

**PROGRAMA DE
PÓS-GRADUAÇÃO
EM GEOCIÊNCIAS
E MEIO AMBIENTE**

**ESTUDO COMPARATIVO DAS TAXAS DE CRESCIMENTO
RECENTE DE ESPELEOTEMAS CARBONÁTICOS DE
CAVERNAS PELO MÉTODO GEOCRONOLÓGICO DO Pb-210**

André Ponce Figols

Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Campus de Rio Claro

Rio Claro (SP)
2022

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“Júlio de Mesquita Filho”

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Câmpus de Rio Claro

ANDRÉ PONCE FIGOLS

ESTUDO COMPARATIVO DAS TAXAS DE CRESCIMENTO RECENTE
DE ESPELEOTEMAS CARBONÁTICOS DE CAVERNAS PELO MÉTODO
GEOCRONOLÓGICO DO Pb-210

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Instituto de Geociências e Ciências Exatas do
Câmpus de Rio Claro, da Universidade
Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”,
como parte dos requisitos para obtenção do
título de Mestre em Geociências e Meio
Ambiente

Orientador: Prof. Dr. Daniel Marcos Bonotto

Rio Claro - SP

2022

F473e Figols, André Ponce
Estudo comparativo das taxas de crescimento recente de
espeleotemas carbonáticos de cavernas pelo método geocronológico
do Pb-210 / André Ponce Figols. -- Rio Claro, 2022
120 p. : il., tabs., fotos

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp),
Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro
Orientador: Daniel Marcos Bonotto

1. Geocronologia. 2. Geologia isotópica. 3. Chumbo. 4.
Espeleologia. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de
Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

ANDRÉ PONCE FIGOLS

ESTUDO COMPARATIVO DAS TAXAS DE CRESCIMENTO RECENTE
DE ESPELEOTEMAS CARBONÁTICOS DE CAVERNAS PELO MÉTODO
GEOCRONOLÓGICO DO Pb-210

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Instituto de Geociências e Ciências Exatas do
Câmpus de Rio Claro, da Universidade
Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”,
como parte dos requisitos para obtenção do
título de Mestre em Geociências e Meio
Ambiente

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Daniel Marcos Bonotto – orientador
IGCE / UNESP/Rio Claro (SP)

Prof. Dr. Antônio Carlos Artur
IGCE / UNESP/Rio Claro (SP)

Prof. Dr. Luiz Carlos Ruiz Pessenda
CENA / USP/Piracicaba (SP)

Conceito: Aprovado.

Rio Claro (SP), 28 de abril de 2022

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, minha família, que com toda dedicação, amor e confiança fez possível mais esta fase da minha vida. Cito em especial: minha mãe Eliana, meu pai Juan e minha irmã Isabel.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Agradeço a CAPES pelo suporte financeiro, que possibilitou a realização deste projeto de mestrado juntamente ao Programa de Pós-Graduação em Geociências e Meio Ambiente.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Daniel Marcos Bonotto, por ser um exemplo de pessoa íntegra. Obrigado por todos os ensinamentos, suportes e contribuições pertinentes.

Aos grandes amigos Raphael Parra e Marta Lilian Victorino Patricio, cuja participação foi imprescindível para a realização das etapas de campo deste trabalho. Obrigado pelas companhias em viagens, aventuras em cavernas, memoráveis risadas e sábios conselhos tanto na vida acadêmica quanto pessoal.

A todos aqueles me ajudaram e tornaram possível minha ida a Pains (MG): Lucélio Nativo da Assunção do Espeleogruppo Pains (EPA), membros da Sociedade Excursionista e Espeleológica (SEE) e Dona Dora.

A todos que me ajudaram e tornaram possível a viagem de campo a Curitiba (PR), em especial os membros Paulo Rodrigo Simões, Gisele Sessegolo e Rafael Balestieri do Grupo de Estudos Espeleológicos do Paraná (GEEP-Açungui); Mauricio José Antoniacomi e Maicon Barros do Departamento de Turismo de Rio Branco do Sul (PR); e a gestora Beatriz Pereira do Parque Natural Municipal Gruta do Bacaetava (Colombo – PR).

Aos integrantes do laboratório, que, mesmo durante o isolamento devido à pandemia, mantiveram o bom humor e a solicitude intactos. Em especial o servidor técnico Fábio pelas análises laboratoriais, e a colega de mestrado Gabrielle pelas risadas, companhias de comilança e amizade.

A todos os membros do Espeleo Grupo Rio Claro (EGRIC), pela constante troca de conhecimentos e cativação nesta bela ciência que é a espeleologia.

Aos eternos amigos que a graduação me deu pelos momentos de conversas nostálgicas, celebrações de conquistas, conselhos profissionais e pessoais. Em especial ao “Bigode”, por continuar sendo meu companheiro de república por mais dois anos. Aos amigos de longa data de São José dos Campos e de Jacareí, os quais, por mais distantes que estejam, há anos me acompanham de perto e me apoiam incondicionalmente.

