz, H. P., & Birchall, T. (1989). Secular variation from Mexican stalagmites: their potential and problems. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 56(1-2), 34-48.
- Latham, A. G., Schwarcz, H. P., & Ford, D. C. (1986). The paleomagnetism and U-Th dating of Mexican stalagmite, DAS2. *Earth and Planetary Science Letters*, 79(1-2), 195-207.

- Latham, A. G., Schwarcz, H. P., & Ford, D. C. (1987). Secular variation of the Earth's magnetic field from 18.5 to 15.0 ka BP, as recorded in a Vancouver Island stalagmite. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 24(6), 1235-1241.
- Latham, A. G., Schwarcz, H. P., Ford, D. C., & Pearce, G. W. (1979). Palaeomagnetism of stalagmite deposits. *Nature*, 280(5721), 383-385.
- Latham, A., Schwarcz, H. P., Ford, D. C., & Pearce, G. W. (1982). The paleomagnetism and U–Th dating of three Canadian speleothems: evidence for the westward drift, 5.4–2.1 ka BP. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 19(10), 1985-1995.
- Lean, C. B., Latham, A. G., & Shaw, J. (1995). Palaeosecular variation from a Vancouver Island stalagmite and comparison with contemporary North American records. *Journal of geomagnetism and geoelectricity*, 47(1), 71-87.
- Levi, S., & Banerjee, S. K. (1976). On the possibility of obtaining relative paleointensities from lake sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, 29(1), 219-226.
- Levine, E. V., Turner, M. J., Kehayias, P., Hart, C. A., Langellier, N., Trubko, R., ... & Walsworth, R. L. (2019). *Principles and techniques of the quantum diamond microscope. Nanophotonics*, 8(11), 1945-1973.
- Liu, Q., Roberts, A. P., Larrasoana, J. C., Banerjee, S. K., Guyodo, Y., Tauxe, L., & Oldfield, F. (2012). Environmental magnetism: principles and applications. *Reviews of Geophysics*, 50(4).
- Livermore, P. W., Fournier, A., & Gallet, Y. (2014). Core-flow constraints on extreme archeomagnetic intensity changes. *Earth and Planetary Science Letters*, 387, 145-156.
- Livermore, P. W., Gallet, Y., & Fournier, A. (2021). Archeomagnetic intensity variations during the era of geomagnetic spikes in the Levant. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 312, 106657.
- Maher, B. A., Thompson, R., & Zhou, L. P. (1994). Spatial and temporal reconstructions of changes in the Asian palaeomonsoon: a new mineral magnetic approach. *Earth and Planetary Science Letters*, 125(1-4), 461-471.
- Maxbauer, D. P., Feinberg, J. M., & Fox, D. L. (2016). MAX UnMix: A web application for unmixing magnetic coercivity distributions. *Computers & Geosciences*, 95, 140-145.

- Mitra, R., & Tauxe, L. (2009). Full vector model for magnetization in sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, 286(3-4), 535-545.
- Molina-Cardín, A., Campuzano, S. A., Osete, M. L., Rivero-Montero, M., Pavón-Carrasco, F. J., Palencia-Ortas, A., ... & García i Rubert, D. (2018). Updated Iberian archeomagnetic catalogue: New full vector paleosecular variation curve for the last three millennia. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 19(10), 3637-3656.
- Morinaga, H., Horie, I., & Yaskawa, K. (1992). A geomagnetic reversal recorded in a stalagmite collected in western Japan. *Journal of geomagnetism and geoelectricity*, 44(8), 661-675.
- Morinaga, H., Inokuchi, H., & Yaskawa, K. (1986). Magnetization of a stalagmite in Akiyoshi Plateau as a record of the geomagnetic secular variation in West Japan. *Journal of geomagnetism and geoelectricity*, 38(1), 27-44.
- Morinaga, H., Inokuchi, H., & Yaskawa, K. (1989). Palaeomagnetism of stalagmites (speleothems) in SW Japan. *Geophysical Journal International*, 96(3), 519-528.
- Morinaga, H., Kamino, M., Inokuchi, H., & Yaskawa, K. (1987). Remanent magnetization of synthetic stalagmites, *Rock Magn. Palaeogeophys.*, 14, 13-17, 1987.
- Nagata, T. (1961). *Rock magnetism*. Maruzen Co..
- Nagata, T. (1962). Notes on detrital remanent magnetization of sediments. *Journal of geomagnetism and geoelectricity*, 14(2), 99-106.
- Nilsson, A., Suttie, N., Stoner, J. S., & Muscheler, R. (2022). Recurrent ancient geomagnetic field anomalies shed light on future evolution of the South Atlantic Anomaly. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 119(24), e2200749119.
- Openshaw, S., Latham, A., & Shaw, J. (1997). Speleothem palaeosecular variation records from China: Their contribution to the coverage of Holocene palaeosecular variation data in East Asia. *Journal of geomagnetism and geoelectricity*, 49(4), 485-505.
- Osete, M. L., Martín-Chivelet, J., Rossi, C., Edwards, R. L., Egli, R., Muñoz-García, M. B., ... & Heller, F. (2012). The Blake geomagnetic excursion recorded in a radiometrically dated speleothem. *Earth and Planetary Science Letters*, 353, 173-181.
- Osete, M. L., Molina-Cardín, A., Campuzano, S. A., Aguilera-Arzo, G., Barrachina-Ibañez, A., Falomir-Granell, F., ... & Rivero-Montero, M. (2020). Two archaeomagnetic intensity

- maxima and rapid directional variation rates during the Early Iron Age observed at Iberian coordinates. Implications on the evolution of the Levantine Iron Age Anomaly. *Earth and Planetary Science Letters*, 533, 116047.
- Palmer, A. N. (1991). Origin and morphology of limestone caves. *Geological Society of America Bulletin*, 103(1), 1-21.
- Perkins, A. M. (1996). Observations under electron microscopy of magnetic minerals extracted from speleothems. *Earth and Planetary Science Letters*, 139(1-2), 281-289.
- Perkins, A. M., & Maher, B. A. (1993). Rock magnetic and palaeomagnetic studies of British speleothems. *Journal of geomagnetism and geoelectricity*, 45(2), 143-153.
- Ponte, J. M., Font, E., Veiga-Pires, C., & Hillaire-Marcel, C. (2018). Speleothems as magnetic archives: Paleosecular variation and a relative paleointensity record from a Portuguese speleothem. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 19(9), 2962-2972.
- 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.
- Roberts, A. P., Tauxe, L., & Heslop, D. (2013). Magnetic paleointensity stratigraphy and high-resolution Quaternary geochronology: successes and future challenges. *Quaternary Science Reviews*, 61, 1-16.
- Robertson, D. J., & France, D. E. (1994). Discrimination of remanence-carrying minerals in mixtures, using isothermal remanent magnetisation acquisition curves. *Physics of the Earth and Planetary interiors*, 82(3-4), 223-234.
- Rusanov, V., Gilson, R. G., Lougear, A., & Trautwein, A. X. (2000). Mössbauer, magnetic, X-ray fluorescence and transmission electron microscopy study of natural magnetic materials from speleothems: haematite and the Morin transition. *Hyperfine Interactions*, 128(4), 353-373.
- Schneider, U., Becker, A., Finger, P., Meyer-Christoffer, A., Rudolf, B., & Ziese, M. (2011). GPCP full data reanalysis version 6.0 at 0.5: Monthly land-surface precipitation from rain-gauges built on GTS-based and historic data. *GPCP Data Rep.*, doi, 10, 585.

- Scholz, D., & Hoffmann, D. L. (2011). StalAge—An algorithm designed for construction of speleothem age models. *Quaternary Geochronology*, 6(3-4), 369-382.
- Schwarcz, H. (2013). Carbonate stable isotopes - Speleothems. In: Elias SA, Mock CJ (eds) *Encyclopedia of Quaternary Science*, 2nd edn. Elsevier, Amsterdam, pp 294–303
- Schwertmann, U. (1988). Occurrence and formation of iron oxides in various pedoenvironments. In *Iron in soils and clay minerals* (pp. 267-308). Dordrecht: Springer Netherlands.
- Sha, L., Ait Brahim, Y., Wassenburg, J. A., Yin, J., Peros, M., Cruz, F. W., ... & Cheng, H. (2019). How far north did the African monsoon fringe expand during the African humid period? Insights from Southwest Moroccan speleothems. *Geophysical Research Letters*, 46(23), 14093-14102.
- Sha, L., Brahim, Y. A., Wassenburg, J. A., Yin, J., Lu, J., Cruz, F. W., ... & Cheng, H. (2021). The “Hockey Stick” Imprint in Northwest African Speleothems. *Geophysical Research Letters*, 48(17), e2021GL094232.
- Shaar, R., Ben-Yosef, E., Ron, H., Tauxe, L., Agnon, A., & Kessel, R. (2011). Geomagnetic field intensity: How high can it get? How fast can it change? Constraints from Iron Age copper slag. *Earth and Planetary Science Letters*, 301(1-2), 297-306.
- Shaar, R., Gallet, Y., Vaknin, Y., Gonen, L., Martin, M. A., Adams, M. J., & Finkelstein, I. (2022). Archaeomagnetism in the Levant and Mesopotamia reveals the largest changes in the geomagnetic field. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 127(12), e2022JB024962.
- Shaar, R., Hassul, E., Raphael, K., Ebert, Y., Segal, Y., Eden, I., ... & Agnon, A. (2018). The first catalog of archaeomagnetic directions from Israel with 4,000 years of geomagnetic secular variations. *Frontiers in Earth Science*, 6, 164.
- Shaar, R., Tauxe, L., Gogichaishvili, A., Rathert, M. C., Devidze, M., & Licheli, V. (2013). Absolute geomagnetic field intensity in Georgia during the past 6 millennia.
- Shaar, R., Tauxe, L., Gogitchaichvili, A., Devidze, M., & Licheli, V. (2017). Further evidence of the Levantine Iron Age geomagnetic anomaly from Georgian pottery. *Geophysical Research Letters*, 44(5), 2229-2236.

- Shaar, R., Tauxe, L., Ron, H., Ebert, Y., Zuckerman, S., Finkelstein, I., & Agnon, A. (2016). Large geomagnetic field anomalies revealed in Bronze to Iron Age archeomagnetic data from Tel Megiddo and Tel Hazor, Israel. *Earth and Planetary Science Letters*, *442*, 173-185.
- Shcherbakov, V. P., & Shcherbakova, V. V. (1983). On the theory of depositional remanent magnetization in sedimentary rocks. *Geophysical surveys*, *5*(4), 369-380.
- Shcherbakov, V., & Sycheva, N. (2010). On the mechanism of formation of depositional remanent magnetization. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, *11*(2).
- Stacey, F. D. (1972). On the role of Brownian motion in the control of detrital remanent magnetization of sediments. *pure and applied geophysics*, *98*(1), 139-145.
- Stockhausen, H. (1998). Some new aspects for the modelling of isothermal remanent magnetization acquisition curves by cumulative log Gaussian functions. *Geophysical research letters*, *25*(12), 2217-2220.
- Strauss, B. E., Strehlau, J. H., Lascu, 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*, *14*(12), 5006-5025.
- Strehlau, J. H., Hegner, L. A., Strauss, B. E., Feinberg, J. M., & Penn, R. L. (2014). Simple and efficient separation of magnetic minerals from speleothems and other carbonates. *Journal of Sedimentary Research*, *84*(11), 1096-1106.
- Strikis, N. M. (2015). Atividade do Sistema de Monção Sul-americana na porção central do Brasil durante o último período glacial a partir da aplicação de isótopos de oxigênio em espeleotemas. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo
- Tauxe, L. (1993). Sedimentary records of relative paleointensity of the geomagnetic field: theory and practice. *Reviews of geophysics*, *31*(3), 319-354.
- Tauxe, L. (2010). *Essentials of paleomagnetism*. Univ of California Press.
- Tauxe, L., & Staudigel, H. (2004). Strength of the geomagnetic field in the Cretaceous Normal Superchron: New data from submarine basaltic glass of the Troodos Ophiolite. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, *5*(2).

- Tauxe, L., Herbert, T., Shackleton, N. J., & Kok, Y. S. (1996). Astronomical calibration of the Matuyama-Brunhes boundary: Consequences for magnetic remanence acquisition in marine carbonates and the Asian loess sequences. *Earth and Planetary Science Letters*, *140*(1-4), 133-146.
- Tauxe, L., Pick, T., & Kok, Y. S. (1995). Relative paleointensity in sediments: A pseudo-Thellier approach. *Geophysical Research Letters*, *22*(21), 2885-2888.
- Tauxe, L., Shaar, R., Jonestrask, L., Swanson-Hysell, N. L., Minnett, R., Koppers, A. A. P., ... & Fairchild, L. (2016). PmagPy: Software package for paleomagnetic data analysis and a bridge to the Magnetism Information Consortium (MagIC) Database. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, *17*(6), 2450-2463.
- Tauxe, L., Steindorf, J. L., & Harris, A. (2006). Depositional remanent magnetization: Toward an improved theoretical and experimental foundation. *Earth and Planetary Science Letters*, *244*(3-4), 515-529.
- Tauxe, L., Yamazaki, T., 2007. Paleointensities, in Kono, M., ed., *Geomagnetism: Treatise on Geophysics Volume 5*: Amsterdam, Elsevier, p. 509–563.
- Tooth, A. F. (2000). Controls on the geochemistry of speleothem-forming karstic drip waters (Doctoral dissertation, University of Keele).
- Trindade, R. I., Jaqueto, P., Terra-Nova, F., Brandt, D., Hartmann, G. A., Feinberg, J. M., ... & Edwards, R. L. (2018). Speleothem record of geomagnetic South Atlantic Anomaly recurrence. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *115*(52), 13198-13203.
- Van Vreumingen, M. J. (1993). The magnetization intensity of some artificial suspensions while flocculating in a magnetic field. *Geophysical Journal International*, *114*(3), 601-606.
- Volk, M. W., Fu, R. R., Trubko, R., Kehayias, P., Glenn, D. R., & Lima, E. A. (2022). QDMLab: A MATLAB toolbox for analyzing quantum diamond microscope (QDM) magnetic field maps. *Computers & Geosciences*, *167*, 105198.
- Weiss, B. P., Lima, E. A., Fong, L. E., & Baudenbacher, F. J. (2007). Paleomagnetic analysis using SQUID microscopy. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, *112*(B9).
- White, W. B. (1988). *Geomorphology and hydrology of karst terrains* (No. 551.447 W4).

- Zanella, E., Tema, E., Lanci, L., Regattieri, E., Isola, I., Hellstrom, J. C., ... & Magrì, F. (2018). A 10,000 yr record of high-resolution Paleosecular Variation from a flowstone of Rio Martino Cave, Northwestern Alps, Italy. *Earth and Planetary Science Letters*, 485, 32-42.
- Zeebe, R. E., Wolf-Gladrow, D. A., & Jansen, H. (1999). On the time required to establish chemical and isotopic equilibrium in the carbon dioxide system in seawater. *Marine Chemistry*, 65(3-4), 135-153.
- Zhu, Z., Feinberg, J. M., Xie, S., Bourne, M. D., Huang, C., Hu, C., & Cheng, H. (2017). Holocene ENSO-related cyclic storms recorded by magnetic minerals in speleothems of central China. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 114(5), 852-857.
- Zühlke, R., Bouaouda, M. S., Ouajhain, B., Bechstädt, T., & Leinfelder, R. (2004). Quantitative Meso-/Cenozoic development of the eastern central Atlantic continental shelf, western High Atlas, Morocco. *Marine and Petroleum Geology*, 21(2), 225-276.
- Zysler, R. D., Fiorani, D., Testa, A. M., Suber, L., Agostinelli, E., & Godinho, M. (2003). Size dependence of the spin-flop transition in hematite nanoparticles. *Physical Review B*, 68(21), 212408.

ANEXO 1 – DADOS WIN

Tabelas com os resultados direcionais e de intensidade
(WIN1, WIN2 e WIN3)

Tabela 1: Dados direcionais da amostra WIN1. Espécime, profundidade, NRM, passo mínimo (AF), passo máximo (AF), declinação (AF), inclinação (AF), MAD (AF), DANG (AF), NRM@100mT, passo mínimo (térmico), passo máximo (térmico), declinação (térmico), inclinação (térmico), MAD (térmico), DANG (térmico).

Espécime	Prof. (mm)	NRM (Am ²)	AF_min (mT)	AF_max (mT)	Dec (°)	Inc (°)	MAD (°)	DANG (°)	NRM@100mT (Am ²)	Th_max (°C)	Th_min (°C)	Dec (°)	Inc (°)	MAD (°)	DANG (°)
WIN1-01	3	7.69E-10	20	100	352.2	33.5	12.4	4.22							
WIN1-02	8	7.17E-10	20	100	354.4	43.2	11.8	2.74	3.56E-10						
WIN1-03	13	1.75E-09	20	100	355.4	37.6	9.2	5.95							
WIN1-04	18	3.10E-09	20	100	360.0	24.5	4.8	2.62	1.14E-09	500	690	358.1	19.2	9.5	2.4
WIN1-05	23	6.39E-09	20	100	4.2	38.9	2.7	3.04							
WIN1-06	28	5.11E-09	20	100	354.4	39.8	3.0	1.2	1.92E-09	500	690	355.4	36.2	8.6	4.8
WIN1-07	33	4.77E-09	20	100	353.5	36.9	6.1	4.7							
WIN1-08	38	3.18E-09	20	100	351.4	33.3	7.1	2.45	1.33E-09						
WIN1-09	43	1.33E-09	50	100	346.2	31.8	10.9	2.1							
WIN1-10	48	2.51E-09	30	100	350.3	42.1	7.2	0.92	1.03E-09	590	690	354.3	35.8	9.0	5.4
WIN1-11	53	2.00E-09	20	100	353.3	42.6	9.3	5.85							
WIN1-12	59	2.74E-09	30	100	0.8	38.4	4.9	1.54	1.03E-09	540	690	1.7	31.9	11.5	4.4
WIN1-13	64	3.40E-09	20	100	1.6	46.5	7.3	6.37							
WIN1-14	68	2.34E-09	20	100	355.7	40.5	6.4	3.49	9.38E-10	550	690	349.3	32.5	12.2	0.9
WIN1-15	73	1.63E-09	10	70	350.1	33.0	7.0	2.77							
WIN1-16	79	2.13E-09	11	100	343.2	38.7	6.1	6.69	8.14E-10						
WIN1-17	84	1.64E-09	40	100	343.6	35.4	14.6	9.04							
WIN1-18	89	1.60E-09	34	100	357.6	39.4	16.5	7.19	6.56E-10						
WIN1-19	94	1.98E-09	32	100	356.7	48.0	16.4	6.5							
WIN1-20	99	1.23E-09	30	100	346.0	31.3	14.3	4.45	5.20E-10	600.0	690.0	350.7	25.2	19.2	5.3
WIN1-21	104	3.44E-09	40	100	352.3	29.4	8.1	1.81							
WIN1-22	109	2.50E-09	40	100	342.8	29.9	8.8	2.94	1.09E-09						
WIN1-23	114	1.12E-09	20	100	331.9	33.3	14.4	6.56							
WIN1-24	119	5.39E-10	22	100	346.9	33.8	20.6	5.15	2.85E-10						
WIN1-25	124	1.22E-09	30	100	350.0	28.8	18.0	5.14							
WIN1-26	129	1.23E-09	20	100	351.8	39.5	15.5	7.71	5.77E-10						
WIN1-27	134	2.99E-09	20	100	341.6	29.4	10.9	2.5							
WIN1-28	139	1.47E-08	20	100	347.2	41.6	3.1	1.38	7.06E-09	580	690	346.6	36.0	6.5	1.6
WIN1-29	144	1.61E-08	20	100	347.5	43.2	2.4	1.34							
WIN1-30	149	1.30E-08	20	100	350.1	42.6	3.6	4.44	6.06E-09	590	690	347.7	31.8	4.2	1.8

WIN1-31	154	7.96E-09	20	100	353.0	30.3	6.3	1.7							
WIN1-32	159	2.32E-09	20	100	355.6	27.4	13.0	10.83	1.23E-09						
WIN1-33	164	2.28E-09	20	100	343.5	24.1	18.6	6.22							
WIN1-34	169	1.06E-09	10	100	339.1	20.4	13.7	3.02	5.97E-10						
WIN1-35	174	3.34E-09	20	100	334.9	33.5	15.4	4.16							
WIN1-36	179	8.14E-10	20	62.5	323.1	44.9	16.7	1.12	5.25E-10						
WIN1-37	184	1.74E-09													
WIN1-38	189	1.94E-09	32	100	347.5	41.2	12.5	3.19	1.05E-09	580	690	335.0	38.7	9.9	5.4
WIN1-39	194	3.61E-09	20	100	344.2	41.6	9.8	10.24							

Tabela 2: Dados direcionais e de intensidade da amostra WIN2. Espécime, idade, erro da idade, massa, NRM, passo mínimo (AF), passo máximo (AF), declinação, inclinação, MAD, DANG, b-slope, erro de b-slope, F, VADM e erro de VADM.