RESUMO

Espeleotemas carbonáticos contêm altas concentrações de Pb-210 em sua composição, e esse excesso pode ser empregado na determinação de suas taxas de crescimento recentes para uma escala de tempo em até 120 anos. Contudo, dados referentes a tal aplicação desse método geocronológico são escassos no Hemisfério Sul, sendo a maioria dos estudos pautada em localidades de clima temperado dos continentes norte-americano e asiático. Tal carência de dados dificulta uma comparação investigativa sobre os principais parâmetros físicos que influenciam na velocidade de precipitação do carbonato de cálcio em cavernas. Nesse contexto, o presente trabalho descreve o registro de taxas de crescimento longitudinais de espeleotemas carbonáticos amostrados em distintas regiões brasileiras: Pains (centro oeste de Minas Gerais) e Região Metropolitana de Curitiba (RMC, leste do Paraná), cujos climas são subtropical de invernos secos (Cwa) e temperado úmido (Cfb), respectivamente. Segmentos de espessura variável de oito estalactites foram submetidos à dissolução de HCl, deposição de Po-210 em discos de cobre e análise de Po-210 por espectrometria alfa para se obter os dados de concentração de atividade. Os dados de concentração de atividade de Po-210 adquiridos forneceram os valores de Pb-210 devido às condições de equilíbrio radioativo secular entre esses radionuclídeos. Embora todos os espeleotemas exibissem excesso de Pb-210 em seus segmentos sequenciais, para três dos oito amostrados não foi possível estimar a taxa de crescimento longitudinal. A média das taxas de crescimento dos espeleotemas procedentes do município de Pains (MG) é de 1,6 mm/ano, enquanto a média obtida para os outros oriundos da RMC equivale a 1,2 mm/ano. A princípio, condicionantes tanto climáticos (temperatura e umidade) como geológicos (composição química, padrão estrutural regional etc.) exercem influência na cinética de reação de dissolução e consequente precipitação do carbonato de cálcio; entretanto, futuros estudos ainda são necessários para entender a complexidade de atuação desses fatores.

Palavras-chave: Chumbo-210. Taxas de crescimento. Espeleotemas carbonáticos recentes. Pains (MG). Região Metropolitana de Curitiba (RMC).

ABSTRACT

Carbonate speleothems contain high concentrations of excess Pb-210, and that amount can be used to estimate modern growth rates up to a 120-years timescale. However, data referring to such application of this geochronological method are scarce in the Southern Hemisphere, with most studies based on temperate climate locations in the North American and Asian continents. Such a lack of data makes it difficult to approach an investigative comparison of the main physical parameters that influence the precipitation rate of calcium carbonate in caves. In this context, the present study describes the record of longitudinal growth rates of carbonate speleothems sampled in different Brazilian regions: Pains municipality (midwestern Minas Gerais State) and Curitiba Metropolitan Area (CMA, eastern Paraná State), whose climates are subtropical with dry winter (Cwa) and wet temperate (Cfb), respectively. Segments of variable thickness from eight stalactites samples were subjected to HCl dissolution, Po-210 deposition onto copper discs, and Po-210 analysis by alpha spectrometry for yielding the activity concentration data. Po-210 activity concentration data provided the Pb-210 values due to secular radioactive equilibrium conditions between these radionuclides. Although all samples exhibited a quantifiable measure of the Pb-210 activity concentration in their sectional layers, only five of eight stalactites were possible to estimate a longitudinal growth rate. The mean growth rate of the speleothems collected at Pains municipality is 1.6 mm/year, whereas the mean growth rate obtained for the others from CMA is 1.2 mm/year. At first, both climatic (temperature and humidity) and geological (chemical composition, regional structural pattern, etc.) conditions influence the dissolution reaction kinetics and consequent precipitation of calcium carbonate; nevertheless, future investigations are still necessary to understand the complexity of these factors.

Keywords: Pb-210 dating method. Growth rates. Modern carbonate speleothems. Pains (MG). Curitiba Metropolitan Area (CMA).

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Perfil cárstico clássico, com destaque para as principais reações de dissolução do calcário e precipitação do carbonato de cálcio. Números 1 a 8 exemplificam os principais tipos de espeleotemas carbonáticos com base na morfologia.	14
Figura 2. Mapa de classificação climática, segundo Köppen, dos municípios da área de estudo.	17
Figura 3. Carta de nuclídeos. A cor indica a categoria do nuclídeo: se é estável ou não, e por qual processo ele decai caso seja radioativo. A reta preta sólida a 45° corresponde a $N = Z$. .	19
Figura 4. Representação da emissão de uma partícula α por um núcleo atômico.	21
Figura 5. Representação da emissão de uma partícula β^- por um núcleo atômico.	22
Figura 6. Representação do processo de captura eletrônica e da emissão de raio X característico.	23
Figura 7. Representação da emissão da radiação gama pelo núcleo.	24
Figura 8. Função de atividade de um determinado radionuclídeo, com destaque ao tempo de meia-vida ($T_{1/2}$).	25
Figura 9. Séries naturais de decaimento radiativo do urânio ($4n+2$), tório ($4n$) e actínio ($4n+3$).	27
Figura 10. Esquema simplificado do ciclo hidrogeoquímico do Pb-210.	35
Figura 11. Tempo necessário para o estabelecimento do equilíbrio radioativo entre o Pb-210 e o Po-210.	37
Figura 12. Estrutura em corte de um espeleotema carbonático que se forma a partir da queda d'água no teto da caverna (a-c). O tamanho mínimo é igual ao diâmetro de uma gota de água. Com a água descendo pelo canal central, a precipitação ocorre ao longo da parede interna do canal, sendo possível quantificar o Pb-210 em sua composição.	38
Figura 13. Localização das grutas onde houve amostragem, no município de Pains (MG). ..	44
Figura 14. Localização e rede hidrográfica da bacia do rio São Miguel, alto São Francisco e São Francisco.	46
Figura 15. Climograma do município de Pains (MG).	47
Figura 16. (A) Cráton São Francisco-Congo no contexto de Gondwana Ocidental, com destaque para a cidade de Pains (P) ao extremo sudoeste do Cráton São Francisco. (B) Bacia do São Francisco. (C) Mapa geológico simplificado, com principais unidades estratigráficas e feições estruturais. O quadro vermelho no extremo sudoeste do Cráton indica a localização do município de Pains (MG).	48

Figura 17. Coluna estratigráfica do Grupo Bambuí.	50
Figura 18. Mapa geológico do município de Pains (MG), com destaque para a ocorrência de cavidades naturais.....	51
Figura 19. Espeleotemas característicos das grutas objeto de estudo, localizadas em Pains (MG). (A) Calcita dente-de-cão em parede de salão da Gruta do Brega. (B) Helictites milimétricas a centimétricas localizadas em teto da Gruta do Brega. (C) Ocorrência exuberante de estalagmites, estalactites, colunas, cortinas com estalacites e escorrimentos, em salão próximo à entrada da Gruta do Brega. (D) Dezenas de pérolas centimétricas em chão do conduto principal da Gruta do Baú; destaque também para ocorrência de estalagmites, estalactites e colunas. (E) Travertino principal da Gruta do Baú, com aproximadamente 1,20 m de altura, preenchido de água.	53
Figura 20. Mapa Político da Região Metropolitana de Curitiba (RMC), com destaque em vermelho aos municípios onde se localizam as cavernas foco de estudo deste trabalho – Colombo e Rio Branco do Sul.....	54
Figura 21. Localização das grutas onde houve amostragem, porção centro norte da RMC. ..	55
Figura 22. Climograma representativo dos municípios de Colombo e Rio Branco do Sul (RMC – PR).....	57
Figura 23. Mapa da cobertura vegetal nativa e das principais bacias hidrográficas do estado do Paraná, com destaque para a Região Metropolinata de Curitiba.	58
Figura 24. Mapa geológico simplificado do Escudo Paranaense, com destaque para a área da RMC e a localização das cavernas onde houve amostragem.	60
Figura 25. Mapa geológico da área onde houve amostragem, nos municípios de Colombo e Rio Branco do Sul, centro norte da RMC (PR), com destaque para as cavidades naturais cadastradas.	63
Figura 26. Espeleotemas característicos das grutas objeto de estudo, localizadas na RMC. (A) Passarela metálica sobre o rio Bacaetava na entrada da Gruta do Bacaetava, em Colombo (PR); com destaque para os exuberantes escorrimentos e estalactites. (B) Salão superior da Gruta do Bacaetava, caracterizado pelo teto variando de 1 a 2 m de altura com ocorrência de estalactites, estalagmites, colunas métricas e escorrimentos. (C) Salão da Gruta Campestrinho I, localizada em Rio Branco do Sul (PR), onde há alta densidade de espeleotemas decimétricos, tais como estalactites, canudos, cortinas e estalagmites. (D) Ocorrência de helictites, na Gruta Campestrinho I.	65
Figura 27. Espeleotemas procedentes do município de Pains, centro oeste de Minas Gerais. Coleta <i>in situ</i> das estalactites (A) PEGZ1 e (B) PEGZ2 em diferentes salões na Gruta do Brega. Local de amostragem dos canudos (C) PEGB1 e (D) PEGB2, no salão principal da Gruta do Baú.....	68

Figura 28. Espeleotemas procedentes da Região Metropolitana de Curitiba, leste do Paraná. Coleta *in situ* de (A) CEGB1 e (B) CEGB2 no salão superior da Gruta do Bacaetava, localizada no extremo norte de Colombo (PR). Local de amostragem dos espeleotemas (C) RBEC1 e (D) RBEC2 na Gruta Campestre I, situada em Rio Branco do Sul (PR).....69

Figura 29. Rochas carbonáticas coletadas nos afloramentos onde se alojavam as cavernas. (A) PRGZ (Gruta do Brega, Pains – MG); (B) PRGB (Gruta do Baú, Pains – MG); (C) CRGB (Gruta do Bacaetava, Colombo – PR); (D) RBRC (Gruta Campestre I, Rio Branco do Sul – PR). A barra preta indica a escala de 1 cm.69

Figura 30. Representação esquemática em escala da seção da amostra de espeleotema canudo PEGB1, coletado na Gruta do Baú (sudeste de Pains – MG), em 7 partes (A a G), com suas devidas medições de massa e comprimento do topo para a base.71

Figura 31. Esquema da sequência metodológica adotada para mensuração do Po-210 em espeleotemas carbonáticos.....73

Figura 32. Diagrama esquemático do sistema espectrométrico utilizado na espectrometria alfa para quantificação do Po-210.74

Figura 33. Concentração de atividade de Pb-210 de cada segmento dos espeleotemas carbonáticos procedentes da Gruta do Brega, extremo sudoeste de Pains (MG), plotada em função da distância longitudinal do topo à base. Somente para os valores plotados da estalactite PEGZ2 é possível estimar duas taxas de crescimento vertical conforme o melhor ajuste à curva de decaimento exponencial da concentração de atividade de Pb-210 (linhas pontilhadas), segundo a Equação (28). A letra “X” no gráfico da amostra PEGZ2 corresponde à média dos valores de concentração de atividade de Pb-210 dos segmentos anteriores mais próximos ao topo, plotados em cinza.81