Espécime	Prof. (mm)	Idade (anos)	Erro idade (anos)	massa (g)	NRM (Am ²)	Passo min (mT)	Passo max (mT)	Dec (°)	Inc (°)	MAD (°)	DANG (°)	b_slope	b_sigma	F	VADM (Am ²)	Erro VADM (Am ²)
WIN2-01	3	1941.2	45.6	1.968	4.32E-10	13	55	-13.3	46.0	12.9	5.7	-0.775	0.053	0.24	8.38E+22	1.91E+21
WIN2-02	6	1905.6	37.4	3.544	2.22E-10	8	47.5	-15.3	39.2	8.8	5.3	-0.878	0.058	0.44	8.76E+22	2.09E+21
WIN2-03	11	1828.0	63.1	3.092	8.12E-10	12	50	-36.7	44.6	9.3	1.7	-0.908	0.104	0.20	8.86E+22	3.75E+21
WIN2-04	16	1658.2	115.1	3.456	6.94E-10	20	60	-2.2	67.9	17.3	6.0	-1.363	0.101	0.28	1.05E+23	3.64E+21
WIN2-05	21	1606.1	84.9	3.520	1.17E-09											
WIN2-06	26	1580.1	81.4	3.284	6.81E-10	10	70	0.0	65.7	6.6	0.9	-0.994	0.038	0.51	9.17E+22	1.37E+21
WIN2-07	31	1533.6	65.4	3.666	1.21E-09	20	45	5.7	54.9	9.4	2.9	-0.879	0.107	0.22	8.76E+22	3.86E+21
WIN2-08	36	1483.5	54.9	3.557	7.84E-10	20	50	12.6	58.2	11.6	1.1	-0.641	0.065	0.29	7.90E+22	2.34E+21
WIN2-09	41	1415.3	56.9	3.372	1.25E-09	10	50	6.0	36.6	5.7	0.3	-0.586	0.014	0.32	7.70E+22	5.05E+20
WIN2-10	46	1298.3	61.4	3.433	1.08E-09	10	60	-4.1	39.1	15.4	13.4	-0.600	0.052	0.36	7.75E+22	1.88E+21
WIN2-11	51	1190.6	57.6	3.809	1.33E-09	8	60	-5.2	29.5	8.7	7.2	-0.778	0.061	0.38	8.39E+22	2.20E+21
WIN2-12	56	1102.5	67.9	2.978	8.04E-10	8	60	2.7	35.9	10.6	3.2	-0.759	0.047	0.35	8.33E+22	1.70E+21
WIN2-13	61	1023.6	92.7	3.896	1.57E-09	15	80	3.1	33.2	5.7	3.0	-1.406	0.068	0.30	1.07E+23	2.45E+21
WIN2-14	66	682.6	361.1	3.745	1.07E-08	20	80	9.8	51.7	1.1	0.5	-1.811	0.117	0.21	1.21E+23	4.22E+21
WIN2-15	71	422.9	169.1	3.934	9.58E-09	10	40	0.6	47.9	2.7	1.2	-0.874	0.044	0.31	8.74E+22	1.59E+21
WIN2-16	76	294.4	164.8	3.522	4.03E-09	20	60	-6.3	43.9	2.7	0.4	-1.034	0.059	0.23	9.32E+22	2.13E+21
WIN2-17	81	176.7	207.4	3.601	4.22E-09	15	60	-8.8	42.6	2.9	1.3	-1.247	0.088	0.23	1.01E+23	3.17E+21
WIN2-18	86	115.5	146.2	4.075	6.07E-09	10	40	-6.0	44.3	1.9	0.4	-0.977	0.043	0.31	9.11E+22	1.55E+21
WIN2-19	91	36.2	85.5	4.233	5.42E-09	30	70	-7.0	42.3	5.5	2.0	-0.886	0.049	0.18	8.78E+22	1.77E+21
WIN2-20	95	-26.9	51.5	4.932	1.53E-09	8	38	-2.1	49.1	9.2	4.4	-0.473	0.025	0.30	7.29E+22	9.02E+20
WIN2-21	99	-85.9	36.7	4.046	1.51E-09	10	50	-10.5	50.4	8.3	4.5	-0.612	0.024	0.37	7.80E+22	8.66E+20
WIN2-22	104	-242.1	67.5	3.877	1.28E-09	20	50	3.2	49.9	8.3	2.4	-0.827	0.092	0.24	8.57E+22	3.32E+21
WIN2-23	109	-293.4	66.5	3.594	1.17E-09	24	60	-2.1	48.8	9.3	2.2	-1.164	0.122	0.23	9.79E+22	4.40E+21
WIN2-24	114	-347.5	62.0	3.857	1.94E-09	18	45	-4.9	49.5	5.7	1.9	-1.224	0.167	0.20	1.00E+23	6.02E+21
WIN2-25	119	-391.5	60.5	3.644	1.22E-09	20	50	0.5	50.5	9.1	3.1	-0.893	0.068	0.28	8.81E+22	2.45E+21
WIN2-26	124	-452.8	47.8	3.817	9.69E-10	24	70	5.5	41.0	6.8	2.0	-1.337	0.149	0.22	1.04E+23	5.37E+21
WIN2-27	129	-536.5	45.7	3.836	1.08E-09	10	34	4.4	45.9	4.4	1.0	-0.453	0.020	0.27	7.22E+22	7.21E+20
WIN2-28	134	-630.9	55.2	3.390	9.17E-10	15	60	15.0	50.7	7.4	4.4	-0.840	0.029	0.27	8.62E+22	1.05E+21
WIN2-29	139	-728.1	61.6	4.053	2.18E-09	20	60	7.3	52.8	2.9	1.0	-1.535	0.107	0.25	1.11E+23	3.86E+21
WIN2-30	144	-828.3	66.7	3.751	2.79E-09	20	50	13.1	52.2	3.3	0.5	-1.480	0.118	0.21	1.09E+23	4.26E+21

WIN2-31	149	-940.1	66.5	3.601	3.38E-09	24	60	1.1	52.0	2.8	0.2	-1.280	0.065	0.21	1.02E+23	2.34E+21
WIN2-32	154	-1045.1	78.7	3.960	3.87E-09	10	34	-2.4	52.9	2.6	0.7	-0.870	0.048	0.25	8.73E+22	1.73E+21
WIN2-33	159	-1147.3	95.3	3.491	3.38E-09	10	34	0.9	54.4	3.4	1.1	-0.782	0.017	0.26	8.41E+22	6.13E+20
WIN2-34	164	-1249.2	114.8	4.113	2.02E-09	10	50	4.8	54.1	5.2	0.5	-0.708	0.020	0.40	8.14E+22	7.21E+20
WIN2-35	169	-1344.1	114.4	3.818	1.37E-09	20	40	5.2	52.4	10.0	4.1	-0.898	0.073	0.29	8.83E+22	2.63E+21
WIN2-36	174	-1406.6	653.2	3.627	1.20E-09	10	34	-1.8	51.2	4.7	1.3	-0.744	0.020	0.30	8.27E+22	7.21E+20
WIN2-37	179	-2037.4	136.6	4.235	1.29E-09	10	60	-3.6	45.5	7.9	5.5	-0.592	0.011	0.41	7.72E+22	3.97E+20
WIN2-38	184	-2094.1	96.5	2.940	8.63E-10	20	40	-17.0	46.6	5.0	0.3	-1.078	0.020	0.25	9.48E+22	7.21E+20
WIN2-39	189	-2139.3	74.8	4.175	1.07E-09	30	70	-9.4	46.2	14.1	4.6	-1.069	0.087	0.19	9.44E+22	3.14E+21
WIN2-40	194	-2211.1	67.5	2.208	8.10E-10	10	40	-9.8	56.5	5.6	2.1	-0.655	0.017	0.28	7.95E+22	6.13E+20
WIN2-41	199	-2306.7	127.9	3.706	2.25E-09	24	70	-10.3	40.1	6.1	2.1	-0.979	0.053	0.24	9.12E+22	1.91E+21
WIN2-42	204	-2391.0	219.7	3.783	4.34E-09	10	45	-5.4	43.0	2.7	1.3	-0.857	0.037	0.31	8.68E+22	1.33E+21

Tabela 3: Dados direcionais e de intensidade da amostra WIN3. Espécime, idade, erro da idade, massa, NRM, passo mínimo (AF), passo máximo (AF), declinação, inclinação, MAD, DANG, b-slope, erro de b-slope, F, VADM e erro de VADM.

Espécime	Prof. (mm)	Idade (anos)	Erro idade (anos)	massa (g)	NRM (Am ²)	Passo min (mT)	Passo max (mT)	Dec (°)	Inc (°)	MAD (°)	DANG (°)	b_slope	b_sigma	F	VADM (Am ²)	Erro VADM (Am ²)
WIN3-01	2	1783.8	65.1	1.730	4.37E-10	20	50	-16.1	63.2	13.5	0.9	-0.632	0.048	0.23	7.99E+22	5.70E+21
WIN3-02	7	1636.1	57.3	1.497	5.17E-10	15	90	27.3	51.0	13.0	19.8	-0.764	0.086	0.36	9.55E+22	1.02E+22
WIN3-03	12	1465.3	58.4	2.990	6.11E-10	8	60	-7.6	48.9	6.0	4.8	-0.714	0.038	0.49	8.96E+22	4.51E+21
WIN3-04	17	1249.5	43.3	2.825	7.63E-10	20	45	-0.4	33.0	5.2	0.3	-0.886	0.030	0.21	1.10E+23	3.56E+21
WIN3-05	22	963.9	63.9	2.720	8.99E-10	20	40	17.8	34.0	6.0	1.6	-0.779	0.042	0.21	9.73E+22	4.99E+21
WIN3-06	27	847.3	124.1	2.800	1.02E-09	8	50	8.1	41.8	4.8	3.4	-0.632	0.022	0.42	7.99E+22	2.61E+21
WIN3-07	32	754.5	100.6	4.124	2.20E-09	26	85	7.3	43.0	6.9	1.7	-0.842	0.037	0.26	1.05E+23	4.39E+21
WIN3-08	37	664.3	106.9	3.532	2.55E-09	20	80	11.1	44.3	5.0	1.5	-0.980	0.046	0.24	1.21E+23	5.46E+21
WIN3-09	41	596.4	105.8	3.117	2.51E-09	10	40	1.4	47.8	3.9	1.4	-0.662	0.016	0.37	8.34E+22	1.90E+21
WIN3-10	46	524.1	107.0	3.588	3.05E-09	8	60	0.8	47.4	3.8	1.0	-0.608	0.013	0.44	7.70E+22	1.54E+21
WIN3-11	52	428.6	111.5	4.071	3.00E-09	10	70	1.1	45.7	5.1	5.1	-0.534	0.009	0.48	6.82E+22	1.07E+21
WIN3-12	57	327.9	139.8	3.815	3.75E-09	30	70	-1.5	53.5	11.1	3.5	-1.063	0.066	0.19	1.31E+23	7.84E+21
WIN3-13	62	208.4	230.7	3.610	3.92E-09	20	70	0.2	53.7	6.5	2.4	-0.563	0.017	0.33	7.17E+22	2.02E+21
WIN3-14	67	116.4	1401.2	3.541	2.66E-09	26	60	6.1	49.2	10.3	4.4	-0.628	0.038	0.25	7.94E+22	4.51E+21
WIN3-15	72	-1910.6	103.7	3.556	2.93E-09	10	70	0.9	42.2	3.9	3.6	-0.630	0.022	0.45	7.96E+22	2.61E+21
WIN3-16	76	-2014.0	61.0	4.359	2.65E-09	10	34	-7.6	43.1	3.3	1.0	-0.519	0.007	0.33	6.64E+22	8.31E+20
WIN3-17	81	-2159.3	130.1	3.006	1.17E-09	10	40	-10.4	43.9	7.4	5.1	-0.478	0.016	0.38	6.16E+22	1.90E+21
WIN3-18	86	-2256.2	115.3	3.569	1.09E-09	10	60	-8.9	47.3	3.6	3.0	-0.552	0.012	0.52	7.04E+22	1.43E+21
WIN3-19	91	-2327.2	74.9	3.679	1.03E-09	10	50	-6	44.3	13.0	4.8	-0.471	0.020	0.44	6.07E+22	2.38E+21
WIN3-20	97	-2393.5	74.0	3.622	9.77E-10	10	50	1.6	44.8	5.7	4.0	-0.496	0.013	0.48	6.37E+22	1.54E+21
WIN3-21	101	-2435.4	39.5	3.504	1.06E-09	8	40	5.2	34.5	4.6	1.3	-0.622	0.028	0.51	7.87E+22	3.33E+21
WIN3-22	106	-2491.7	51.4	3.424	9.00E-10	10	60	2.7	45.4	5.9	5.7	-0.557	0.018	0.49	7.10E+22	2.14E+21
WIN3-23	111	-2549.1	62.7	4.146	1.16E-09	10	60	1.8	39.4	5.3	4.6	-0.620	0.020	0.55	7.84E+22	2.38E+21
WIN3-24	116	-2607.2	56.8	3.633	1.05E-09	20	80	-14.4	41.3	6.6	3.8	-0.743	0.040	0.34	9.31E+22	4.75E+21
WIN3-25	122	-2671.8	72.7	4.020	1.11E-09	10	50	-2.2	43.2	5.9	1.9	-0.607	0.023	0.46	7.69E+22	2.73E+21
WIN3-26	127	-2760.2	66.4	3.881	6.44E-10	10	36	-3.8	40.7	5.7	2.3	-0.481	0.031	0.53	6.19E+22	3.68E+21
WIN3-27	131	-2887.5	244.8	3.740	8.15E-10	20	50	-6.7	39.2	5.6	1.2	-0.633	0.023	0.32	8.00E+22	2.73E+21
WIN3-28	137	-3169.9	168.6	3.402	9.95E-10	10	70	-1.5	51.4	7.9	2.7	-0.596	0.018	0.51	7.56E+22	2.14E+21

WIN3-29	142	-3339.5	111.5	4.059	1.48E-09	10	50	-7.7	47.0	2.8	1.7	-0.677	0.008	0.46	8.52E+22	9.50E+20
WIN3-30	147	-3508.5	111.0	3.790	1.45E-09	10	50	-4.5	47.8	3.7	1.5	-0.682	0.022	0.42	8.58E+22	2.61E+21
WIN3-31	152	-3675.0	62.3	3.510	9.30E-10	10	45	-10.3	47.4	3.3	1.0	-0.624	0.023	0.46	7.89E+22	2.73E+21
WIN3-32	157	-3860.5	293.4	3.845	1.04E-09	10	50	-15.1	53.7	4.0	1.3	-0.624	0.013	0.48	7.89E+22	1.54E+21
WIN3-33	162	-4065.4	198.6	3.616	8.93E-10	10	50	-15.3	42.7	5.1	2.5	-0.557	0.011	0.43	7.10E+22	1.31E+21
WIN3-34	167	-4205.7	101.8	3.366	9.04E-10	8	28	-15.6	36.4	3.5	0.2	-0.626	0.090	0.34	7.92E+22	1.07E+22
WIN3-35	172	-4301.8	157.3	3.601	6.45E-10	10	40	1.8	41.4	9.0	3.4	-0.400	0.032	0.38	5.23E+22	3.80E+21
WIN3-36	177	-4326.2	132.9	4.045	6.21E-10	10	50	-18.8	40.7	12.9	15.7	-0.438	0.017	0.50	5.68E+22	2.02E+21

ANEXO 2 – Artigo 1

A ser submetido a *Proceedings of the National Academy of Sciences*

“8,000 years of paleomagnetic record from speleothems of Morocco and Portugal, and the regional extent of the Levantine spike”

Main Manuscript for

8,000 years of paleomagnetic record from speleothems of Morocco and Portugal, and the regional extent of the Levantine spike

Janine A. Carmo¹; Ricardo I.F. Trindade¹; Plinio Jaqueto²; Roger Fu³; Samuel Piascik³, Elisa M. Sánchez-Moreno⁴; Eric Font⁵; Filipe Terra-Nova⁶; Joshua M. Feinberg²; Francisco W. Cruz⁷; Yassine A. Brahim⁸; Luca A. Dimuccio⁹ & Lúcio Cunha⁹

¹Universidade de São Paulo, Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, 05508-090, São Paulo, Brazil

²University of Minnesota, Institute for Rock Magnetism, Minneapolis, MN 55455, USA

³Harvard University, Department of Earth and Planetary Sciences, Cambridge, MA 02138, USA

⁴Universidad de Universidad de Burgos, Departamento de Física, 09001, Burgos, Spain

⁵Universidade de Coimbra, Instituto Dom Luiz, Faculdade de Ciências e Tecnologia, 3030-790, Coimbra, Portugal

⁶Université de Nantes, Laboratoire de Planétologie et Géosciences, F44000, Nantes, France

⁷Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, 05508-080 São Paulo, Brazil

⁸International Water Research Institute, Mohammed VI Polytechnic University, 43150, Benguerir, Morocco

⁹Department of Geography and Tourism, Centre of Studies in Geography and Spatial Planning (CEGOT), FLUC, University of Coimbra, Coimbra, Portugal

Correspondent author: Janine A. Carmo

Email: janine.carmo@iag.usp.br

Author Contributions: **Janine A. Carmo:** *Conceptualization, Methodology, Validation, Formal analysis, Investigation, Writing - Original Draft, Visualization;* **Ricardo I.F. Trindade:** *Conceptualization, Methodology, Validation, Writing - Review & Editing, Supervision, Funding acquisition;* **Plinio Jaqueto:** *Validation, Formal analysis, Investigation, Writing - Original Draft, Visualization;* **Roger Fu:** *Methodology, Validation, Writing - Review & Editing, Funding acquisition;* **Samuel Piascik:** *Formal analysis, Validation, Writing - Review & Editing;* **Elisa M. Sánchez-Moreno:** *Formal analysis, Validation, Writing - Review & Editing;* **Eric Font:** *Validation, Writing - Review & Editing, Supervision;* **Filipe Terra-Nova:** *Methodology, Writing - Review & Editing;* **Joshua M. Feinberg:** *Validation; Writing - Review & Editing;* **Francisco W. Cruz:** *Validation; Writing - Review & Editing;* **Yassine A. Brahim:** *Validation; Writing - Review & Editing;* **Luca A. Dimuccio:** *Validation; Writing - Review & Editing;* **Lúcio Cunha:** *Validation; Writing - Review & Editing*

Competing Interest Statement: The authors declare no competing interests.

Classification: PHYSICAL SCIENCES

Keywords: Geomagnetic field, Paleointensity, Speleothems, Levantine spike

This PDF file includes:

Main Text
Figures 1 to 5

Abstract

The Levantine Iron Age Anomaly (LIAA) comprises unprecedented geomagnetic field intensities recorded in the early first millennium BCE. This anomaly, discovered in archaeological artifacts from the Levant region, has attracted significant attention due to its unique features and its implications for our understanding of the Earth's magnetic field. The LIAA is marked by a remarkable increase in geomagnetic field intensity, with virtual axial dipole moments (VADM) that are nearly double the current geomagnetic field intensity. This anomalous regional field seems to extend beyond the Levant region, including the Canary Islands and the Iberian Peninsula, but the spatial extent and potential westward movement of the LIAA are still debated. Here we provide a continuous 8,000 yrs paleomagnetic and paleointensity record of speleothems from the Wintimdouine cave in Morocco and the Soprador do Carvalho cave in Portugal, spanning the LIAA time interval.

Significance Statement

In ancient times, in the Levant region, the Earth's magnetic field reached extreme intensities, being twice as strong as today. This anomalous field was originally discovered by researchers from the study of archaeological artefacts and is now known to extend beyond the Levant area, including the Canary Islands and the Iberian Peninsula, but the areal extent of the anomaly is still contentious. The magnetic study of speleothems from Morocco and Portugal reported here provides strong evidence that the geographic area of this anomaly is limited at the time it was active in the Levant, suggesting the involvement of alternative mechanisms in its generation at the Earth's internal magnetic dynamo.

Main Text

Introduction

The Levantine Iron Age Anomaly (LIAA) encompasses the most extreme geomagnetic field intensities recorded in the past millennia. Since its discovery by Ben-Yosef et al. (1) and Shaar et al. (2) in archaeological artifacts from the Levant region, it has attracted significant attention due to its unique characteristics and implications for our understanding of the functioning of the Earth's magnetic field (3). The LIAA is marked by an extraordinary increase in the intensity of the geomagnetic field during the early first millennium BCE, corresponding to virtual axial dipole moments (VADM) exceeding 140 ZAm^2 , i.e., nearly double the intensity of the current geomagnetic field (e.g., 3, 4). More recently, two to six intensity spikes have been proposed for the LIAA, with virtual axial dipole moments (VADM) greater than 155 ZAm^2 , occurring between the 11th and 8th centuries BCE (3–5). Furthermore, the LIAA was accompanied by a substantial deviation of approximately 20° in the direction of the Geocentric Axial Dipole (6). The extraordinary behavior exhibited by the Levantine spikes poses a significant challenge for current

numerical models of the geodynamo (7, 8). The rates of intensity variation during the LIAA range from 0.75 to 4 $\mu\text{T}/\text{yr}$, being considerably higher than the present-day rate of approximately 0.12 $\mu\text{T}/\text{yr}$ (8–10). In addition, the limited longitudinal extent of the anomaly is also at odds with the models, even though the records from the east and west of the Levant region are still scarce (e.g. 6, 8). These discrepancies highlight the unique nature of the LIAA and suggest that alternative mechanisms may be responsible for this geomagnetic anomaly (3, 4, 9, 11).