Figura 34. Concentração de atividade de Pb-210 de cada segmento dos espeleotemas carbonáticos procedentes da Gruta do Baú, sudeste de Pains (MG), plotada em função da distância longitudinal do topo à base. As linhas pontilhadas representam o melhor ajuste à curva de decaimento exponencial da concentração de atividade de Pb-210, conforme a Equação (28). A letra “X” no gráfico da amostra PEGB1 corresponde à média dos valores de concentração de atividade de Pb-210 dos segmentos anteriores mais próximos ao topo, plotados em cinza. Os pontos cinzas no gráfico do canudo PEGB2 correspondem aos valores descartados (*outliers*) para a obtenção da taxa de crescimento longitudinal.82

Figura 35. Espeleotemas amostrados em Pains (MG), em escala, e suas respectivas taxas de crescimento longitudinal obtidas. Da esquerda para a direita: PEGB1, PEGB2, PEGZ1 e PEGZ2. A média das taxas obtidas em Pains (MG) é de 1,4 mm/ano. A letra “X” em vermelho indica a ausência do valor referente à taxa de crescimento da estalactite PEGZ1, que não foi possível estimar via análises da atividade de Pb-210 ($= A_{Po}$) no perfil longitudinal.84

Figura 36. Concentração de atividade de Pb-210 de cada segmento dos espeleotemas carbonáticos procedentes da Gruta do Bacaetava, localizada no Parque Natural Municipal Gruta do Bacaetava, extremo norte de Colombo (PR), plotada em função da distância longitudinal do topo à base. Somente a partir dos valores plotados do canudo CEGB1 é possível estimar taxa de crescimento vertical conforme o melhor ajuste à curva de decaimento exponencial da concentração de atividade de Pb-210 (linha pontilhada), segundo a Equação (28). A letra “X”

no gráfico da amostra CEGB1 corresponde à média dos valores de concentração de atividade de Pb-210 dos dois segmentos anteriores, plotados em cinza.87

Figura 37. Concentração de atividade de Pb-210 de cada segmento dos espeleotemas carbonáticos procedentes da Gruta Campestre I, zona sul de Rio Branco do Sul (PR), plotada em função da distância longitudinal do topo à base. As linhas pontilhadas ao longo do perfil vertical do canudo RBEC1 representam os melhores ajustes às curvas de decaimento exponencial da concentração de atividade de Pb-210, conforme a Equação (28). Para tal amostra, é possível estimar 3 taxas de crescimento vertical. O canudo RBEC2, por sua vez, não apresenta o comportamento ideal para a determinação da taxa de crescimento.88

Figura 38. Espeleotemas amostrados na Região Metropolitana de Curitiba (RMC), em escala, e suas respectivas taxas de crescimento longitudinal obtidas. Da esquerda para a direita: RBEC1, RBEC2, CEGB1 e CEGB2. A média das taxas obtidas para RMC equivale a 1,2 mm/ano. A letra “X” em vermelho indica a ausência do valor referente à taxa de crescimento dos canudos CEGB2 e RBEC2, que não foi possível estimar via análises da atividade de Pb-210 ($= A_{Po}$) no perfil vertical89

Figura 39. Comparação, da esquerda para a direita, entre os climogramas dos municípios de Pains (MG); Colombo e Rio Branco do Sul (PR); Iporanga (SP); e San Saba (Texas, EUA). 93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Intervalos de concentração média de urânio (em ppm) para os principais tipos de rochas ígneas, sedimentares e metamórficas.	31
Tabela 2. Isótopos de chumbo presentes nas séries radioativas naturais.....	33
Tabela 3. Taxas de crescimento vertical (Taxa Long.) e lateral (Taxa Lat.) de espeleotemas carbonáticos ao redor do mundo, obtidas pelo método geocronológico do Pb-210.....	40
Tabela 4. Principais características morfológicas dos espeleotemas carbonáticos amostrados.	68
Tabela 5. Massa, comprimento e concentração de atividade de Pb-210 ($A_{Po} = A_{Pb}$) dos segmentos de espeleotemas carbonáticos coletados na Gruta do Brega, extremo sudoeste de Pains (MG).	79
Tabela 6. Massa, comprimento e concentração de atividade de Pb-210 ($A_{Po} = A_{Pb}$) dos segmentos de espeleotemas carbonáticos coletados na Gruta do Baú, sudeste de Pains (MG).	80
Tabela 7. Massa, comprimento e concentração de atividade de Pb-210 ($A_{Po} = A_{Pb}$) dos segmentos de espeleotemas carbonáticos coletados na Gruta do Bacaetava, extremo norte de Colombo (PR).....	85
Tabela 8. Massa, comprimento e concentração de atividade de Pb-210 ($A_{Po} = A_{Pb}$) dos segmentos de espeleotemas carbonáticos coletados na Gruta Campestrinho I, sul de Rio Branco do Sul (PR).	86
Tabela 9. Concentração de atividade de Pb-210 ($A_{Po} = A_{Pb}$) das rochas carbonáticas coletadas próximas às grutas do Brega (PRGZ), do Baú (PRGB), do Bacaetava (CRGB) e Campestrinho I (RBRC).	96
Tabela 10. Concentração de urânio e razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ para as amostras de rochas carbonáticas coletadas próximas às grutas do Brega (PRGZ), do Baú (PRGB), do Bacaetava (CRGB) e Campestrinho I (RBRC).....	96