To investigate the spatial extent of the LIAA, researchers have explored paleomagnetic data from regions beyond the Levant (5). Studies on the Canary Islands, located approximately 60 degrees west of the Levant, have revealed high paleointensities of the geomagnetic field, suggesting a potential coeval occurrence with the LIAA (12, 13). However, the exact timing of the Canary Islands' peak intensity remains uncertain and may differ by up to 500 years from the Levant region (12). This raises questions about the spatial extent of the LIAA and the possibility of a westward movement. Similarly, investigations in the Iberian Peninsula suggest a westward movement of the LIAA at a rate of 15–30° per 1000 years, accompanied by a decrease in field strength (14). However, a recent study by Molina-Cardín et al. (15) using archaeomagnetic data present a different perspective, observing high intensities around 600 BCE in Iberia, associated with eastern declinations. These findings complicate our understanding of the LIAA's spatial distribution and warrant further investigation.

Here we present a comprehensive paleomagnetic and paleointensity study of three speleothems covering the last 8,000 years, including the LIAA period, from two caves: the Wintimdouine cave, in Morocco, and the Soprador do Carvalho cave, in Portugal. Despite their low magnetic intensity, speleothems can provide continuous and robust information about the paleomagnetic field (e.g., 16–19). The obtained results are here discussed together with available data from marine sediments, volcanic rocks, and archaeological materials from the Levant region to enhance our knowledge of the LIAA. Our results are further compared to recent geomagnetic field models, and the mechanisms for the origin of the LIAA are discussed.

Sampling and age models

In Morocco, three stalagmites were collected from the Wintimdouine cave (30°68'N, 09°34'W), located in the Western High Atlas Mountains (Figure 1). The stalagmites WIN1, WIN2, and WIN3 have lengths of 205 mm, 210 mm, and 190 mm, respectively (SI Appendix, Figure S1). Their mineralogy is dominated by calcite (20), with some dark intervals indicating higher concentrations of detrital material (clay minerals, oxides, and hydroxides). Age models based on U-Th dating were obtained for the three speleothems, comprising 6 (WIN1), 21 (WIN2) and 34 (WIN3) data points (SI Appendix, Figure S1). Higher detrital content in WIN1 precluded a better age model for this speleothem, and is used here mostly for magnetic mineralogy studies and comparison between paleomagnetic protocols. Age models for WIN2 (1941 CE to 2391 BCE) and WIN3 (1783 CE to 4326 BCE) indicate an average growth rate of approximately 40 $\mu\text{m}/\text{year}$ for both stalagmites. Depositional hiatuses were found in the WIN2 sample between ~2037 BCE and ~1406 BCE, and in the WIN3 sample between ~1911 BCE and ~116 CE (SI Appendix, Figure S1). Each speleothem was cut into 5 mm thick specimens (z-axis), resulting in a total of 39, 41, and 36 specimens for WIN1, WIN2, and WIN3, respectively. Due to the absence of azimuthal orientation data during collection, different strategies were employed for reorienting the samples following Trindade et al. (18) and Jaqueto et al. (19). WIN2 samples were rotated to the average declination of the International Geomagnetic Reference Field (IGRF) model for its youngest specimen (dated to 1941 CE), whereas for WIN3 the reference used was the Pfm9k.2 model (21).

In Portugal, one stalagmite, named SP, was collected from the Soprador do Carvalho cave (39°59'N, 08°22'W) (Figure 1), which has been previously studied by Sánchez-Moreno et al. (22). The SP stalagmite has a length of approximately 270 mm and exhibits a dark color indicative of high proportions of detrital material (SI Appendix, Figure S1). Due to these characteristics, the age

model of this speleothem was obtained by combining radiometric dating (U-Th and ^{14}C) with the comparison of its paleomagnetic record with paleosecular variation curves (22, SI Appendix, Fig. S1). Following this age model, the SP stalagmite covers continuously the interval between 6307 BCE and 1443 CE exhibiting an average growth rate of $30\ \mu\text{m}/\text{yr}$. The speleothem was sliced into 0.6 cm thick specimens (z-axis), resulting in a total of 45 specimens. The sample was oriented in-situ with a magnetic compass.

Magnetic mineralogy and magnetic vector stability

The magnetic mineralogy of samples from the two caves was investigated through isothermal remanent magnetization acquisition curves (IRM) (SI Appendix, Figure S2). All speleothems typically show low coercivity distributions with median values of 35-56 mT for Wintindouine and 25-34 mT for Soprador do Carvalho, as well as high coercivity distributions with median values of 450-700 mT for Wintindouine and 250-2000 mT for Soprador do Carvalho. Yet, the relative contribution of these two populations to the total remanence is remarkably different in the Moroccan and Portuguese speleothems (Figure 2). In Soprador do Carvalho 70-90% of the original remanence is recorded in the low-coercivity population; therefore, the interpretation of their paleomagnetic and paleointensity records from alternating field (AF) demagnetizations is straightforward. In contrast, the contribution of high-coercivity minerals in the Wintindouine cave's speleothems may reach up to 54% of the initial remanence, which may complicate their interpretation. To test the reliability of the geomagnetic field recorded in the Wintindouine speleothems, we proceeded with additional magnetic experiments, which included low-temperature experiments, quantum diamond magnetic (QDM) microscopy and the comparison between AF and thermal demagnetization in WIN1 samples.

Room-temperature saturation remanent magnetization (RTSIRM) curves for Wintindouine speleothems show almost complete suppression of the Verwey transition ($\sim 120\ \text{K}$) (SI Appendix, Figure S3), indicating the presence of partially oxidized magnetite particles (23). Field-cooled and zero-field cooled (FC-ZFC) experiments indicate the presence of nano-hematite in the WIN2 and WIN3 samples, as evidenced by their convergence at 230-240 K, just below the Morin transition, at the temperature of 260 K (SI Appendix, Figure S3). They also reveal the presence of goethite, characterized by the separation between the field-cooling and zero-field-cooling curves (SI Appendix, Figure S3).

Quantum diamond microscopy (24) was then applied to a set of four specimens (WIN2-05, 14, 31, WIN1-21) to investigate the spatial distribution of the different magnetic phases, their stability, and relative proportion. Typically, these specimens are representative of the range of initial remanence values, from the weakest (WIN2-05, $\text{NRM} = 1.17 \times 10^{-9}\ \text{Am}^2$) to the strongest (WIN2-14, $\text{NRM} = 1.07 \times 10^{-8}\ \text{Am}^2$) (SI Appendix, Figure S4). To separate the magnetic contributions of high and low coercivity populations, we applied pulse fields of 2.7T and 0.3T, respectively in the +Y and -Y directions of the samples, providing the alignment of high coercivity grains (hematite, goethite) with +Y and low coercivity grains (partially oxidized magnetite) with -Y. QDM maps obtained after pulse field applications are shown in Figure 3 (and in SI Appendix, Figure S5). In all maps, we identified two directional clusters, corresponding to high-coercivity and low-coercivity populations. Notably, based on the estimated directions, we can infer that magnetite grains are more abundant than hematite grains throughout the samples (SI Appendix, Fig. S6). When comparing the less stable specimen WIN2-05 with the more stable specimen WIN2-14 (Figure 3), we observe that stability is strongly correlated with the amount of magnetic grains present in the layers, rather than variations in the grain sizes or compositions of magnetic minerals within the stalagmite (SI Appendix, Table S1).

Finally, we used the WIN1 sample to compare the magnetization components provided by low and high-coercivity populations. WIN1 samples were first submitted to a detailed stepwise alternating field (AF) demagnetization. The magnetic vector during the AF treatment remained

stable and well-defined within the range of 20 to 100 mT (Figure 2a). Approximately 50% of the magnetic remanence persisted after AF demagnetization at 100 mT due to the presence of the high coercivity minerals. Thermal demagnetization was then applied to 19 specimens with initial magnetic moments between 2.85×10^{-10} and 7.06×10^{-9} Am² (SI Appendix, Table S2). Thermal demagnetization curves are characterized by a gradual decrease in magnetization intensity after the 200 °C demagnetization step and an abrupt drop after 660 °C, with a complete remanence loss at 680 °C indicating that the main carrier of the high coercivity component is hematite (Figure 2a). Principal component analysis was performed on 38 out of 37 samples of WIN1. Maximum angular deviation (MAD) for the AF demagnetized component ranges from 2.4° to 20.4° (deviation of the angle, DANG, of 0.9 to 10.8). Thermal demagnetization provides MAD values between 4.2° and 19.2° (DANG of 0.9 to 5.4). Mean directions obtained from AF and thermal demagnetizations share a common mean direction according to the Watson V statistical test (25), with a V value of 3.9, which is smaller than the critical value of 6.5, demonstrating the robustness of remanence directions obtained for the Wintindouine cave samples (Figure 2a).

Paleomagnetic directions and paleointensity

After the stability tests performed on WIN1, we submitted WIN2 and WIN3 specimens to stepwise alternating field demagnetization (Figure 2). As the low coercivity minerals progressively demagnetize, the characteristic magnetic vector is defined between 15 and 60 mT for both speleothems, with the intensity of the magnetic signal decaying to about 30% to 55% around 40 mT. We used the MAD and DANG to verify the consistency of the characteristic component throughout the samples (26). DANG values lower than MAD values indicate that the characteristic magnetic component points to the origin (27). MAD values for the WIN2 sample are 6.9° on average and the mean DANG is 2.6° (SI Appendix, Figure S6). For WIN3, the mean MAD and DANG values are 6.4° and 3.4°, respectively. We excluded from the paleomagnetic and paleointensity analyses all samples whose DANG values are higher than the MAD, as well as the samples with MAD values greater than 15° (SI Appendix, Fig. 6S). Based on these criteria, four records from WIN2 and WIN3 were excluded (SI Appendix, Tables S3, S4 and S5). As for the SP stalagmite, the DANG values are also systematically lower than the MAD, demonstrating the robustness of the paleomagnetic record in this sample (22). No record of direction from the SP specimens was excluded based on these criteria (SI Appendix, Tables S3, S4 and S5).

Directional results were plotted as time series in Figure 4 along with three recent models for the region which cover the past 7,000 years: HFM.OLA.1 (28), ArchKalmag14K.r (29) and Pfm9k.2 (21). Also included in the comparison are archeomagnetic data from the Mediterranean region (latitude: 20-45°N, longitude: 10°W-70°E), volcanic data from the Canary Islands (12, 13), and marine sedimentary records from the Levant, Taranto Gulf, and Alboran regions (14). The three speleothems (WIN2, WIN3 and SP) provide overlapping, complementary records of the variation of the geomagnetic field with time (Figure 4a). Paleomagnetic directions from the three stalagmites show a good agreement both between the two Moroccan records and the Portuguese record. The models agree with the data within error and follow the general trend of the available experimental results from northwestern Africa and western Europe, including the Alborán magnetic record that is situated in between the two caves. Magnetic declination (Figure 4b) is relatively stable around 0° at the beginning of the record, then shows two rapid variations at 1000 BCE to 21° and at 950 CE to 18°. Magnetic inclination (Figure 4c) shows higher variability with prominent excursions to lower values at 4650 BCE and 1350 CE.

Relative paleointensity estimates were obtained within the same AF field range used to calculate the magnetic directions (Figure 2b). Samples with NRM fractions below 20% and samples with curved Arai plots were excluded from our analysis (SI Appendix, Tables S3, S4 and S5). The record was then calibrated into absolute estimates using the first 1500 years of the Pfm9k.2 model (21) as a reference. The model and data exhibited similar distribution patterns around the mean (SI Appendix, Figure S8), therefore validating the proposed calibration. The calibrated field

intensity recorded by the speleothems is in general agreement with the experimental data reported for western Europe but differs significantly from the rest of the dataset from eastern Europe and the near East that record the LIAA (Figure 4d). Our data records a younger peak at ~700-1000 CE, which is reproduced in all three models and attains VADM values of ~120 ZAm². But the maximum VADM obtained from our data within the Levantine period (11th to 8th centuries BCE) is 111 ZAm², which is much weaker than the 155 ZAm² conservative limit defined by Shaar et al. (3) for the Levantine spikes.

Discussion and Conclusions

Extremely high field intensities, exceeding 140 ZAm², are rarely observed over the past tens of thousands of years, as shown by the records from the GEOMAGIA50 v3.4 and PINT v.8.1.0 databases (30, 31). The Levantine period is an exception, with VADM values surpassing 155 ZAm² and variations exceeding 0.5 μ T/yr in the near East, between 1050 and 600 BCE (3). This anomalous behavior is not confined to the Levant alone, and unusually high intensities have been recorded in other regions during a loosely similar timeframe, including occurrences in: Caucasus (900 \pm 100 and 400 \pm 50 BCE, 5), China (1300 \pm 300 BCE, 32), Germany (600 \pm 100 BCE, 33), Spain (600 \pm 200 BCE, 11), Canary Islands (590 \pm 190 BCE, 13); 1058 \pm 400 BCE, 12), Azores (593 \pm 236 BCE, 34), Hawaii (890 \pm 60 BCE, 35), and Texas (893 \pm 135 BCE, 36). Many of these data are instantaneous spot recordings from rocks or archeological artifacts with significant uncertainties in age, precluding an exact correlation with the Levantine anomaly. Others are well calibrated time series that unambiguously show anomalously strong geomagnetic field intensity correlated with the LIAA. Nonetheless, the prevalence of all these occurrences in the first millennia BCE implies that the magnetic field structure during the LIAA might have been more complex than that of today or from that prevailing during most of the Holocene (11, 28, 37).

Here we provide a continuous record of geomagnetic field behavior spanning the last 8,000 years for western Europe and northwestern Africa. Our combined record of Wintimdouine and Soprador do Carvalho caves indicate that the local geomagnetic field did not reach high values as high or as variable as those recorded in the Levant during the anomaly, therefore providing a spatial limit for the LIAA.

Some authors have linked the Levantine anomaly to the intensification of normal flux patches in the core-mantle boundary just below the near East sites (7, 11, 21). To assess the evolution of normal (NFPs) and reverse flux patches (RFPs) at the core-mantle boundary throughout the LIAA, we identified these features in models HFM.OL.A1, ArchKalmag14K.r and Pfm9k.2 (Figure 5). In all models, the radial field shows several patches between 1200 and 800 BCE, but these features are significantly different between model HFM.OL.A1 and the other two. In model HFM.OL.A1, two stationary NFPs located below northwestern Russia and western Europe intensify and expand since 1200 BCE, and eventually merge at ~900 BCE. In the other two models, the main NFP is also stationary, but it is located over northeast Africa. It expands and intensifies through time, merging with another NFP located in central Asia (Pfm9k.2) or northwest Russia (ArchKalmag14K.r) and then decaying at ~800 BCE. Interestingly, model ArchKalmag14K.r shows a prominent RFP, initially located over Greenland which migrates to the southeast, reaching the United Kingdom by ~1000 BCE. This feature seems to be equivalent to a reverse field lobe in the Pfm9k.2 model, which reaches the two studied caves by ~1100 BCE.

The intensity spikes of the Levantine anomaly correspond to extreme field values and very fast variations of the Earth's magnetic field at the surface (3). These variations reflect the dynamics of the field generated deep within the Earth's core and may help constrain fundamental geodynamo processes (e.g., 8, 9). At the core surface, two dynamic processes - advection by the flow of the conducting fluid at the outer core and diffusion - can independently or collectively induce changes in the observed magnetic field (38). Considering the relevant timescales, in Earth-like conditions advection is likely the more rapid process compared to diffusion (39). Taking only advective mechanisms, an upper limit may be placed on the rate of change of the geomagnetic field at

approximately 0.6 $\mu\text{T}/\text{yr}$ considering a stable layer at the core's top with horizontal flow, or 1.2 $\mu\text{T}/\text{yr}$ for an arbitrary flow structure (9). This mechanism is therefore compatible with the conservative rates of 0.5 $\mu\text{T}/\text{yr}$ recently estimated by Shaar et al. (3) for the Levantine spikes, but these processes do not explain the much higher rates provided by reproducible experimental data previously reported by Shaar et al. (5, 6, 10), which would likely involve stretching and diffusion to account for the extreme rates.

Materials and Methods

Age models

U-Th dating of WIN samples was carried out at the Institute of Global Environmental Change at Xi'an Jiaotong University (China) using a Neptune Plus Multi-Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, following the methodology described in Cheng et al. (40) and chemical procedures described in Edwards et al. (41). The age models and corresponding 95% confidence limits were determined using the software StalAge (42). Due to the substantial amount of detrital material and the challenges in dating the SP sample, the age model was constructed combining the U-Th and ^{14}C ages and by comparing the paleomagnetic directions with the SHA.DIF.14k model (43). This was achieved using the `archaeo_dating` Matlab tool (22, 44).

Rock magnetism

Isothermal remanent magnetization (IRM) curves were performed on bulk samples by applying pulsed magnetic fields with increasing intensities up to 1T (IRM@1T, for WIN specimens) and up to 2.5T (IRM@2.5T, for SP specimens), using a core pulse magnetizer. Acquisition curves were analyzed using the MaxUnmix software (45). Additionally, a back-step of 0.3T (-IRM@0.3T) was also obtained for the calculation of the S-ratio (-IRM@0.3T/IRM@1T for WIN specimens and -IRM@0.3T/IRM@2.5T for SP specimens). Room-temperature saturation isothermal remanent magnetization (RTSIRM) and field cooling–zero-field cooling (FC-ZFC) experiments on WIN samples were conducted on magnetic extracts using a Quantum Designs Magnetic Properties Measurement System (MPMS-5S) at the Institute for Rock Magnetism, University of Minnesota.

QDM magnetic maps

Magnetic maps were recorded using a Quantum Diamond Microscope (QDM) at the Harvard Paleomagnetism Laboratory. The field of view of each image is $1410 \mu\text{m} \times 2256 \mu\text{m}$, with a pixel size of $2.35 \mu\text{m}$ and a sensor-sample distance of approximately $2 \mu\text{m}$. Maps were taken in a 0.9 mT reversing bias field, which was cancelled during the measurement sequence to an effective bias field of $<700 \text{ nT}$. After applying a global fluorescence factor of 0.25, the magnetic maps were initially processed using the QDMLab Matlab toolbox (46) to obtain the vertical component of the magnetic field. Subsequently, the Micromag-Euler-Dipole software of Souza Junior et al. (47) was used to determine the position and the full-vector magnetization of individual magnetic particles. To ensure the reliability of the data, a filtering criterion was applied based on the dipolarity parameter (24). Specifically, we retained only dipole sources with a dipolarity parameter greater than 0.85, meaning that at least 85% of the root mean square magnetic field could be explained by the best-fit dipole model.

Paleomagnetism and paleointensity

For WIN samples, magnetic remanence measurements were performed at the Laboratório de Paleomagnetismo of Universidade de São Paulo (USPmag), using a RAPID system (2G Enterprises) SQUID magnetometer with a coupled alternating field (AF) demagnetizer, housed in a shielded room with a noise field of less than 200 nT. Specimens were submitted to stepwise alternating fields (AF) up to 100 mT along 47 steps. After AF treatment, 19 specimens from WIN1

(intercalated samples) underwent a detailed thermal demagnetization protocol consisting of 33 steps up to 700 °C with an ASC TD48-DC oven, to reveal the characteristic direction of high coercivity magnetic minerals. For SP samples, the magnetic remanence measurements were performed at the Paleomagnetism Laboratory of the University of Burgos (Spain), using a single-sample system (2G Enterprises) SQUID magnetometer with a coupled alternating field (AF) demagnetizer, housed in magnetic cage. The characteristic directions for all collections were calculated based on principal component analysis (48) using the Remasoft 3.0 software (49). Relative paleointensity (RPI) was estimated following the pseudo-Thellier method (50). Samples were submitted to a direct field of 0.05 mT along the same steps used in the AF demagnetization. Paleointensity estimates were obtained with the Paleointensity.org software (51). This record was calibrated into absolute estimates using the Pfm9k.2 model (21) as a reference. For that, we selected the first 1500 years of the record as a fixed interval and compared it with the data from each speleothem within the same time range. A scaling factor was then calculated by dividing the differences between the maximum and minimum values of the reference model and the maximum and minimum values of RPI estimates. The data were then normalized by the minimum value and multiplied by the scaling factor. The same correction was applied to the remaining dataset.

Acknowledgments

This work was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Finance Code 001. JMF and PJ acknowledge financial support from NSF-EAR 2044535. E.F. acknowledge support from FCT (SAMEPA, ref. PTDC/CTA-GEO/0125/2021 and UIDB/50019/2020). R.R.F. was supported by NSF Atmospheric and Geospace Sciences Division grant 2202772. E.S.M. acknowledge support from the Spanish Ministry of Science, Innovation and Universities (ref. PID2019-105796GB-100).