SUMÁRIO

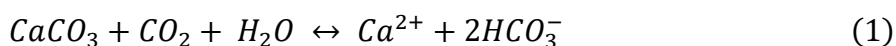
1	INTRODUÇÃO.....	13
1.1	Objetivos.....	17
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	18
2.1	O núcleo atômico	18
2.2	Radioatividade	20
2.2.1	<i>Decaimento alfa (α).....</i>	20
2.2.2	<i>Decaimento beta (β^-)</i>	21
2.2.3	<i>Decaimento beta (β^+)</i>	22
2.2.4	<i>Captura eletrônica.....</i>	22
2.2.5	<i>Decaimento gama (γ).....</i>	23
2.3	Atividade e tempo de meia-vida	24
2.4	Séries radioativas naturais.....	26
2.5	Equilíbrio radioativo secular	27
2.6	A ocorrência de urânio nas rochas.....	29
3	O Pb-210 COMO TRAÇADOR GEOCRONOLÓGICO.....	32
3.1	Considerações gerais sobre o chumbo e seus isótopos.....	32
3.2	O Pb-210 e suas aplicações.....	33
3.3	Quantificação do Pb-210.....	35
3.3.1	<i>Equilíbrio radioativo entre o Pb-210 e o Po-210.....</i>	36
3.4	Taxas de crescimento recentes de espeleotemas carbonáticos.....	38
3.4.1	<i>Aquisição de dados radiométricos em espeleotemas</i>	41
4	ASPECTOS GERAIS DAS ÁREAS DE AMOSTRAGEM.....	43
4.1	Município de Pains (MG).....	43
4.1.1	<i>Localização e aspectos socioeconômicos.....</i>	43
4.1.2	<i>Aspectos fisiográficos e climáticos.....</i>	44
4.1.3	<i>Contexto geológico regional</i>	47
4.1.4	<i>Contexto geológico local.....</i>	50
4.1.5	<i>Aspectos espeleológicos</i>	52
4.2	Região Metropolitana de Curitiba (RMC).....	54
4.2.1	<i>Localização e aspectos socioeconômicos.....</i>	54
4.2.2	<i>Aspectos fisiográficos e climáticos.....</i>	56
4.2.3	<i>Contexto geológico regional</i>	59

4.2.4	<i>Contexto geológico local: Colombo e Rio Branco do Sul</i>	62
4.2.5	<i>Aspectos espeleológicos</i>	64
5	MATERIAIS E MÉTODOS	66
5.1	Pesquisa bibliográfica	66
5.2	Amostragem	66
5.3	Análises radioquímicas	70
5.3.1	<i>Digestão química</i>	70
5.3.2	<i>Deposição do polônio em lâminas de cobre</i>	72
5.3.3	<i>Espectrometria alfa</i>	73
5.3.4	<i>Desvio Padrão das Contagens</i>	75
5.3.5	<i>Princípio de diluição isotópica</i>	75
5.4	Concentração de urânio e razão de atividade ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) nas rochas	76
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	79
6.1	Taxa de crescimento longitudinal	79
6.1.1	<i>Município de Pains (MG)</i>	79
6.1.2	<i>Região Metropolitana de Curitiba (RMC)</i>	84
6.1.3	<i>Contextualização dos valores obtidos</i>	89
6.2	Concentração de atividade de Pb-210, concentração de urânio e razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ nas rochas	95
7	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	99
	REFERÊNCIAS	102
	ANEXOS	117
	ANEXO I – Autorização para atividades com finalidade científica N° 77225-1	118

1 INTRODUÇÃO

Espeleotemas são depósitos minerais secundários oriundos de um processo iniciado pela dissolução de minerais das rochas pela água, transporte do material em solução supersaturada, por via de fraturas, e precipitação em ambientes de condições favoráveis. Usualmente são monominerálicos e ocorrem no teto, parede e chão de cavidades naturais. Embora mais de 250 minerais possam compor a matriz desses depósitos (HILL; FORTI, 1997), os dois principais são calcita e aragonita (ambos polimorfos de carbonato de cálcio – CaCO_3).

A água natural comumente apresenta gás carbônico (CO_2) dissolvido, o que torna seu pH ligeiramente ácido. Ao infiltrar no solo, a água é enriquecida ainda mais em CO_2 , uma vez que o solo apresenta alto teor desse gás em decorrência da respiração vegetal e da decomposição da matéria orgânica (Figura 1). Devido à alta solubilidade do carbonato de cálcio a águas aciduladas, rochas carbonáticas (calcários, dolomitos e mármore, por exemplo) são as mais favoráveis à dissolução. A precipitação de espeleotemas, por sua vez, ocorre quando a água subterrânea supersaturada em CaCO_3 entra na cavidade natural e perde gás carbônico para o ambiente, pois a concentração de CO_2 atmosférico na caverna é menor do que os teores desse gás dissolvido na água de infiltração. A liberação lenta de CO_2 dissolvido reduz a solubilidade do carbonato na gota d'água e leva à precipitação de calcita cristalina (Figura 1). A equação que descreve essa reação é:

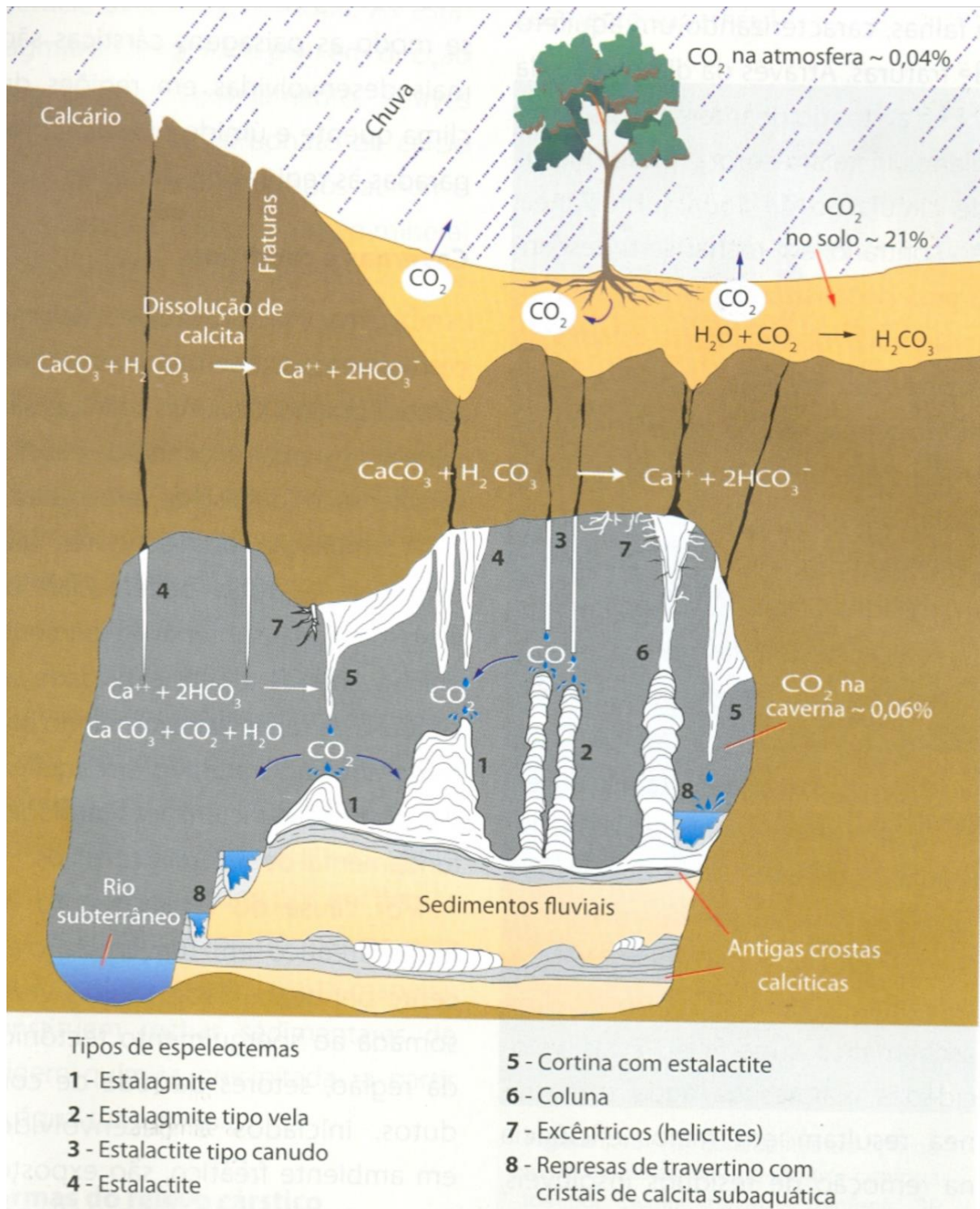


Desta forma, cavernas em rochas carbonáticas são as que exibem os maiores desenvolvimentos de relevo cárstico e, conseqüentemente, apresentam diversidade de espeleotemas (KARMANN, 2009), os quais podem alcançar até dezenas de metros de comprimento. Devido à variedade de morfologias, tais depósitos são classificados segundo a sua forma (Figura 1).

Espeleotemas carbonáticos são extremamente cobiçados por paleoclimatologistas, pois eles preservam informações isotópicas de sua solução geradora. Juntamente com os cristais de calcita/aragonita, diversos núclídeos se precipitam como impurezas na matriz dessas feições, e muitos desses fornecem dados ambientais relevantes referentes a eventos que ocorreram em uma escala de até centena de milhares de anos. Por se situarem em cavernas, um ambiente protegido da erosão superficial, os espeleotemas sofrem pouca ou nenhuma alteração de sua composição química isotópica, o que os torna um parâmetro confiável de estudo. Dentre os métodos mais aplicados para as reconstituições paleoambientais têm-se: as razões isotópicas de oxigênio ($\delta^{18}\text{O}$) e carbono ($\delta^{13}\text{C}$) (MCDERMOTT, 2004; LACHNIET, 2009); e as

concentrações de elementos traços como Sr, Mg e Ba, por exemplo (DESMARCHELIER; HELLSTROM; MCCULLOCH, 2006; FAIRCHILD; TREBLE, 2009).

Figura 1. Perfil cárstico clássico, com destaque para as principais reações de dissolução do calcário e precipitação do carbonato de cálcio. Números 1 a 8 exemplificam os principais tipos de espeleotemas carbonáticos com base na morfologia.



Fonte: Karmann (2009).