References

1. E. Ben-Yosef, *et al.*, Geomagnetic intensity spike recorded in high resolution slag deposit in Southern Jordan. *Earth Planet. Sci. Lett.* **287**, 529–539 (2009).
2. R. Shaar, *et al.*, Geomagnetic field intensity: How high can it get? How fast can it change? Constraints from Iron Age copper slag. *Earth Planet. Sci. Lett.* **301**, 297–306 (2011).
3. R. Shaar, *et al.*, Archaeomagnetism in the Levant and Mesopotamia Reveals the Largest Changes in the Geomagnetic Field. *J. Geophys. Res. Earth* **127** (2022).
4. P. W. Livermore, Y. Gallet, A. Fournier, Archeomagnetic intensity variations during the era of geomagnetic spikes in the Levant. *Phys. Earth Planet. Inter.* **312** (2021).
5. R. Shaar, L. Tauxe, A. Goguitchaichvili, M. Devidze, V. Licheli, Further evidence of the Levantine Iron Age geomagnetic anomaly from Georgian pottery. *Geophys. Res. Lett.* **44**, 2229–2236 (2017).
6. R. Shaar, *et al.*, The First Catalog of Archaeomagnetic Directions From Israel With 4,000 Years of Geomagnetic Secular Variations. *Front. Earth Sci.* **6** (2018).
7. C. J. Davies, C. G. Constable, Searching for geomagnetic spikes in numerical dynamo simulations. *Earth Planet. Sci. Lett.* **504**, 72–83 (2018).
8. C. Davies, C. Constable, Geomagnetic spikes on the core-mantle boundary. *Nat. Commun.* **8** (2017).
9. P. W. Livermore, A. Fournier, Y. Gallet, Core-flow constraints on extreme archeomagnetic

- intensity changes. *Earth Planet. Sci. Lett.* **387**, 145–156 (2014).
10. R. Shaar, *et al.*, Large geomagnetic field anomalies revealed in Bronze to Iron Age archeomagnetic data from Tel Megiddo and Tel Hazor, Israel. *Earth Planet. Sci. Lett.* **442**, 173–185 (2016).
 11. M. L. Osete, *et al.*, Two archaeomagnetic intensity maxima and rapid directional variation rates during the Early Iron Age observed at Iberian coordinates. Implications on the evolution of the Levantine Iron Age Anomaly. *Earth Planet. Sci. Lett.* **533** (2020).
 12. L. V de Groot, *et al.*, High paleointensities for the Canary Islands constrain the Levant geomagnetic high. *Earth Planet. Sci. Lett.* **419**, 154–167 (2015).
 13. C. Kissel, *et al.*, Holocene geomagnetic field intensity variations: Contribution from the low latitude Canary Islands site. *Earth Planet. Sci. Lett.* **430**, 178–190 (2015).
 14. A. Beguin, A. Filippidi, G. J. de Lange, L. V de Groot, The evolution of the Levantine Iron Age geomagnetic Anomaly captured in Mediterranean sediments. *Earth Planet. Sci. Lett.* **511**, 55–66 (2019).
 15. A. Molina-Cardín, *et al.*, Updated Iberian Archeomagnetic Catalogue: New Full Vector Paleosecular Variation Curve for the Last Three Millennia. *Geochemistry, Geophys. Geosystems* **19**, 3637–3656 (2018).
 16. M.-L. Osete, *et al.*, The Blake geomagnetic excursion recorded in a radiometrically dated speleothem. *Earth Planet. Sci. Lett.* **353–354**, 173–181 (2012).
 17. I. Lascu, J. M. Feinberg, J. A. Dorale, H. Cheng, R. L. Edwards, Age of the Laschamp excursion determined by U-Th dating of a speleothem geomagnetic record from North America. *Geology* **44**, 139–142 (2016).
 18. R. I. F. Trindade, *et al.*, Speleothem record of geomagnetic South Atlantic Anomaly recurrence. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **115**, 13198–13203 (2018).
 19. P. Jaqueto, *et al.*, Stalagmite paleomagnetic record of a quiet mid-to-late Holocene field activity in central South America. *Nat. Commun.* **13** (2022).
 20. L. Sha, *et al.*, How Far North Did the African Monsoon Fringe Expand During the African Humid Period? Insights From Southwest Moroccan Speleothems. *Geophys. Res. Lett.* **46**, 14093–14102 (2019).
 21. A. Nilsson, N. Suttie, J. S. Stoner, R. Muscheler, Recurrent ancient geomagnetic field anomalies shed light on future evolution of the South Atlantic Anomaly. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **119** (2022).
 22. E. M. Sánchez-Moreno, *et al.*, Paleomagnetic techniques can date speleothems with high concentrations of detrital material. *Sci. Rep.* **12**, 17936 (2022).
 23. K. Ge, W. Williams, Q. Liu, Y. Yu, Effects of the core-shell structure on the magnetic properties of partially oxidized magnetite grains: Experimental and micromagnetic investigations. *Geochemistry, Geophys. Geosystems* **15**, 2021–2038 (2014).
 24. R. R. Fu, E. A. Lima, M. W. R. Volk, R. Trubko, *High-Sensitivity Moment Magnetometry*

With the Quantum Diamond Microscope (2020).

25. L. Tauxe, S. K. Banerjee, R. F. Butler, R. Van der Voo, *Essentials of Paleomagnetism: Fifth Web Edition* (2010).
26. L. Tauxe, H. Staudigel, Strength of the geomagnetic field in the Cretaceous Normal Superchron: New data from submarine basaltic glass of the Troodos Ophiolite. *Geochemistry, Geophys. Geosystems* **5** (2004).
27. D. Heslop, A. P. Roberts, Analyzing paleomagnetic data: To anchor or not to anchor? *J. Geophys. Res. Solid Earth* **121**, 7742–7753 (2016).
28. C. Constable, M. Korte, S. Panovska, Persistent high paleosecular variation activity in southern hemisphere for at least 10 000 years. *Earth Planet. Sci. Lett.* **453**, 78–86 (2016).
29. M. Schanner, M. Korte, M. Holschneider, ArchKalmag14k: A Kalman-Filter Based Global Geomagnetic Model for the Holocene. *J. Geophys. Res. Earth* **127** (2022).
30. M. C. Brown, *et al.*, GEOMAGIA50.v3: 1. general structure and modifications to the archeological and volcanic database. *Earth, Planets Sp.* **67** (2015).
31. R. K. Bono, *et al.*, The PINT database: a definitive compilation of absolute palaeomagnetic intensity determinations since 4 billion years ago. *Geophys. J. Int.* **229**, 522–545 (2022).
32. S. Cai, *et al.*, Archaeointensity results spanning the past 6 kiloyears from eastern China and implications for extreme behaviors of the geomagnetic field. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **114**, 39–44 (2017).
33. G. Herve, *et al.*, Fast geomagnetic field intensity variations between 1400 and 400 BCE: New archaeointensity data from Germany. *Phys. Earth Planet. Inter.* **270**, 143–156 (2017).
34. A. Di Chiara, L. Tauxe, F. Speranza, Paleointensity determination from Sao Miguel (Azores Archipelago) over the last 3 ka. *Phys. Earth Planet. Inter.* **234**, 1–13 (2014).
35. N. Pressling, C. Laj, C. Kissel, D. Champion, D. Gubbins, Palaeomagnetic intensities from C-14-dated lava flows on the Big Island, Hawaii: 0-21 kyr. *Earth Planet. Sci. Lett.* **247**, 26–40 (2006).
36. M. D. Bourne, *et al.*, High-intensity geomagnetic field “spike” observed at ca. 3000 cal BP in Texas, USA. *Earth Planet. Sci. Lett.* **442**, 80–92 (2016).
37. M. Rivero-Montero, *et al.*, Geomagnetic field intensity changes in the Central Mediterranean between 1500 BCE and 150 CE: Implications for the Levantine Iron Age Anomaly evolution. *Earth Planet. Sci. Lett.* **557** (2021).
38. C. C. Finlay, *et al.*, International Geomagnetic Reference Field: the eleventh generation. *Geophys. J. Int.* **183**, 1216–1230 (2010).
39. U. R. Christensen, J. Aubert, G. Hulot, Conditions for Earth-like geodynamo models. *Earth Planet. Sci. Lett.* **296**, 487–496 (2010).
40. H. Cheng, *et al.*, Improvements in Th-230 dating, Th-230 and U-234 half-life values, and U-Th isotopic measurements by multi-collector inductively coupled plasma mass

- spectrometry. *Earth Planet. Sci. Lett.* **371**, 82–91 (2013).
41. R. Lawrence Edwards, J. H. Chen, G. J. Wasserburg, ^{238}U ^{234}U ^{230}Th ^{232}Th systematics and the precise measurement of time over the past 500,000 years. *Earth Planet. Sci. Lett.* **81**, 175–192 (1987).
 42. D. Scholz, D. L. Hoffmann, StalAge - An algorithm designed for construction of speleothem age models. *Quat. Geochronol.* **6**, 369–382 (2011).
 43. F. J. Pavon-Carrasco, M. L. Osete, J. M. Torta, A. De Santis, A geomagnetic field model for the Holocene based on archaeomagnetic and lava flow data. *Earth Planet. Sci. Lett.* **388**, 98–109 (2014).
 44. F. J. Pavon-Carrasco, J. Rodriguez-Gonzalez, M. L. Osete, J. M. Torta, A Matlab tool for archaeomagnetic dating. *J. Archaeol. Sci.* **38**, 408–419 (2011).
 45. D. P. Maxbauer, J. M. Feinberg, D. L. Fox, MAX UnMix: A web application for unmixing magnetic coercivity distributions. *Comput. Geosci.* **95**, 140–145 (2016).
 46. M. W. R. Volk, *et al.*, QDMlab: A MATLAB toolbox for analyzing quantum diamond microscope (QDM) magnetic field maps. *Comput. Geosci.* **167** (2022).
 47. G. F. Souza-Junior, L. Uieda, R. I. F. Trindade, J. Carmo, R. Fu, Full vector inversion of magnetic microscopy images using Euler deconvolution as a priori information. *EarthArXiv* (2023) <https://doi.org/10.31223/X5QD5Z>.
 48. JI. Kirschvink, The least-squares line and plane and the analysis of palaeomagnetic data. *Geophys. J. Int.* **62**, 699–718 (1980).
 49. M. Chadima, F. Hrouda, Remasoft 3.0 – a user-friendly paleomagnetic data browser and analyzer. *Trav. Géophysiques* **XXVII**, 20–21 (2006).
 50. L. Tauxe, T. Pick, Y. S. Kok, Relative paleointensity in sediments: A Pseudo-Thellier Approach. *Geophys. Res. Lett.* **22**, 2885–2888 (1995).
 51. A. Beguin, G. A. Paterson, A. J. Biggin, L. V de Groot, Paleointensity.org: An Online, Open Source, Application for the Interpretation of Paleointensity Data. *Geochemistry Geophys. Geosystems* **21** (2020).

Figures and Tables

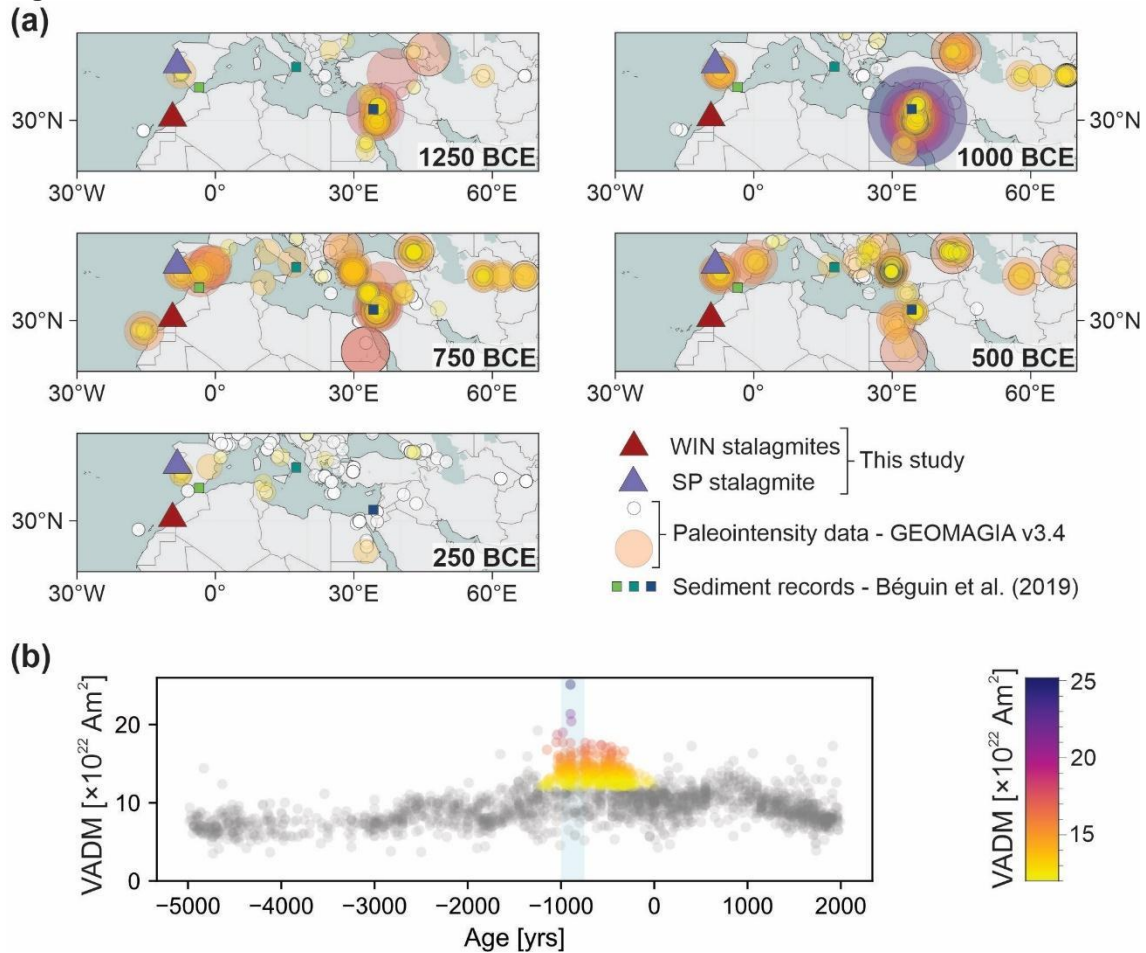


Figure 1. Paleomagnetic and archaeomagnetic sites around the Mediterranean Sea. (a) Location of Wintimdouine Cave (red triangle), Soprador do Carvalho Cave (purple triangle), and marine sediment cores (colored squares). The circles represent volcanic and archaeomagnetic records, with emphasis on the Levantine Spike (circle size is proportional to the virtual axial dipole moment, VADM). (b) Evolution of VADM over the past 7000 years (circles colored indicate VADM above 120 ZAm^2). The data was compiled from GEOMAGIA50 v3.4 (30).

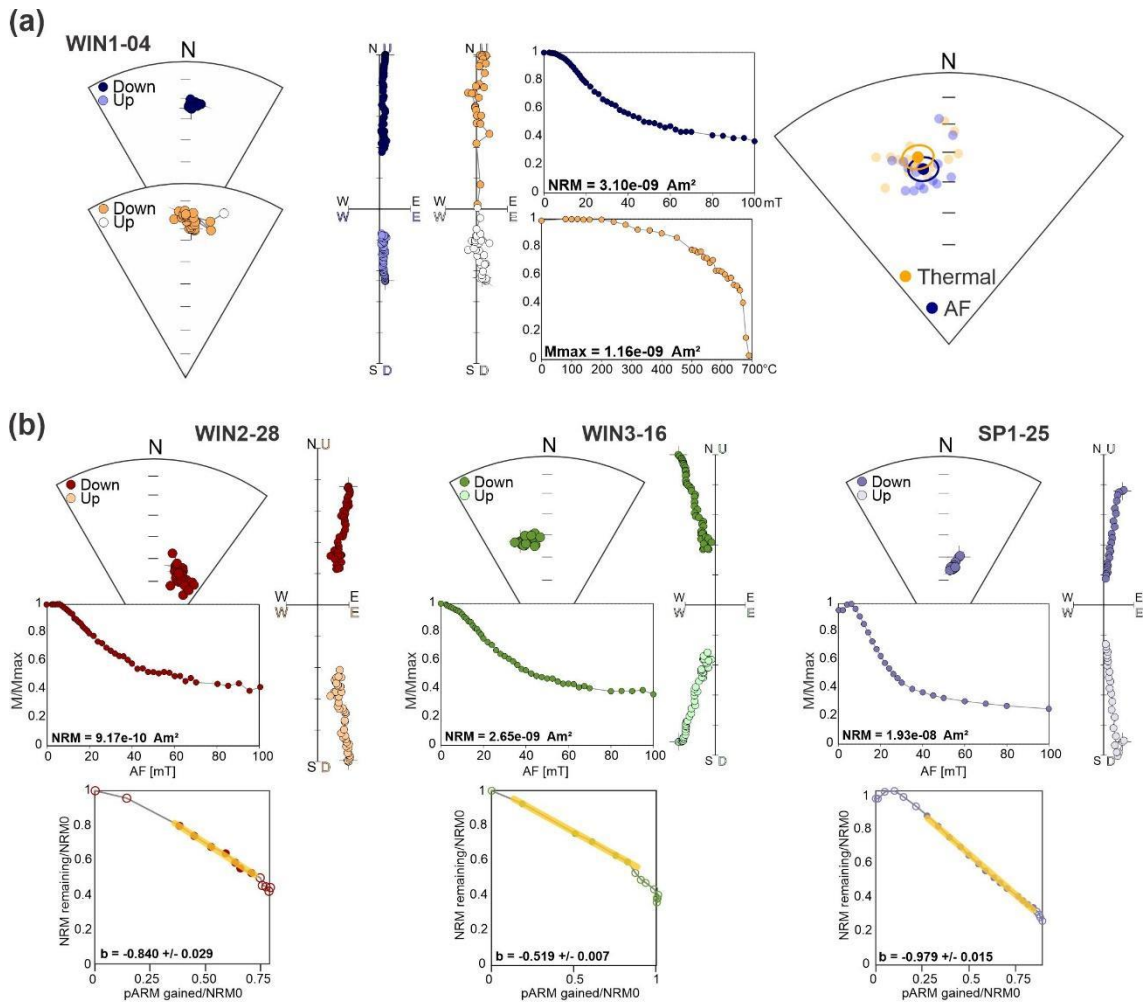


Figure 2. Examples of magnetic directions for the samples WIN1, WIN2, WIN3, and SP. (a) Shown are stereographic projections, orthogonal vector plots, and remanence intensity plots of stepwise demagnetization under increasing alternating fields (blue circles) and temperatures (yellow circles), for WIN1. On the right, directions obtained after AF and thermal treatment for WIN1 are similar within error. (b) Directional data (stereographic, orthogonal and intensity plots) and Arai-plot for the other stalagmites.

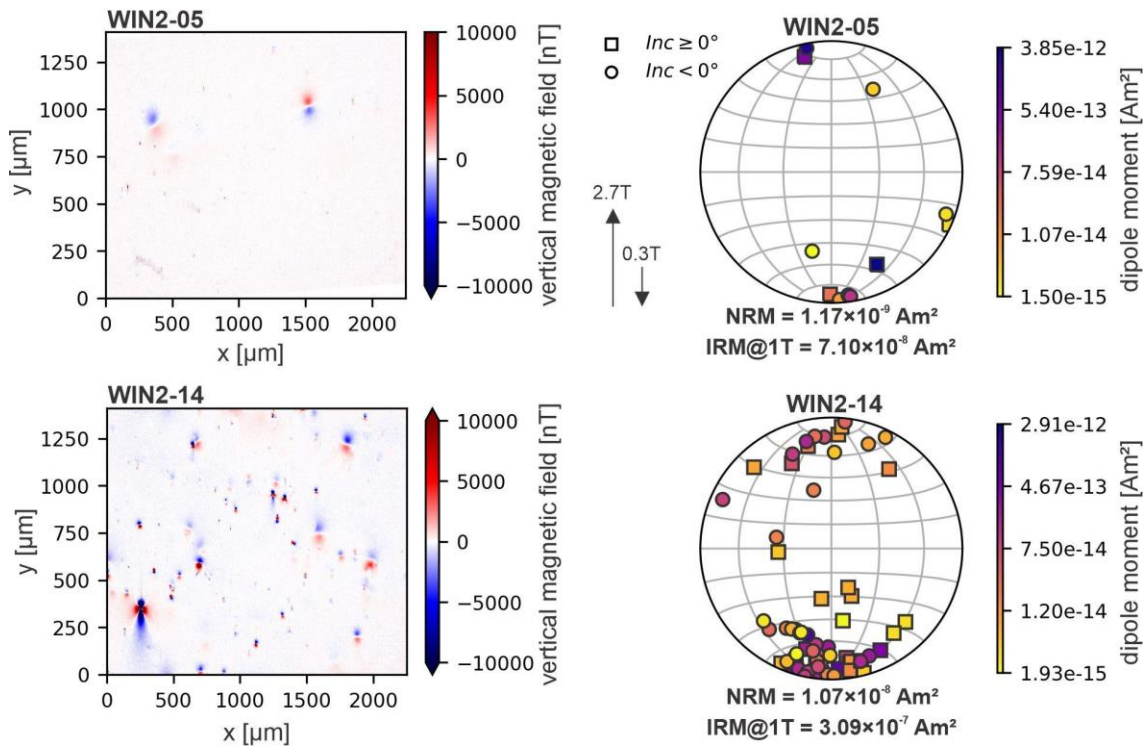


Figure 3. QDM high-resolution map of induced remanent magnetization of samples submitted to 2.7 T (+Y axis) and 0.3 T (-Y axis) pulse fields. Map of vertical magnetic field of samples WIN2-14 and WIN2-15 and stereoplots of moment directions (data filtering was applied based on a coefficient of determination ≥ 0.85).

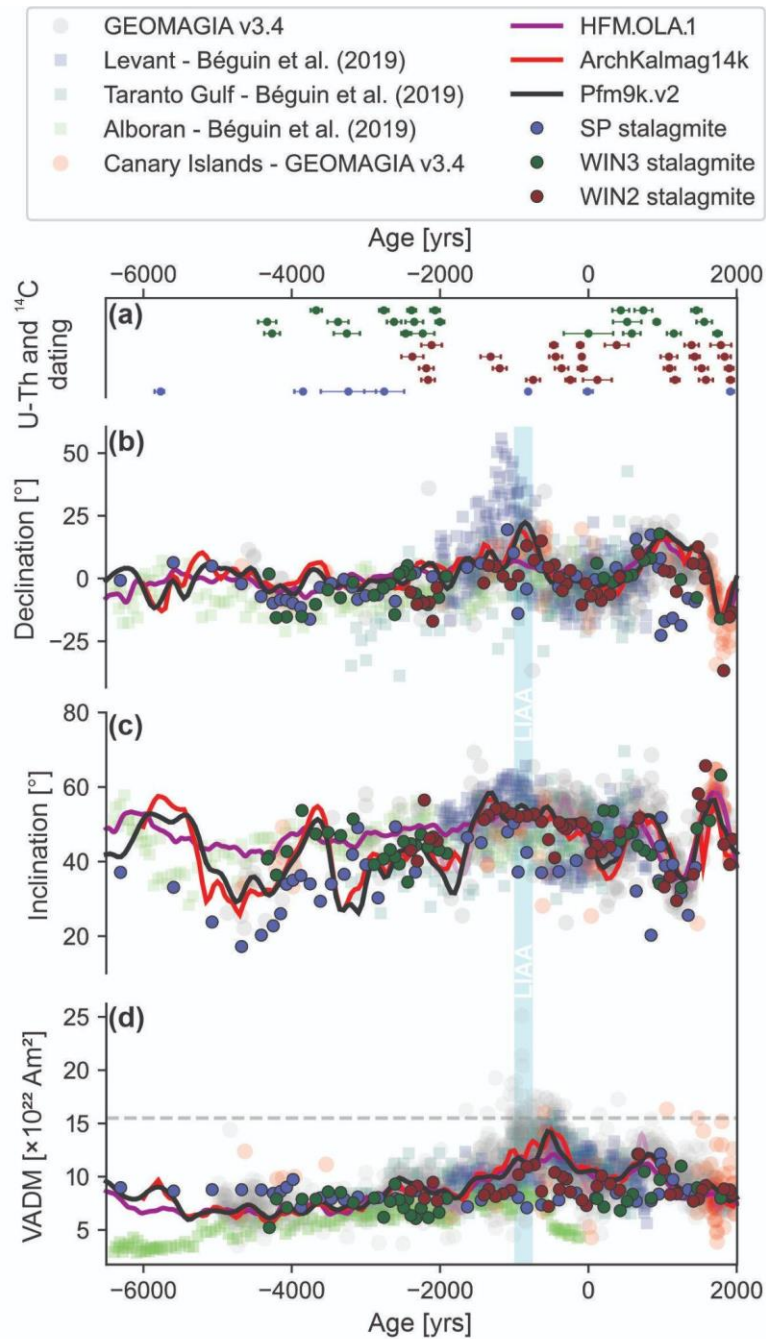


Figure 4. Magnetic directions and paleointensity for stalagmites WIN2 (red), WIN3 (green), and SP (purple): (a) U-Th ages from WIN samples and ^{14}C ages from SP sample; (b) inclination; (c) declination; (d) calibrated virtual axial dipole moment (VADM). Also represented are the volcanic data from the Canary Islands and archeomagnetic data from sites around the Mediterranean Sea (GEOMAGIA50 v3.4, 30), the sediment results from Levant, Taranto Gulf, and Alboran (14), and three recent geomagnetic models for the location of Wintimdouine cave. Violet: HFM.OL.A1 (28), red: ArchKalmag14K.r (29), and black: Pfm9k.v2 (21).

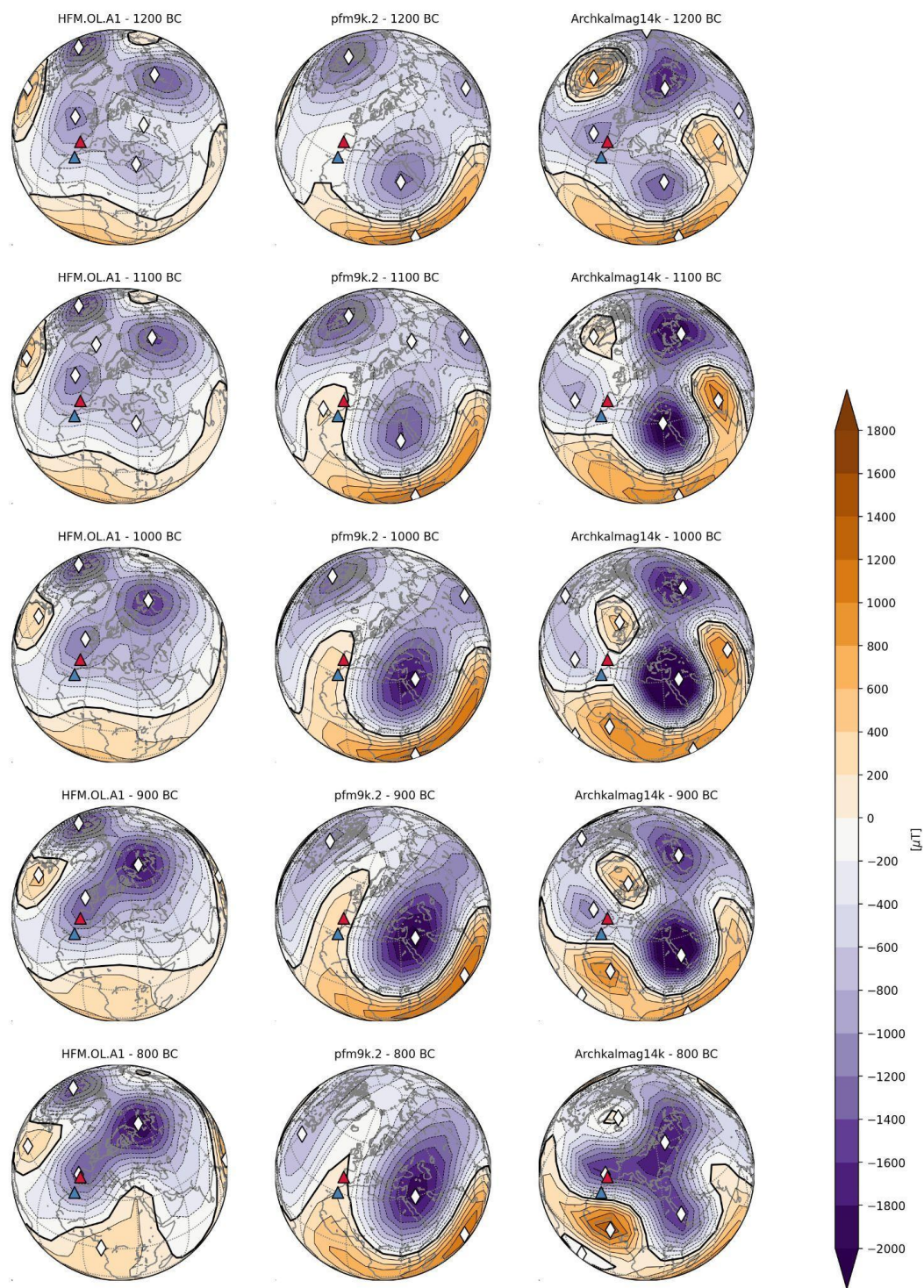


Figure 5. Radial magnetic field at the core-mantle boundary, with indication of normal (NFP) and reverse (RFP) flux patches from models HFM.OL.A1 (left panel), Pfm9k.v2 (central panel) and ArchKalmag14K.r (right panel) at 1200, 1100, 1000, 900, 800 BCE. White diamonds indicate the central location of NFPs and RFPs, red and green triangles indicate the location of Soprador do Carvalho (Portugal) and Wintimdouine (Morocco) caves, respectively.

Supporting Information for 8,000 years of paleomagnetic record from speleothems of Morocco and Portugal, and the regional extent of the Levantine spike

Janine A. Carmo; Ricardo I.F. Trindade; Plinio Jaqueto; Roger Fu; Samuel Piascik, Elisa M. Sánchez-Moreno; Eric Font; Filipe Terra-Nova; Joshua M. Feinberg; Francisco W. Cruz; Yassine A. Brahim; Luca A. Dimuccio & Lúcio Cunha

Janine A. Carmo
Email: Janine.carmo@iag.usp.br

This PDF file includes:

Supporting text
Figures S1 to S7
Tables S1 to S3

Supporting Information Text

<insert page break then Fig. S1 here. Supporting figures and tables are not allowed for Brief Reports.>

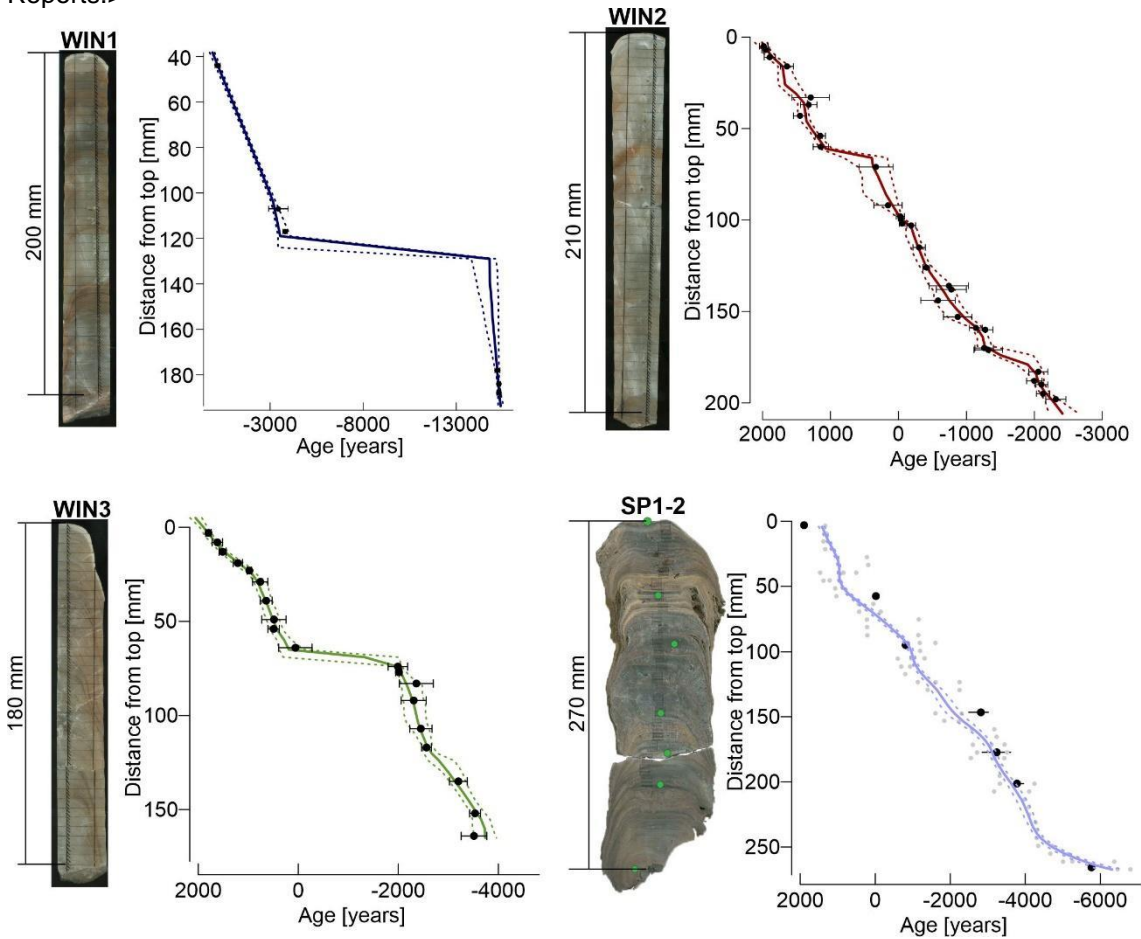


Fig. S1. Images of the stalagmites and age models. Samples WIN1, WIN2, and WIN3 from Morocco present chronological models based on U-Th ages obtained using the StalAge algorithm (Scholz and Hoffmann, 2011). The age model for sample SP from Portugal was obtained by U-Th and ^{14}C ages and comparing the paleomagnetic directions with paleosecular variation curves (Sánchez-Moreno et al., 2022) using the `archaeo_dating` Matlab tool (Pavón-Carrasco et al., 2011), with the SHA.DIF.14k model as reference (Pavón-Carrasco et al., 2014). Dashed lines represent 95% confidence intervals.

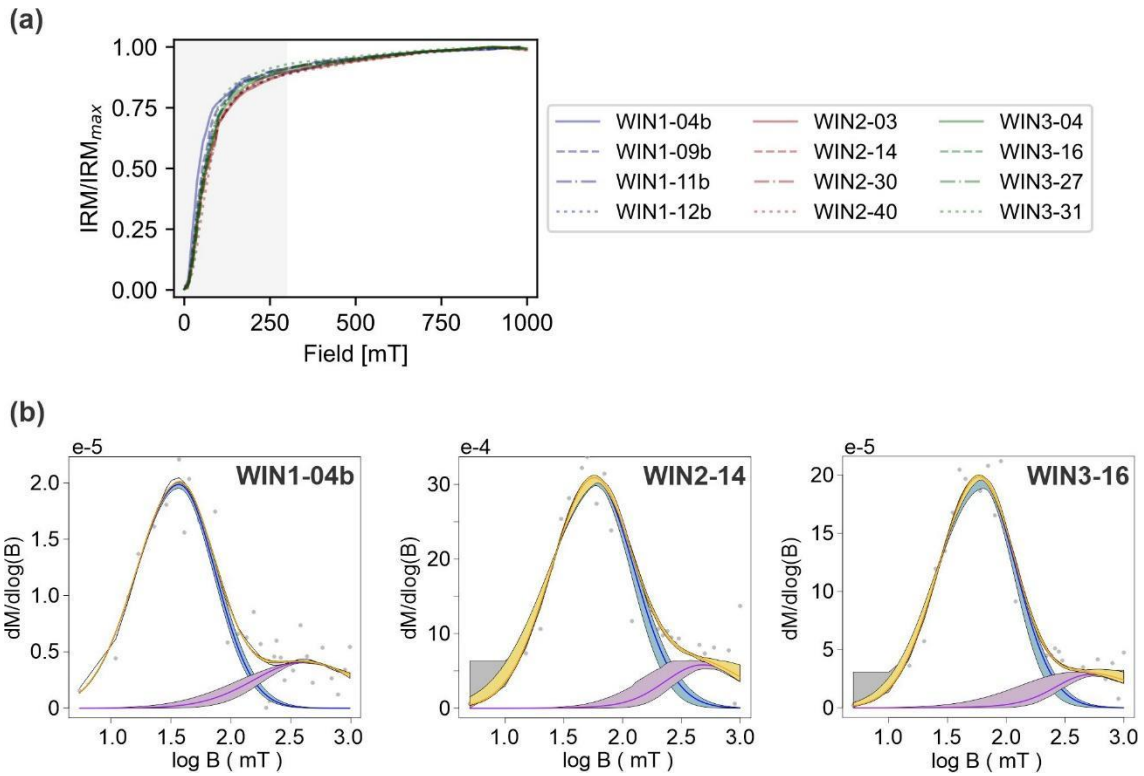


Fig. S2. Isothermal remanent magnetization acquisition curves. (a) Normalized IRM acquisition curves of WIN samples. (b) Skewed generalized log-Gaussian function obtained using the MAX UnMix software, indicating the presence of two magnetic components in the WIN samples. The components are attributed to magnetite/maghemite and hematite, respectively.

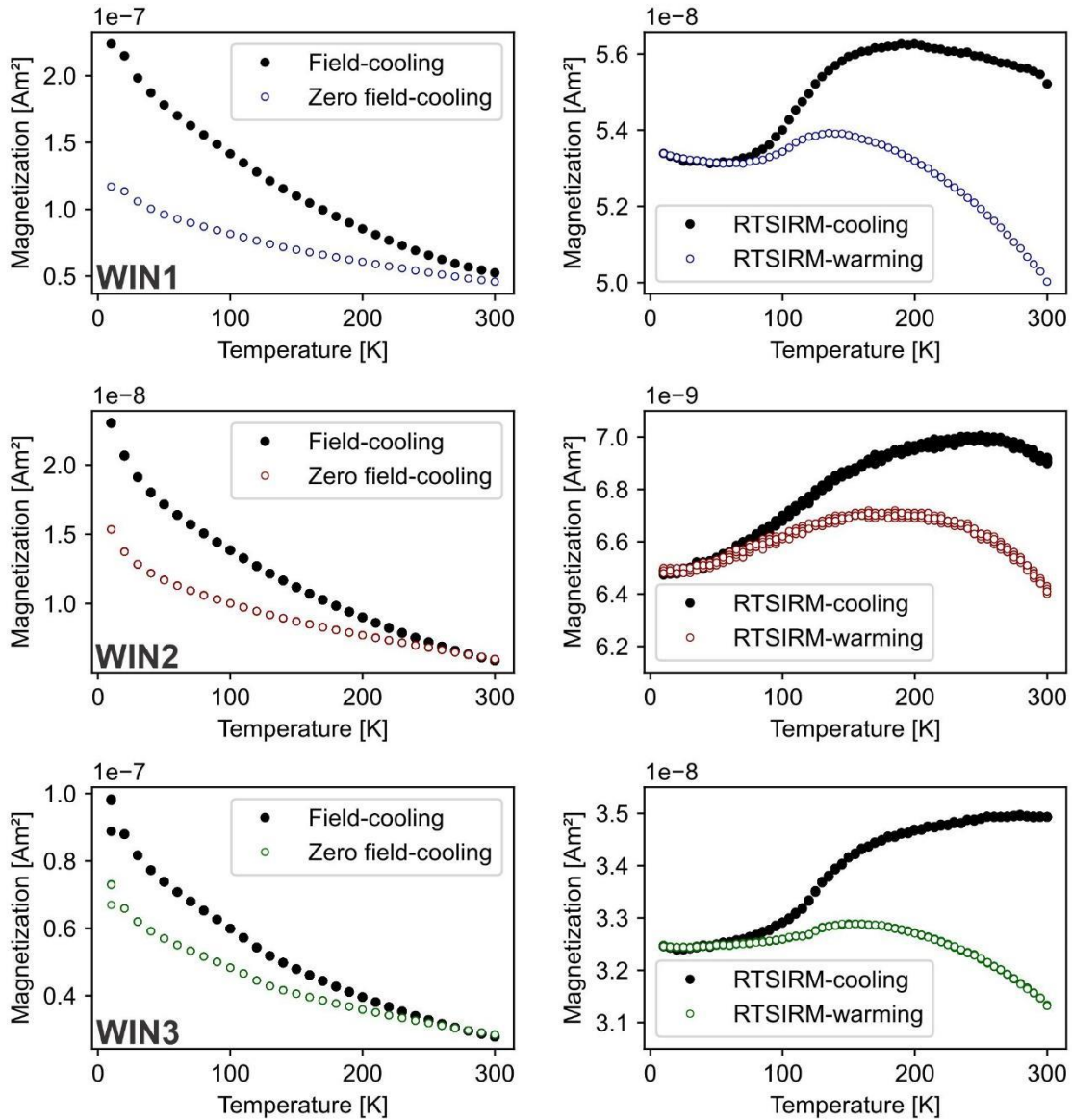


Fig. S3. Low-temperature experiments. On the left, Field-Cooling curves (2.5T) (black circles) and Zero-Field cooling curves (colored circles) measured during heating; on the right, room temperature saturation isothermal remanent magnetization (RTSIRM) curves.