As razões de isótopos estáveis $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ presentes na composição do espeleotema, por exemplo, registram a reação de interação da caverna ao ambiente externo, tais como as oscilações de temperatura interna da caverna, que costuma ser a média anual do ambiente externo; variação do tipo de vegetação e a quantidade de infiltração refletida pela descarga de água gotejante (BALDINI, 2010; FAIRCHILD *et al.*, 2006). A partir dos isótopos radioativos (C-14, U-238, Th-232 *etc.*), por sua vez, é possível realizar datações que permitam a construção de um perfil de crescimento ao longo de centena a milhares de anos. Para evitar as incertezas relacionadas a múltiplas fontes de CO_2 , o método de datação urânio-tório (U-Th) é a cronologia mais adequada para obter idades absolutas confiáveis de espeleotemas em uma escala de até 650 mil de anos (FOHLMEISTER *et al.*, 2020; WENDT; LI; EDWARDS, 2021).

Além dessas reconstituições dos últimos milhares de anos, a composição química dos espeleotemas também pode fornecer dados referentes a processos ambientais cuja escala de tempo é ainda mais recente. Águas subterrâneas apresentam altas concentrações de Rn-222, que são derivadas do recuo dos átomos de radônio na fase aquosa durante sua produção a partir da cadeia de decaimento da série do urânio (U-238) (BREISCH, 1968; HAKL; HUNYADI; CSIGE, 1997). Como as águas que escorrem de estalactites para estalagmites em cavernas contêm Rn-222 dissolvido, o Pb-210, radionuclídeo filho da desintegração do Rn-222, se acumula na crescente rede cristalina carbonática desses depósitos secundários (BASKARAN; ILIFFE, 1993). Conforme foi demonstrado por Baskaran e Iliffe (1993), esse excesso de concentração de Pb-210 na composição de espeleotemas carbonáticos pode ser empregado na determinação de suas taxas de crescimento recentes – em até 120 anos. Desde então, diversos estudos aplicaram com sucesso a mesma técnica (BONOTTO; KARMANN; BASKARAN, 2012; CONDOMINES; RIHS, 2006; JO *et al.*, 2010; PAULSEN; LI; KU, 2003; TANAHARA *et al.*, 1998; TANG *et al.*, 2020; WOO *et al.*, 2005; YANG *et al.*, 2007).

Na América do Sul, a única aplicação desse método em espeleotemas carbonáticos foi registrada por Bonotto, Karmann e Baskaran (2012), a partir de uma estalactite tipo canudo com 91 mm de comprimento coletada no Salão das Flores, Caverna de Sanata, município de Iporanga (Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira – SP, Brasil). A taxa de crescimento longitudinal obtida foi de 1,3 mm/ano, o que forneceu uma idade de 71 anos para este canudo. Embora seja um resultado isolado, tal dado é coerente com medidas obtidas em outras localidades do Hemisfério Norte de clima temperado, cujas taxas variam de 0,1 a 1 mm/ano (PERRETTE; JAILLET, 2010). A taxa mais elevada obtida por Bonotto, Karmann e Baskaran (2012) é devido ao clima subtropical úmido do local, com densa cobertura vegetal, o que produz

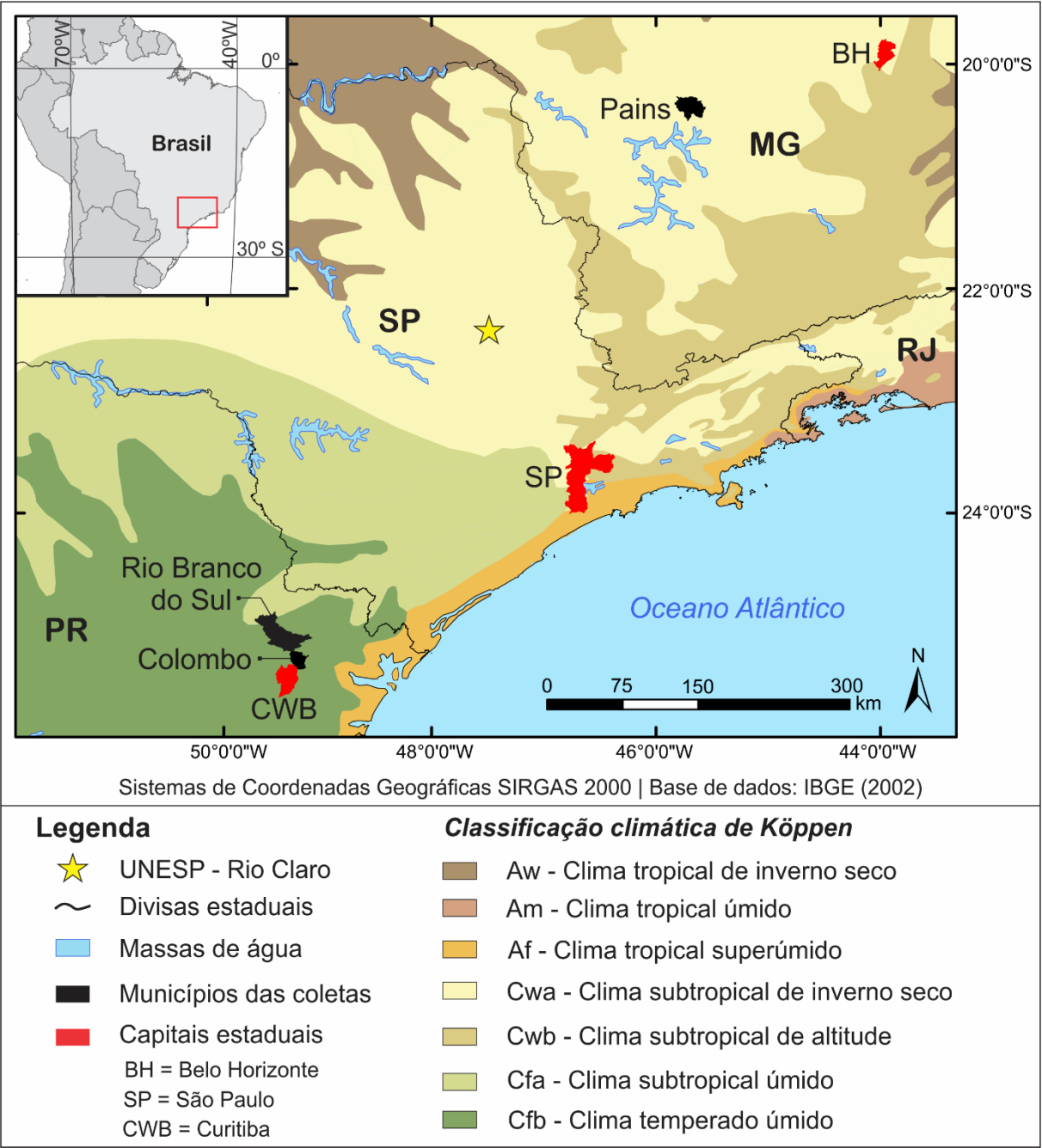
soluções vadosas com altas concentrações saturadas de CaCO_3 que precipitam, consequentemente, mais rápidas (KARMANN, 2016).