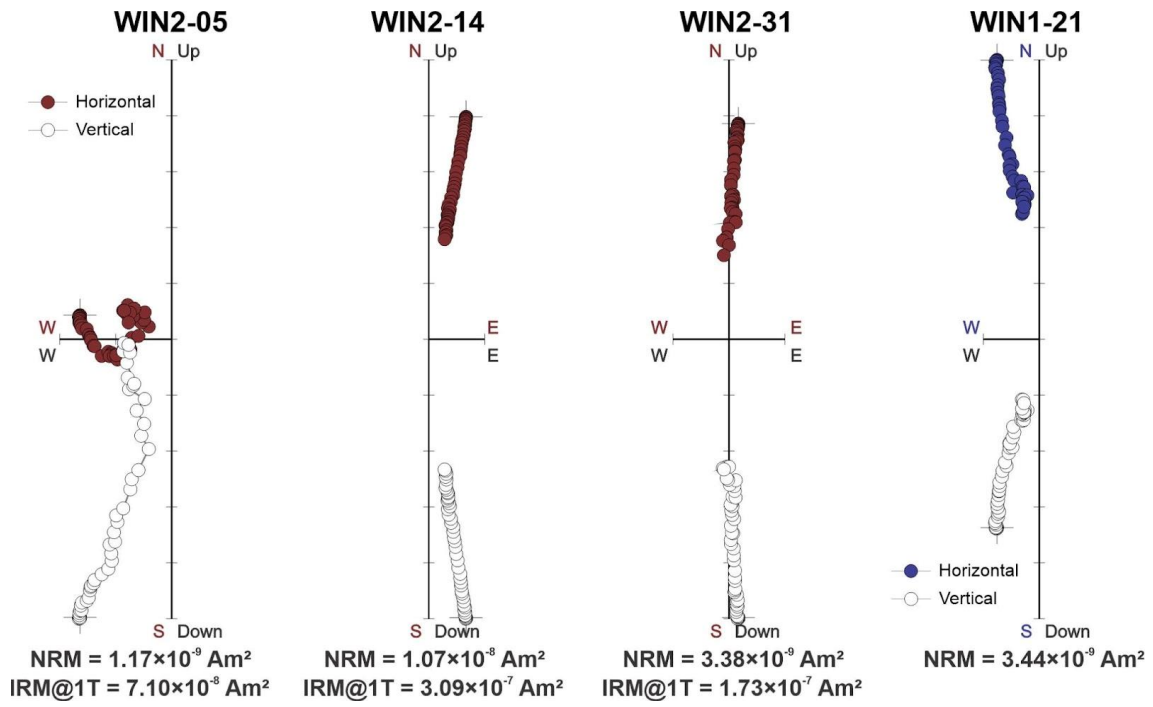


Fig. S4. Orthogonal diagrams of samples submitted to QDM analyses. Specimens WIN2-05, 14, 31 and WIN1-21 with respective NRM and IRM values.

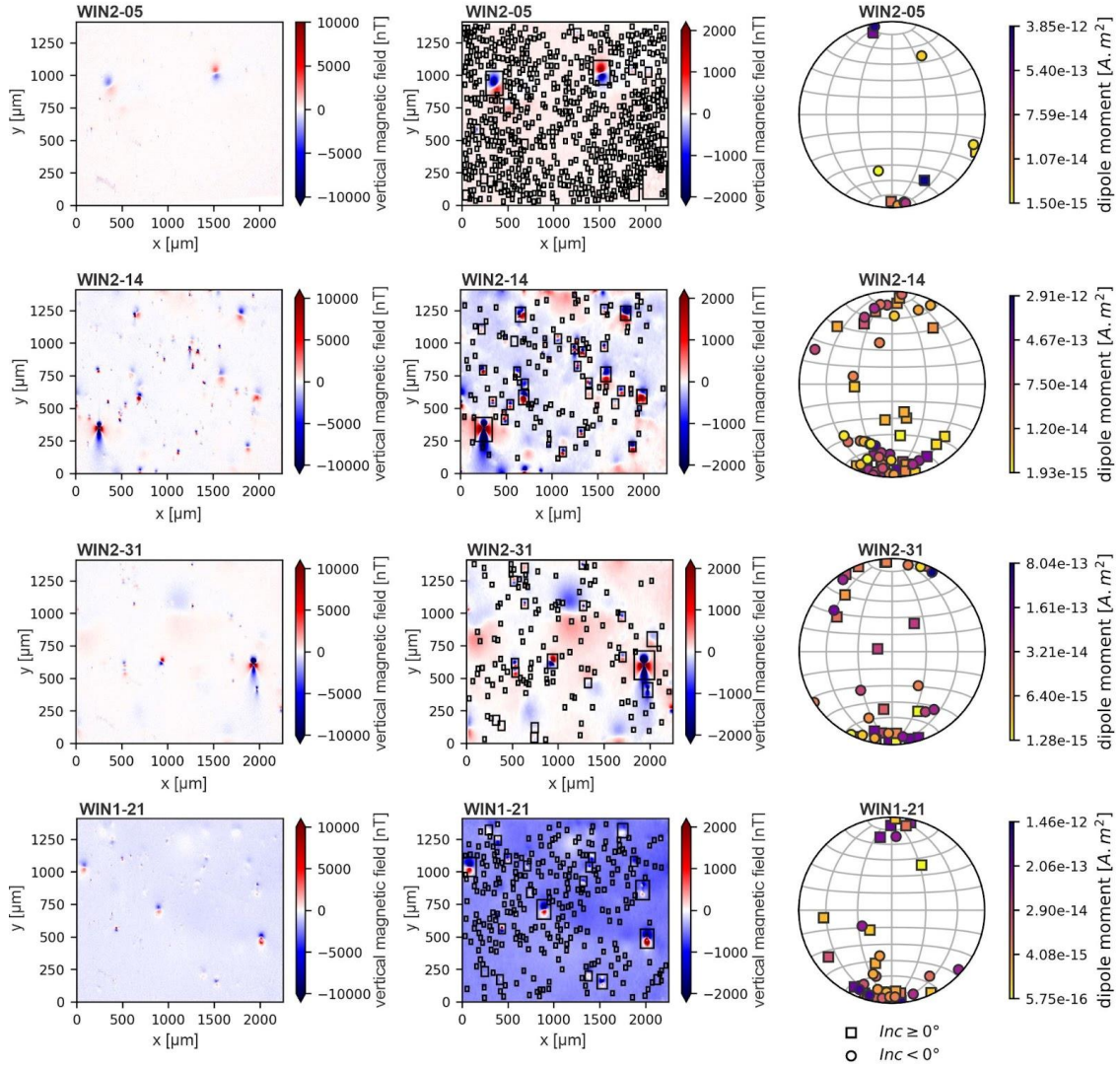


Fig. S5. QDM high-resolution maps of vertical magnetic field from samples WIN2-05, 14, 31 and WIN1-21. On the right, maps of the magnetic field are shown, highlighting the detected source bounding boxes (black rectangles). To ensure accuracy, data filtering was applied, excluding artifacts from consideration, based on a coefficient of determination threshold ($R^2 \geq 0.85$).

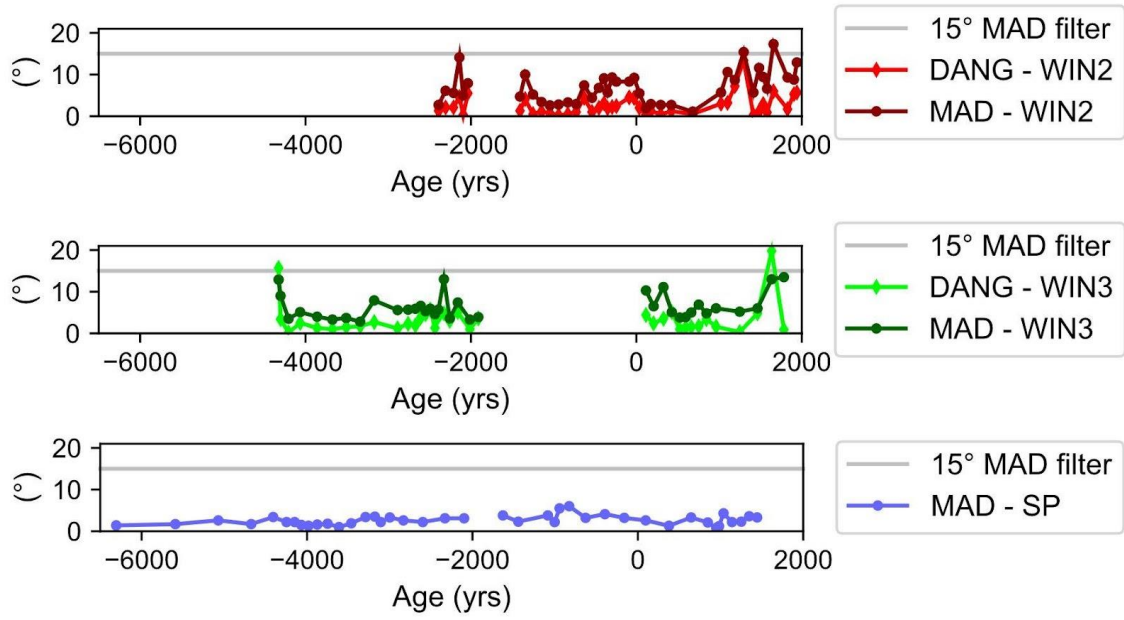


Fig. S6. Maximum angular deviation (MAD) and Deviation angle (DANG)

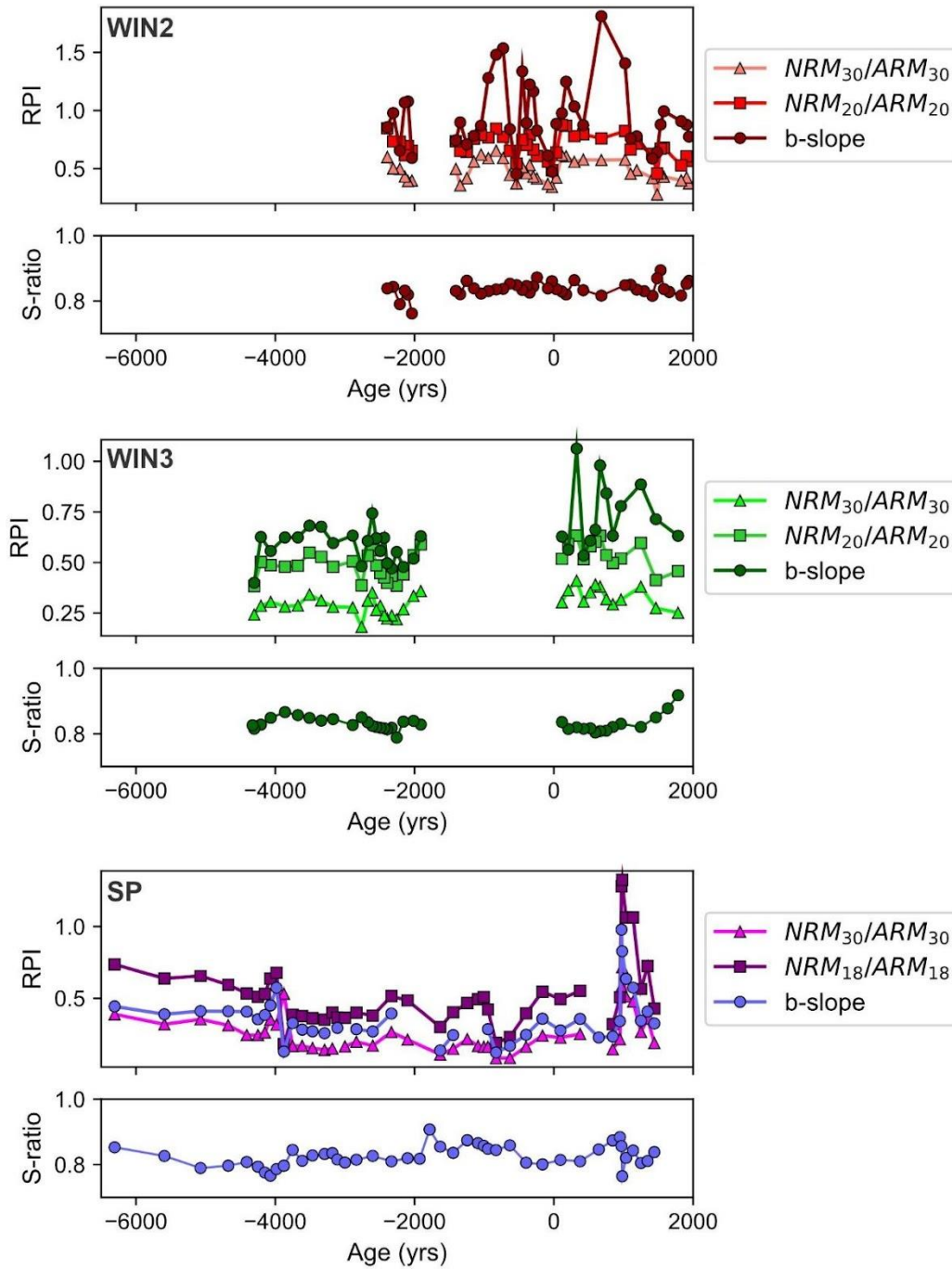


Fig. S7. Relative paleointensity curves and S-ratio. Comparison of RPI estimates obtained using the pseudo-Thellier method (circles) and other normalizations: NRM_{20mT}/ARM_{20mT} (squares), NRM_{30mT}/ARM_{30mT} (triangles) for the WIN samples. NRM_{18mT}/ARM_{18mT} (squares) and NRM_{30mT}/ARM_{30mT} (triangles) for the SP sample. The S-ratio values for all samples are also shown..

<

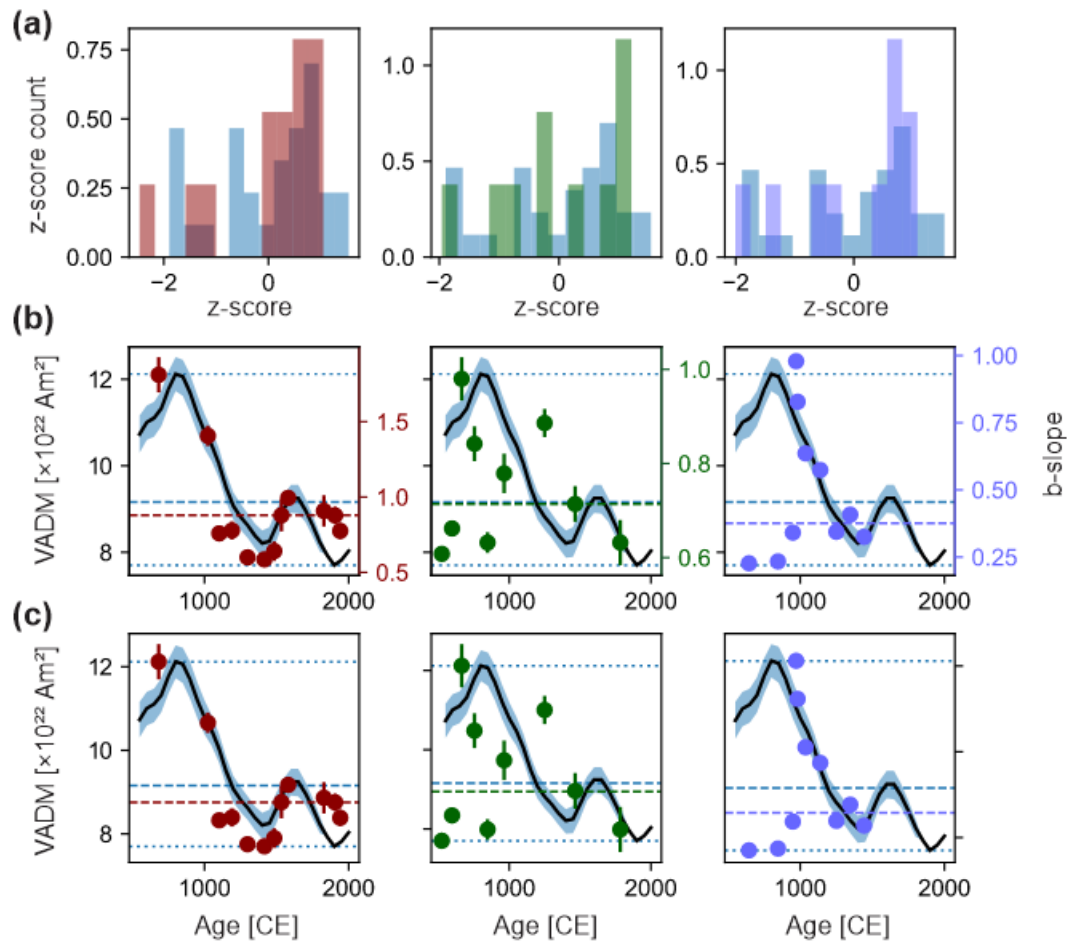


Fig. S7. Scaling of relative paleointensity data in relation to the Pfm9k.2 model. (a) Histograms displaying the distribution of z-score values for visual comparison between the model (blue) and the data from WIN2 (red), WIN3 (green), and SP (purple) samples. (b) Pfm9k.2 model (black curve) with its 95% confidence interval (shaded blue area), along with the non-scaled relative paleointensity data indicated by the b-slope values (and errors) on the left axis. Dashed lines indicate the maximum and minimum values of the Pfm9k.2 model, while dotted lines represent the medians of the model and the data set. (c) Scaled paleointensity data of the speleothems relative to the Virtual Axial Dipole Moment (VADM), with values expressed in $\times 10^{22}$ Am 2 .

ANEXO 3 – Artigo 2

Submetido a *Geophysical Research Letters*

“Depositional remanence acquisition and stability in stalagmites”

Depositional remanence acquisition and stability in stalagmites

Janine A. Carmo¹, Ricardo I. F. Trindade¹, Gelson F. Souza-Junior¹

¹ Departamento de Geofísica, Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas Universidade de São Paulo, 05508-090, São Paulo, Brazil

Key Points:

- Remanence acquisition in speleothems shows low alignment efficiencies ($<4\%$), implying factors reducing alignment in caves.
- The alignment of magnetic particles during crystallization of calcite is investigated through numerical simulations.
- Although thin grains bear the stable magnetic record, larger grains are also necessary to explain the magnetic properties of speleothems.

Corresponding author: Janine A. Carmo, janine.carmo@iag.usp.br

Abstract

Speleothems are reliable recorders of the Earth's magnetic field, yet the mechanisms behind their magnetization acquisition remain elusive. Here, we employ simple numerical models to investigate the detrital remanence acquisition in stalagmites, which are compared against actual cave data, revealing the time-dependent nature of grain alignment and the significance of settling and calcite precipitation in remanence acquisition. Although full alignment is expected from the fine-grained magnetic particles, the presence of coarse magnetite grains ($>300 \mu\text{m}$) significantly influences alignment efficiency. The remarkable magnetic recording abilities of stalagmites seem to be related to the smallest grains, but their magnetic signature can be explained by combining pedogenic magnetic grains ($0.1\text{-}10 \mu\text{m}$) with larger detrital grains sourced from cave drainage .

Plain Language Summary

Through computer models we studied how small magnetic particles in caves align with the Earth's magnetic field. We found that the small particles quickly align with the ambient field, but larger particles from detrital sources make the alignment less efficient. This discovery provides a viable mechanism to explain the paleomagnetic results obtained in speleothems.

1 Introduction

Speleothems are outstanding archives of the local geomagnetic field, capturing both the orientation and relative intensity of the field (Lascu & Feinberg, 2011). This material offers significant advantages over conventional paleomagnetic matrices, providing continuous records of the geomagnetic field over millennia while remaining unaffected by compaction, diagenesis, and bioturbation commonly observed in sedimentary rocks, thanks to their crystalline carbonate matrix (Lascu & Feinberg, 2011). In addition, they can be dated with high precision using the decay of ^{230}Th (Cheng et al., 2013; Edwards et al., 2003; Latham et al., 1986). In the last decade, there has been a renewed interest in the study of speleothems, particularly in stalagmites which are the domical or columnar structures that grow upward from the cave floor (Jaqueto et al., 2022; Lascu et al., 2016; Osete et al., 2012; Trindade et al., 2018). Yet, the underlying mechanisms governing the acquisition of natural magnetization in this material remain poorly understood.

Stalagmites form through degassing of a thin, saturated water film about 0.1 mm thick, which descends from the stalagmite tip to its flanks (Baker et al., 1998; Dreybrodt & Scholz, 2011). This process occurs within hundreds of seconds and is essentially controlled by chemical kinetics and flow conditions, *i.e.* laminar or turbulent flow (Dreybrodt, 1999; Frisia, 2015; Kaufmann, 2003). Although the internal fabric of the stalagmite is influenced by the initial arrangement and habit of crystallites, the ultimate growth form at the top of the stalagmite layers remains flat-faced (Frisia et al., 2000). Magnetic particles are trapped at the top of stalagmites along with other detrital materials, including clay minerals and colloidal organic compounds (*e.g.*, Atteia & Kozel, 1997). They originated mostly from detrital sources, likely formed in the soil near the cave, and are transported into the cave system via drip water or floodwater (Bourne et al., 2015; Jacqueto et al., 2021, 2016; Maxbauer et al., 2016a; Strauss et al., 2013).

Once these magnetic particles enter the thin water film layer covering the speleothems, they can freely rotate under the influence of the local magnetic field until calcite crystallization locks them in place (Lascu & Feinberg, 2011; Perkins, 1996). A free-rotating magnetic particle is expected to align with the local field within milliseconds (Stacey, 1972; Tauxe et al., 2006). Thus, even in stalagmites where the settling and entrapment of magnetic grains occur much faster than in lake or marine sediments due to rapid calcite precipitation at the top of the speleothem (Dreybrodt & Scholz, 2011), full alignment would be expected.

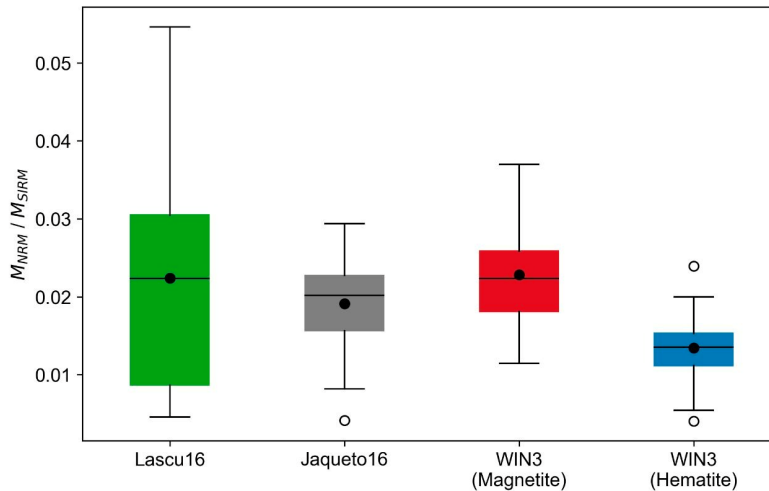


Figure 1. Alignment efficiency of magnetic grains, expressed by NRM/SIRM ratio for: Crevice cave (Lascu et al., 2016), Pau d’Alho cave (Jaqueto et al., 2016) and Wintimdouine cave (this study). For stalagmite WIN3, we estimated the degree of alignment for two magnetic populations: magnetite and hematite, based respectively on the fraction of remanence lost after the 100 *mT* demagnetization step represented the estimate of NRM_m, while the non-demagnetized fraction represented the estimate of NRM_h.

62 But significant “misalignment” is recorded in speleothems (Figure 1), suggesting that some
 63 factors contribute to reduce the alignment efficiency in the cave setting.

64 In this paper we employ simple numerical models to investigate the sensitivity of the
 65 DRM process to various factors affecting the acquisition of remanence in stalagmites, namely
 66 the film layer’s width at the speleothem’s top, the time of carbonate precipitation, and the
 67 magnetic moment and size of iron oxides and hydroxides present in the speleothem layers. By
 68 comparing these simulations with the efficiency of remanence acquisition from stalagmites,
 69 including our own results from the Wintimdouine cave in Morocco, we gain some insight
 70 onto the mechanism behind the high-quality recording properties of these formations.

71 2 Alignment efficiency in speleothems

72 The alignment efficiency of magnetic particles in a sample can be evaluated by compar-
 73 ing the natural remanent magnetization (NRM) to the saturation isothermal remanent
 74 magnetization (SIRM) (Arason & Levi, 1990; Heslop et al., 2014). A NRM/SIRM ratio of 1
 75 indicates the complete alignment of individual magnetic moments in the sample. To assess
 76 alignment efficiency, we examined two stalagmites: one from the Crevice cave (37.75°N,
 77 89.83°W) (Lascu et al., 2016) and another from the Pau d’Alho cave (15.20°S, 56.81°W)
 78 (Jaqueto et al., 2016; Trindade et al., 2018). The NRM/SIRM ratios for both stalagmites
 79 were consistently below 4% (Figure 1). While it should be noted that the applied IRM
 80 was not parallel to the NRM in these studies, which may impact alignment estimates for
 81 strongly anisotropic rocks (Heslop et al., 2014), anhysteretic remanence anisotropy data for
 82 the Pau d’Alho samples (Trindade et al., 2018) indicated low magnetic anisotropy (always
 83 below 5%) for this formation.

84 Additionally, we investigated the alignment efficiency of the WIN3 speleothem from
 85 the Wintimdouine cave (30°46’N, 09°29’W) in southwestern Morocco. This particular
 86 speleothem, measuring 180 *mm* in length, displayed dark layers rich in clay minerals, oxides,

87 and hydroxides. Our analysis encompassed 37 specimens, each approximately 5 mm thick.
 88 The specimens underwent stepwise alternating field (AF) demagnetization up to 100 mT ,
 89 followed by the stepwise acquisition of isothermal remanent magnetization (IRM) up to 1T
 90 (SIRM) (Supporting Information, Figure S1a). A backfield of $-0.3 T$ (IRM@-0.3T) was
 91 applied to provide an estimate of the S-ratio (IRM@-0.3T/SIRM). We used the Maxummix
 92 software (Maxbauer et al., 2016b) to analyze the IRM curves and estimate the saturation
 93 remanent magnetization for each magnetic fraction (Supporting Information, Figure S1b).

94 Our analysis revealed three magnetic components in IRM acquisition curves: a low-
 95 coercivity component attributed to magnetite (SIRMm), a high-coercivity component at-
 96 tributed to hematite (SIRMh), and a smaller component of very high coercivity, likely
 97 related to goethite (Supporting Information, Figure S1d). Complete removal of magnetiza-
 98 tion through AF demagnetization was not achieved for all specimens due to the prevalence
 99 of high-coercivity minerals, with the demagnetized fraction after the 100 mT step rang-
 100 ing between 50% and 35% (Supporting Information, Figure S1c). Combined thermal and
 101 AF demagnetization of three sister samples demonstrated that the high-coercivity compo-
 102 nent decays at temperatures around 660-680°C, characteristic of hematite (Supplemental
 103 Information, Figure S1d). The presence of hematite is further supported by the range of S-
 104 ratio values, spanning from 0.78 to 0.92, indicating a substantial amount of high-coercivity
 105 minerals within the specimens.

106 To estimate the efficiency of magnetization for magnetite (NRMm) and hematite (NRMh)
 107 in these samples, we compared the remanence intensities of the two minerals. The fraction of
 108 remanence lost after the 100 mT demagnetization step represented the estimate of NRMm,
 109 while the non-demagnetized fraction represented the estimate of NRMh. Subsequently, we
 110 calculated the NRMm/SIRMm and NRMh/SIRMh ratios Figure 1. The results consistently
 111 demonstrate that the alignment efficiency of the low-coercivity fraction (magnetite) is gen-
 112 erally higher compared to that of the high-coercivity fraction (hematite), but both remain
 113 below 4% in agreement with results from Crevice cave and Pau d’Alho cave stalagmites.

114 3 Numerical model

115 The alignment of magnetic particles with magnetic moment m under the influence of a
 116 field B can be defined by (Nagata, 1961):

$$\tan \frac{\alpha}{2} = \tan \frac{\alpha_0}{2} \exp\left(\frac{-mBt}{8\pi\eta r^3}\right) \quad (1)$$

117 where α_0 is the initial angular distance between the m and B , t is the time of settling, η
 118 is the fluid viscosity and r is the radius of the particle. Alternatively, this equation can be
 119 written in terms of the water column height l if we consider the settling velocity as $1.1r^{0.78}$
 120 (Katari & Bloxham, 2001):

$$\tan \frac{\alpha}{2} = \tan \frac{\alpha_0}{2} \exp\left(\frac{-mBl}{8.8\pi\eta r^{3.78}}\right) \quad (2)$$

121 We performed simulations involving 1000 magnetic particles, each starting from a ran-
 122 dom initial orientation. These simulations explored variations in settling time t , B , and
 123 r . The viscosity used was that of water (approximately $10^{-3} kg m^{-1} s^{-1}$). To assess the
 124 alignment of the magnetic particles, we employed the alignment efficiency parameter, rep-
 125 resented by the NRM/SIRM ratio. This ratio was calculated by taking the norm of two
 126 vectors: the vector sum of magnetic moments of all particles after rotation within time t
 127 (as defined in Equation 1) or after settling into a water column with a depth l (as defined
 128 in Equation 2), and the vector sum of all magnetic moments of the particles.

129 The magnetic moment values used in our models were selected to represent the diverse
 130 mineralogy commonly observed in speleothems. In speleothems, magnetic grains typically
 131 exist in an oxidized state and manifest as detrital magnetite, maghemite, core-shell struc-
 132 tures of magnetite-maghemite, and hematite (Jaqueto et al., 2022; Shi et al., 2022; Strauss
 133 et al., 2013; Trindade et al., 2018). Additionally, nanosized needle-shaped goethite is fre-
 134 quently observed in speleothems (Perkins, 1996; Strauss et al., 2013), but it likely develops
 135 in situ, and in this case, the remanence acquisition mechanism is a chemical remanent mag-
 136 netization (CRM) (Perkins, 1996). Given the range of magnetic grains that may exhibit a
 137 DRM in stalagmites, our models incorporate two distinct populations of magnetic moments.
 138 The higher magnetic moments, representative of magnetite and maghemite, are assigned a
 139 value of $5 \times 10^{-15} Am^2$, while the lower magnetic moments associated with hematite are set
 140 at $5 \times 10^{-17} Am^2$ (Dunlop & Özdemir, 1997).

141 4 Results

142 Figures 2a and 2b illustrate the significant time-dependent nature of grain alignment, as
 143 described by Equation 1, for both magnetite and hematite. When considering a field strength
 144 of $50 \mu T$, which approximates the average magnetic field at the Earth’s surface, complete
 145 alignment of magnetite grains smaller than $10 \mu m$ is achieved within a relatively short time
 146 of less than $500 s$. In contrast, due to its lower magnetic moments, hematite exhibits less
 147 efficient alignment; however, particles smaller than $1 \mu m$ demonstrate nearly instantaneous
 148 alignment with the applied field. The size distribution of grains in speleothems is in the
 149 range of 0.1 to $10 \mu m$, although large detrital grains are also reported (*e.g.*, Perkins, 1996;
 150 Rusanov et al., 2000; Strauss et al., 2013). These results suggest that a significant proportion
 151 of magnetic grains in the speleothems will be completely oriented with the magnetic field
 152 even for the very short times involved in the lock-in of magnetization by the settling of the
 153 particle at the top of the stalagmite, or by calcite precipitation.

154 In Figures 3a and 3b, we compare the settling times given by the water film height
 155 l above the stalagmite, with the time given by the precipitation of calcite (and lock-in)
 156 (Baker et al., 1998; Dreybrodt & Scholz, 2011). Using Equation 2, we simulated the settling
 157 of magnetic particles in the water film. The thickness of the water film was set at $0.1 mm$
 158 (Baker et al., 1998). Figure 3a represent the results for different B values ($1, 10, 30, 50,$
 159 $70,$ and $100 \mu T$) while continuously varying r from 0 to $40 \mu m$. Figure 3b shows the same
 160 results but with continuously varying B from 0 to $50 \mu T$ and different grain sizes ($0.1, 0.5,$
 161 $1, 5, 10, 40 \mu m$). Our simulations demonstrate that for a typical water film thickness, only
 162 the smallest grains ($< 5 \mu m$ for magnetite and $< 2 \mu m$ for hematite) align, even for fields as
 163 high as $100 \mu T$.

164 In Figure 3c to Figure 3e we set the lock-in time, as described in Equation 1. In these
 165 simulations, we used lock-in times of $230 s$ (Figures 3a and 3b) and $2000 s$ (Figures 2e and
 166 2f), based on the minimum and maximum precipitation times estimated by Dreybrodt &
 167 Scholz (2011). Now, larger grains may align with the field. For example, magnetite grains
 168 as large as $30 \mu m$ or $70 \mu m$ would align with the field for $230 s$ or $2000 s$, respectively.
 169 These simulations highlight the importance of precipitation time as a limiting factor for
 170 particle alignment in speleothems. The thin film thickness above the speleothem, ranging
 171 from $0.075 mm$ to $0.1 mm$ (Baker et al., 1998), leads to rapid settling times of less than one
 172 second. However, the time required for calcite precipitation, though relatively fast, is orders
 173 of magnitude greater, ranging from $230 s$ to $2000 s$, depending on the cave environment
 174 temperature (Dreybrodt & Scholz, 2011). Considering that after settling these particles are
 175 still free to rotate, the precipitation times may represent the effective time for particles to
 176 align with the ambient magnetic field.

177 We can now address the behavior of an assembly of grains. For that, we simulated
 178 the alignment of 10,000 particles with two overlapping log-normal grain-size distributions
 179 within the $0.1-10 \mu m$ range, centered at $0.1 \mu m$ and $5 \mu m$ (Perkins, 1996; Strauss et al.,

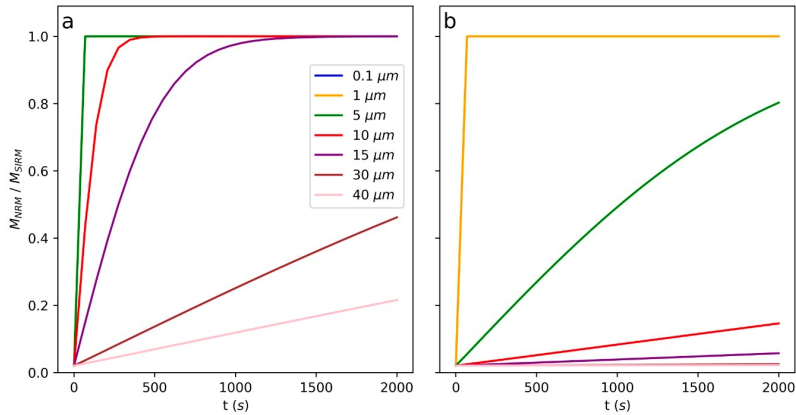


Figure 2. Results of simulations of the time-dependency of grain’s alignment (NRM/SIRM) for (a) magnetite/maghemite ($m = 5 \times 10^{-15} \text{ Am}^2$) and (b) hematite ($m = 5 \times 10^{-17} \text{ Am}^2$), as given by the Equation 1. Grain sizes are indicated by different colors; magnetic field $B = 50 \mu\text{T}$ and viscosity $= 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

180 2013). Figures 4 and 5 represent the alignment efficiency against field and time for these
 181 populations. In Figures 4a and 4b, different proportions of magnetite and hematite
 182 are combined, showing that the alignment of grains is mostly governed by magnetite, even for
 183 significant fractions of hematite in the mixture of around 70%. The efficiency is very high
 184 for all mixing proportions, even for 100% hematite, and is at odds to the low NRM/SIRM
 185 observed in speleothems. Figures 5a to 5c show the directions of magnetic moments of mixtures
 186 of magnetite/maghemite and hematite. The directions for all the simulated mixtures
 187 provide well-defined magnetization vectors, with misfits below 2 degrees and α_{95} between
 188 4.39 (100% hematite) and 1.39 (100% magnetite). NRM/SIRM vary between 0.47 (100%
 189 hematite) and 0.98 (100% magnetite).

190 Figures 4c and 4d show the effect of adding a small fraction of coarse magnetic particles
 191 into the mixture. We included a population of grains with normal distribution centered at
 192 $300 \mu\text{m}$. Detrital magnetite particles of these sizes are commonly reported in speleothems
 193 (Perkins, 1996; Strauss et al., 2013). Given their sizes, these particles will sink fast and will
 194 not rotate with the ambient field, therefore reducing the effectiveness of the net alignment
 195 of the whole assembly of particles. Note that even very small amounts of coarse grains
 196 have a significant effect on the field-dependency of the NRM/SIRM, which becomes linear
 197 in our simulations. Interestingly, the addition of these coarse grains does not obliterate
 198 the directional information, as shown in Figure 5d to 5e, where the clustering of magnetic
 199 moments estimated by the α_{95} of the assembly of particles is nearly constant for all simulated
 200 scenarios.

201 5 Discussion

202 The acquisition of remanence in speleothems exhibits similarities with the magneti-
 203 zation observed in lake and marine sediments, where alignment efficiencies usually remain
 204 below 1% (Arason & Levi, 1990; Heslop et al., 2014). This “misalignment” may arise from
 205 different processes, including post-depositional effects such as diagenesis and bioturbation,
 206 but may also be related to the deposition itself. In theory, there are several possibilities that
 207 can impede the alignment of magnetic particles, consequently reducing efficiency, such as
 208 reducing the net moment of particles or increasing drag forces that oppose alignment. Floc-

209 culation across the water column has been proposed as an important mechanism to explain
210 the low efficiency of magnetic grain's alignment (Katari & Bloxham, 2001; Shcherbakov &
211 Shcherbakova, 1983). This phenomenon occurs in saline waters, where clay particles are
212 attracted by van der Waals forces, resulting in the formation of flocs. The resulting flocs,
213 composed of magnetic and non-magnetic minerals, have lower total magnetization than in-
214 dividual magnetic particles, impacting the efficiency of remanence acquisition (Roberts et
215 al., 2013).

216 In stalagmites, magnetic particles primarily originate from detrital sources, likely formed
217 in the soil near the cave (Bourne et al., 2015; Jaqueto et al., 2021, 2016; Maxbauer et al.,
218 2016a; Strauss et al., 2013). These particles are transported into the cave system by per-
219 colating water or floodwater, along with other detrital materials, including clay minerals
220 and colloidal organic compounds. While there is limited research on the size of particulate
221 matter in cave drip waters or on the occurrence of flocculation in cave systems, some insight
222 can be provided by the study of Atteia & Kozel (1997) on a karstic aquifer in Switzerland.
223 They found a distribution of particulate grain sizes ranging from $0.5 \mu m$ to $60 \mu m$, with
224 two peaks at $0.8-1 \mu m$ and $4-5 \mu m$. Particles with sizes above $5 \mu m$ are considered to result
225 from the coalescence of smaller ones, but their abundance is relatively small, indicating
226 that flocculation is not a prominent mechanism to explain the low efficiency of alignment
227 in speleothems.

228 On the other hand, the presence of large detrital magnetic particles in speleothems
229 seems to hinder the overall alignment of the particle assembly (see Figures 4 and 5) and
230 may explain at first order the experimental data. This finding is crucial for understanding
231 the ability of stalagmites to provide reliable information about the direction and intensity
232 of the Earth's magnetic field. Although the small alignments observed experimentally in
233 sediments and speleothems are sufficient to provide a reliable record of the field orientation
234 (*e.g.*, Heslop et al., 2014), the estimation of relative paleointensity relies on the relationship
235 between alignment (DRM/SIRM) and the ambient magnetic field (B). In the absence of
236 redeposition experiments, which define the magnetization-field relationship experimentally,
237 a linear relation is typically assumed (*e.g.*, Tauxe et al., 2006). Equivalent experimental
238 tests are lacking for speleothems, but considering our simulations, even a very small fraction
239 of large detrital magnetic grains leads to an almost linear relation between the NRM/SIRM
240 and the ambient magnetic field of the cave (Figures 4 and 5), therefore validating previous
241 calibrations performed in stalagmite data (Jaqueto et al., 2022; Trindade et al., 2018).

242 6 Conclusion

243 We provide some insights on the acquisition of detrital remanence in stalagmites through
244 the use of simple numerical models. The main factors affecting the acquisition include the
245 time of calcite precipitation and the mineralogy of the speleothems. For the grain sizes
246 usually reported in stalagmites, alignment occurs very fast within the time of calcite precip-
247 itation, resulting almost always in the complete saturation of the magnetic assembly. But
248 the presence of coarse grains (up to $300 \mu m$), usually reported in speleothems, contributes to
249 reducing the net alignment, at the same time as it does not obliterate the record of the field
250 orientation. The peculiar distribution of grains inside the stalagmite, comprising a large set
251 of small ($0.1-10 \mu m$) grains originating from pedogenic processes mixed with larger detrital
252 grains carried in the drainage system of the cave seems to be the key for its exceptional
253 magnetic recording properties.

254 Acknowledgements

255 This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de
256 Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001.

257

References

- 258 Arason, P., & Levi, S. (1990). Models of inclination shallowing during sediment com-
 259 paction. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, *95*(B4), 4481-4499. Retrieved from
 260 <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/JB095iB04p04481>
 261 doi: <https://doi.org/10.1029/JB095iB04p04481>
- 262 Atteia, O., & Kozel, R. (1997). Particle size distributions in waters from a karstic aquifer:
 263 from particles to colloids. *Journal of Hydrology*, *201*(1), 102-119. Retrieved from [https://](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022169497000334)
 264 www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022169497000334 doi: [https://](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(97)00033-4)
 265 [doi.org/10.1016/S0022-1694\(97\)00033-4](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(97)00033-4)
- 266 Baker, A., Genty, D., Dreybrodt, W., Barnes, W. L., Mockler, N. J., & Grapes, J. (1998).
 267 Testing theoretically predicted stalagmite growth rate with recent annually laminated
 268 samples: Implications for past stalagmite deposition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*,
 269 *62*(3), 393-404. Retrieved from [https://www.sciencedirect.com/science/article/](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016703797003438)
 270 [pii/S0016703797003438](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016703797003438) doi: [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00343-8](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00343-8)
- 271 Bourne, M. D., Feinberg, J. M., Strauss, B. E., Hardt, B., Cheng, H., Rowe, H. D., ...
 272 Edwards, R. L. (2015, 07). Long-term changes in precipitation recorded by magnetic
 273 minerals in speleothems. *Geology*, *43*(7), 595-598. Retrieved from [https://doi.org/](https://doi.org/10.1130/G36695.1)
 274 [10.1130/G36695.1](https://doi.org/10.1130/G36695.1) doi: [10.1130/G36695.1](https://doi.org/10.1130/G36695.1)
- 275 Cheng, H., Lawrence Edwards, R., Shen, C.-C., Polyak, V. J., Asmerom, Y., Woodhead, J.,
 276 ... Calvin Alexander, E. (2013). Improvements in 230th dating, 230th and 234u half-life
 277 values, and u-th isotopic measurements by multi-collector inductively coupled plasma
 278 mass spectrometry. *Earth and Planetary Science Letters*, *371-372*, 82-91. Retrieved from
 279 <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0012821X13001878> doi:
 280 <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2013.04.006>
- 281 Dreybrodt, W. (1999). Chemical kinetics, speleothem growth and climate. *Boreas*, *28*(3),
 282 347-356. Retrieved from [https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1502-3885.1999.tb00224.x)
 283 [.1502-3885.1999.tb00224.x](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1502-3885.1999.tb00224.x) doi: <https://doi.org/10.1111/j.1502-3885.1999.tb00224.x>
- 284 Dreybrodt, W., & Scholz, D. (2011). Climatic dependence of stable carbon and oxygen
 285 isotope signals recorded in speleothems: From soil water to speleothem calcite. *Geochimica*
 286 *et Cosmochimica Acta*, *75*(3), 734-752. Retrieved from [https://www.sciencedirect](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016703710006277)
 287 [.com/science/article/pii/S0016703710006277](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016703710006277) doi: [https://doi.org/10.1016/j.gca](https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.11.002)
 288 [.2010.11.002](https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.11.002)
- 289 Dunlop, J., & Özdemir, O. (1997). *Rock Magnetism: Fundamentals and frontiers* (1st
 290 ed.; T. David Edwards (Imperial College of Science & Medicine), Eds.). Cambridge:
 291 Cambridge University Press.
- 292 Edwards, R., Gallup, C., & Cheng, H. (2003, 01). Uranium-series Dating of Marine and La-
 293 custrine Carbonates. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, *52*(1), 363-405. Retrieved
 294 from <https://doi.org/10.2113/0520363> doi: [10.2113/0520363](https://doi.org/10.2113/0520363)
- 295 Frisia, S. (2015). Microstratigraphic logging of calcite fabrics in speleothems as tool for
 296 palaeoclimate studies. *International Journal of Speleology*, *44*(1), 1-16. doi: [10.5038/](https://doi.org/10.5038/1827-806X.44.1.1)
 297 [1827-806X.44.1.1](https://doi.org/10.5038/1827-806X.44.1.1)
- 298 Frisia, S., Borsato, A., Fairchild, I. J., & McDermott, F. (2000, 09). Calcite Fabrics, Growth
 299 Mechanisms, and Environments of Formation in Speleothems from the Italian Alps and
 300 Southwestern Ireland. *Journal of Sedimentary Research*, *70*(5), 1183-1196. Retrieved
 301 from <https://doi.org/10.1306/022900701183> doi: [10.1306/022900701183](https://doi.org/10.1306/022900701183)
- 302 Heslop, D., Roberts, A. P., & Hawkins, R. (2014, 02). A statistical simulation of magnetic
 303 particle alignment in sediments. *Geophysical Journal International*, *197*(2), 828-837.
 304 Retrieved from <https://doi.org/10.1093/gji/ggu038> doi: [10.1093/gji/ggu038](https://doi.org/10.1093/gji/ggu038)
- 305 Jaqueto, P., Trindade, R. I. F., Feinberg, J. M., Carmo, J., Novello, V. F., Stríkis, N. M., ...
 306 Karmann, I. (2021). Magnetic mineralogy of speleothems from tropical-subtropical sites of
 307 south america. *Frontiers in Earth Science*, *9*. Retrieved from [https://www.frontiersin](https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/feart.2021.634482)
 308 [.org/articles/10.3389/feart.2021.634482](https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/feart.2021.634482) doi: [10.3389/feart.2021.634482](https://doi.org/10.3389/feart.2021.634482)
- 309 Jaqueto, P., Trindade, R. I. F., Hartmann, G. A., Novello, V. F., Cruz, F. W., Karmann, I.,
 310 ... Feinberg, J. M. (2016). Linking speleothem and soil magnetism in the pau d'alto cave

- 311 (central south america). *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 121(10), 7024-
 312 7039. Retrieved from [https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/](https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/2016JB013541)
 313 2016JB013541 doi: <https://doi.org/10.1002/2016JB013541>
- 314 Jaqueto, P., Trindade, R. I. F., Terra-Nova, F., Feinberg, J. M., Novello, V. F., Stríkis,
 315 N. M., ... Edwards, R. L. (2022, mar). Stalagmite paleomagnetic record of a quiet
 316 mid-to-late Holocene field activity in central South America [Journal Article]. *Nature*
 317 *Communications*, 13(1), 1349. Retrieved from [https://www.nature.com/articles/](https://www.nature.com/articles/s41467-022-28972-8)
 318 s41467-022-28972-8 doi: 10.1038/s41467-022-28972-8
- 319 Katari, K., & Bloxham, J. (2001). Effects of sediment aggregate size on drm intensity:
 320 a new theory. *Earth and Planetary Science Letters*, 186(1), 113-122. Retrieved from
 321 <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0012821X00003861> doi:
 322 [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(00\)00386-1](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(00)00386-1)
- 323 Kaufmann, G. (2003). Stalagmite growth and palaeo-climate: the numerical perspective.
 324 *Earth and Planetary Science Letters*, 214(1), 251-266. Retrieved from [https://www](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0012821X03003698)
 325 [.sciencedirect.com/science/article/pii/S0012821X03003698](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0012821X03003698) doi: [https://doi](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(03)00369-8)
 326 [.org/10.1016/S0012-821X\(03\)00369-8](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(03)00369-8)
- 327 Lascu, I., & Feinberg, J. M. (2011). Speleothem magnetism. *Quaternary Science Re-*
 328 *views*, 30(23), 3306-3320. Retrieved from [https://www.sciencedirect.com/science/](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0277379111002423)
 329 [article/pii/S0277379111002423](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0277379111002423) doi: [https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2011.08](https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2011.08.004)
 330 [.004](https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2011.08.004)
- 331 Lascu, I., Feinberg, J. M., Dorale, J. A., Cheng, H., & Edwards, R. L. (2016, 02). Age of the
 332 Laschamp excursion determined by U-Th dating of a speleothem geomagnetic record from
 333 North America. *Geology*, 44(2), 139-142. Retrieved from [https://doi.org/10.1130/](https://doi.org/10.1130/G37490.1)
 334 [G37490.1](https://doi.org/10.1130/G37490.1) doi: 10.1130/G37490.1
- 335 Latham, A., Schwarcz, H., & Ford, D. (1986). The paleomagnetism and u-th dating of mexi-
 336 can stalagmite, das2. *Earth and Planetary Science Letters*, 79(1), 195-207. Retrieved from
 337 <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0012821X86900531> doi:
 338 [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(86\)90053-1](https://doi.org/10.1016/0012-821X(86)90053-1)
- 339 Maxbauer, D. P., Feinberg, J. M., & Fox, D. L. (2016a). Magnetic mineral assemblages
 340 in soils and paleosols as the basis for paleoprecipitation proxies: A review of magnetic
 341 methods and challenges. *Earth-Science Reviews*, 155, 28-48. Retrieved from [https://](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0012825216300137)
 342 www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0012825216300137 doi: [https://](https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2016.01.014)
 343 doi.org/10.1016/j.earscirev.2016.01.014
- 344 Maxbauer, D. P., Feinberg, J. M., & Fox, D. L. (2016b). MAX UnMix: A web application
 345 for unmixing magnetic coercivity distributions. *Computers and Geosciences*, 95, 140-145.
 346 Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.cageo.2016.07.009> doi: 10.1016/
 347 [j.cageo.2016.07.009](http://dx.doi.org/10.1016/j.cageo.2016.07.009)
- 348 Nagata, T. (1961). *Rock Magnetism*. Tokyo: Maruzen Company Ltd.
- 349 Osete, M.-L., Martín-Chivelet, J., Rossi, C., Edwards, R. L., Egli, R., Muñoz-García, M. B.,
 350 ... Heller, F. (2012). The blake geomagnetic excursion recorded in a radiometrically dated
 351 speleothem. *Earth and Planetary Science Letters*, 353-354, 173-181. Retrieved from
 352 <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0012821X12004232> doi:
 353 <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.07.041>
- 354 Perkins, A. M. (1996). Observations under electron microscopy of magnetic min-
 355 erals extracted from speleothems. *Earth and Planetary Science Letters*, 139(1),
 356 281-289. Retrieved from [https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0012821X96000131)
 357 [0012821X96000131](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0012821X96000131) doi: [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(96\)00013-1](https://doi.org/10.1016/0012-821X(96)00013-1)
- 358 Roberts, A. P., Tauxe, L., & Heslop, D. (2013). Magnetic paleointensity stratigraphy and
 359 high-resolution quaternary geochronology: successes and future challenges. *Quaternary*
 360 *Science Reviews*, 61, 1-16. Retrieved from [https://www.sciencedirect.com/science/](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0277379112004404)
 361 [article/pii/S0277379112004404](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0277379112004404) doi: [https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2012.10](https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2012.10.036)
 362 [.036](https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2012.10.036)
- 363 Rusanov, V., Gilson, R. G., Lougear, A., & Trautwein, A. X. (2000). Mössbauer, magnetic,
 364 X-ray fluorescence and transmission electron microscopy study of natural magnetic ma-

- 365 terials from speleothems: Haematite and the Morin transition. *Hyperfine Interactions*,
366 128(4), 353–373. doi: 10.1023/A:1012668623559
- 367 Shcherbakov, V. P., & Shcherbakova, V. V. (1983, feb). On the theory of depositional remanent
368 magnetization in sedimentary rocks. *Geophysical Surveys*, 5(4), 369–380. Retrieved
369 from <http://link.springer.com/10.1007/BF01453987> doi: 10.1007/BF01453987
- 370 Shi, T., Ding, J., Zhu, Z., Zhang, H., & Huang, J. (2022). Occurrence and distribution pat-
371 terns of magnetic particles within stalagmite growth laminae. *Geochemistry, Geophysics,*
372 *Geosystems*, 23(9), e2022GC010487. Retrieved from [https://agupubs.onlinelibrary](https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/2022GC010487)
373 *.wiley.com/doi/abs/10.1029/2022GC010487* (e2022GC010487 2022GC010487) doi:
374 <https://doi.org/10.1029/2022GC010487>
- 375 Stacey, F. D. (1972). On the role of Brownian motion in the control of detrital re-
376 manent magnetization of sediments. *Pure and Applied Geophysics PAGEOPH*, 98(1),
377 139–145. Retrieved from <http://link.springer.com/10.1007/BF00875588> doi:
378 10.1007/BF00875588
- 379 Strauss, B. E., Strehlau, J. H., Lascu, I., Dorale, J. A., Penn, R. L., & Feinberg, J. M.
380 (2013). The origin of magnetic remanence in stalagmites: Observations from electron
381 microscopy and rock magnetism. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 14(12), 5006-
382 5025. Retrieved from [https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/](https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/2013GC004950)
383 2013GC004950 doi: <https://doi.org/10.1002/2013GC004950>
- 384 Tauxe, L., Steindorf, J. L., & Harris, A. (2006). Depositional remanent magnetization: To-
385 ward an improved theoretical and experimental foundation. *Earth and Planetary Science*
386 *Letters*, 244(3), 515-529. Retrieved from [https://www.sciencedirect.com/science/](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0012821X06001324)
387 *article/pii/S0012821X06001324* doi: <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2006.02.003>
- 388 Trindade, R. I. F., Jaqueto, P., Terra-Nova, F., Brandt, D., Hartmann, G. A., Feinberg,
389 J. M., ... Edwards, R. L. (2018, dec). Speleothem record of geomagnetic South Atlantic
390 Anomaly recurrence. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 115(52), 13198–
391 13203. Retrieved from <https://pnas.org/doi/full/10.1073/pnas.1809197115> doi:
392 10.1073/pnas.1809197115

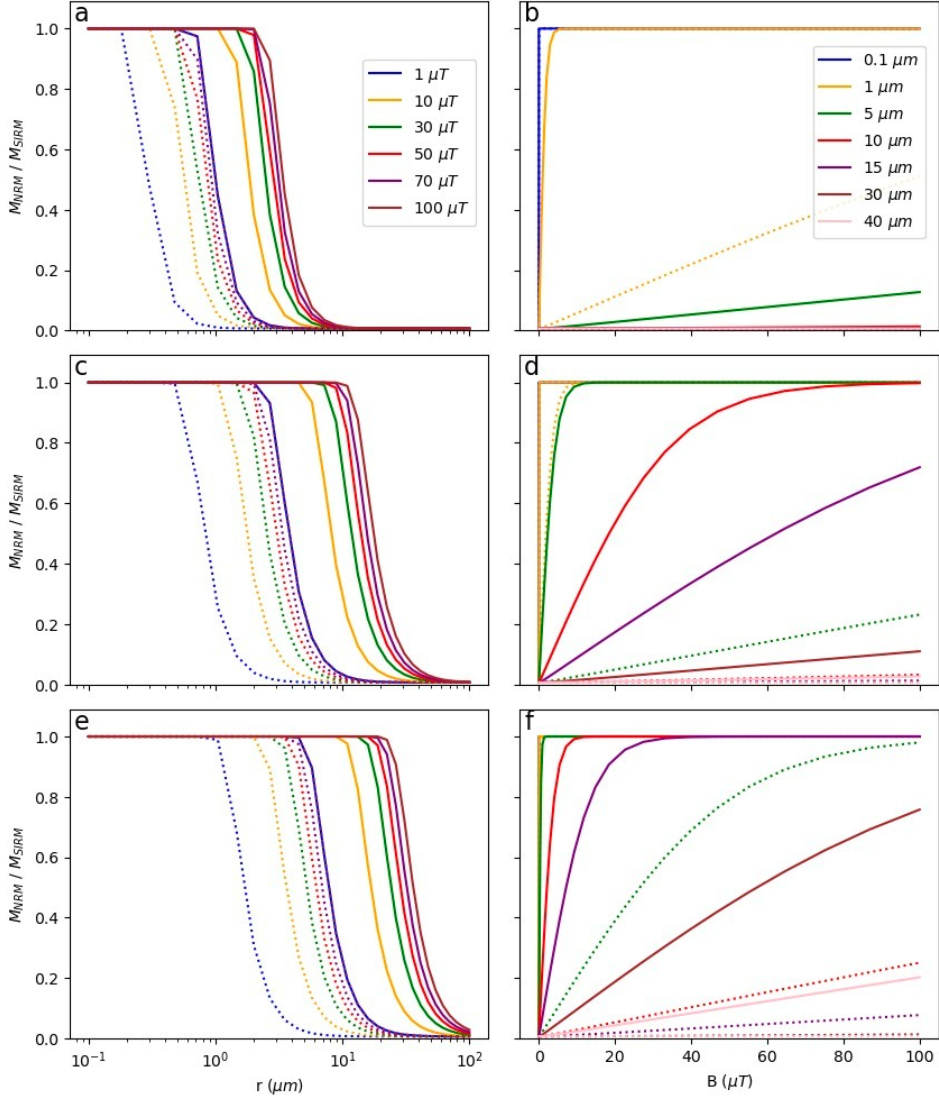


Figure 3. Simulations of alignment efficiency (NRM/SIRM) for magnetite/maghemite (continuous lines) and hematite (stippled lines). In the left panel, we hold B constant and vary r , whereas in the right panel we hold r constant and vary B . For (a) and (b) simulations consider a water film of 0.1mm from Equation 2. Calcite precipitation times were modeled for 230 s for (c) and (d), and 2000 s for (e) and (f), using Equation 1. These values were taken from numerical and experimental work on speleothem precipitation (Baker et al., 1998; Dreybrodt & Scholz, 2011). Magnetic moments for magnetite/maghemite are $5 \times 10^{-15}\text{ Am}^2$ and for hematite are $5 \times 10^{-17}\text{ Am}^2$. Viscosity is $10^{-3}\text{ kg m}^{-1}\text{ s}^{-1}$.

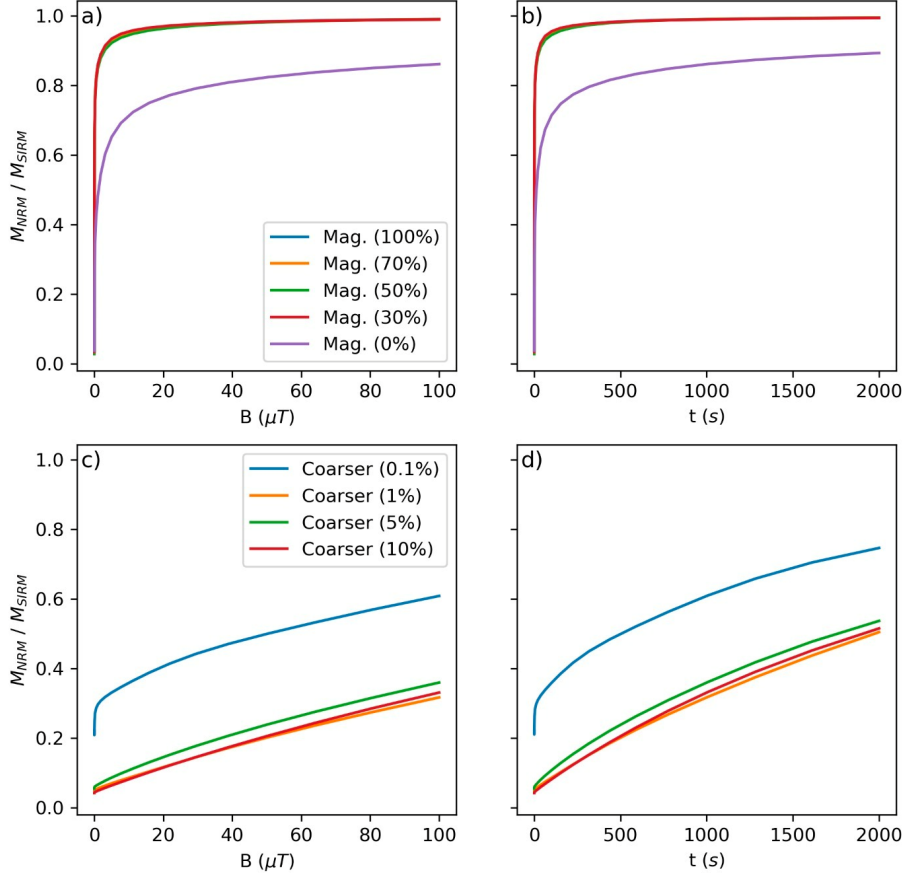


Figure 4. Simulations of alignment efficiency (NRM/SIRM) for an assembly of 10,000 particles with grain sizes varying from 0.1 to 10 μm . The alignment of magnetite/maghemite and hematite mixtures is simulated for (a) magnetic field and (b) time. In (a) the time is held constant at 500 s and in (b) the field is held constant at 50 μT . In (c) and (d) we simulate the effect of adding a small fraction (0.1%, 1% and 5%) of coarse magnetic particles (sizes between 100 and 300 m) with magnetic moment of $10^{-12} Am^2$. In all models, viscosity is $10^{-3} kg m^{-1} s^{-1}$.

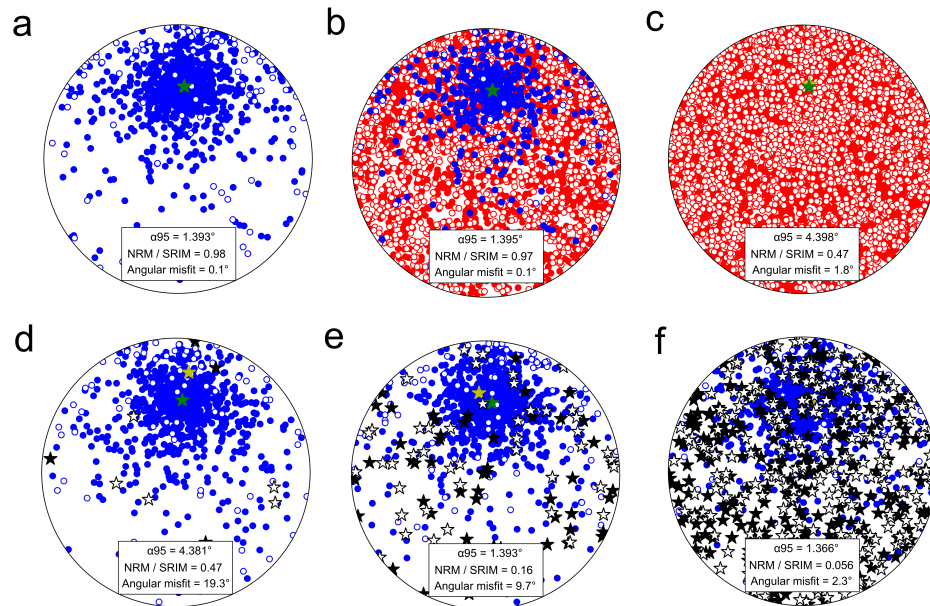


Figure 5. Stereoplots with simulations for the assembly of 10,000 grains with two log-Gaussian distribution centered in 0.1 and 5 μm and a coarser particle size distribution centered around 300 μm . The upper panel shows the effect of different amounts of fine-grained magnetite/maghemite (in blue) and hematite (in red) on alignment efficiency for (a) 100% magnetite, (b) 50% magnetite, 50% hematite and (c) 100% hematite. The lower panel shows the effect of alignment efficiency due to the addition of (d) 0.1%, (e) 1% and (f) 5% of coarse grains (black stars) in the previous distribution. The directions of NRM and the local magnetic field are indicated, respectively, by red and yellow stars.