Tendo em vista a influência dos condicionantes climáticos nas taxas de crescimento, tem-se como foco de estudo deste trabalho os espeleotemas de cavernas dos municípios de Pains, centro oeste de Minas Gerais; Colombo e Rio Branco do Sul, ambos na região metropolitana de Curitiba, Paraná – duas áreas que apresentam diferentes domínios morfoclimáticos (Figura 2), sendo subtropical de invernos secos e temperado úmido (IBGE, 2002), respectivamente. Trata-se de regiões onde afloram unidades geológicas carbonáticas pré-cambrianas que abrigam cavernas de dimensões de centenas de metros, cujo relevo cárstico é bem desenvolvido com exuberantes ocorrências de espeleotemas (KARMANN, 2016; MEYER, 2018; SILVA DA ROCHA; GENTHNER; RABELO, 2001; YOSHIZUMI, 2019).

A partir da coleta de espeleotemas das grutas do Brega, do Baú (essas duas localizadas em Pains – MG), do Bacaetava (Colombo – PR) e Campestrinho I (Rio Branco do Sul – PR), será possível aplicar de maneira inédita o método geocronológico do Pb-210 nos estados de Minas Gerais e Paraná, suprimindo, assim, a carência desses dados no Brasil. Há diversos estudos sobre a caracterização hidrogeoquímica e geoespeleológica das cavernas desses locais (LUCON, 2018; SILVA DA ROCHA; GENTHNER; RABELO, 2001; TIMO *et al.*, 2009; YOSHIZUMI, 2019), contudo eles não abordam a questão da taxa de crescimento recente. O dado adicional do método Pb-210 é significativo para complementar datações absolutas radiométricas a respeito da espeleogênese local, assim como entender, avaliar e comparar a influência dos condicionantes climáticos e geológicos sobre tal processo químico.

Além disso, vale ressaltar que tais localidades são polos de espeleoturismo no Brasil, com significantes visitas às suas cavidades. Das quatro cavernas objeto de estudo, somente a Gruta do Bacaetava se encontra numa unidade de conservação, que, no caso, é de jurisdição municipal – Parque Natural Municipal Gruta do Bacaetava; e ainda assim também enfrenta casos de depreciação do patrimônio espeleológico local (MARTINHAGO, 2015; SESSEGOLO; THEULEN, 2001). Desta forma, é de suma importância preservar tais cavidades naturais assim como elaborar e atualizar planos de manejo com o intuito de diminuir o impacto depreciativo no meio biótico e abiótico. A partir da divulgação científica sobre a relevância destes depósitos minerais secundários de cavernas, é possível fomentar a geoconservação e a conscientização da população sem que se afete a importância turística para a comunidade local.

Figura 2. Mapa de classificação climática, segundo Köppen, dos municípios da área de estudo.



Fonte: Elaborado pelo autor.

1.1 Objetivos

O objetivo principal do trabalho é determinar, pelo método do Pb-210, as taxas de crescimento recente de espeleotemas carbonáticos de cavernas dos municípios de Pains (MG) – Gruta do Brega e Gruta do Baú – e da região metropolitana de Curitiba (PR) – Gruta do Bacaetava (Colombo) e Gruta de Campestrinho I (Rio Branco do Sul). Assim que obtidas as taxas, almeja-se compará-las entre si e associá-las a demais taxas obtidas em estudos prévios.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 O núcleo atômico

Átomo é a estrutura microscópica base da formação de toda e qualquer substância, sendo composto por um núcleo de carga positiva e uma eletrosfera de carga negativa. O núcleo atômico é composto de partículas chamadas núcleons. Existem duas espécies de núcleons: os prótons, com carga elétrica positiva, e os nêutrons, sem carga elétrica. Já na eletrosfera se encontram os elétrons, partículas de carga de negativa que orbitam ao redor do núcleo atômico.

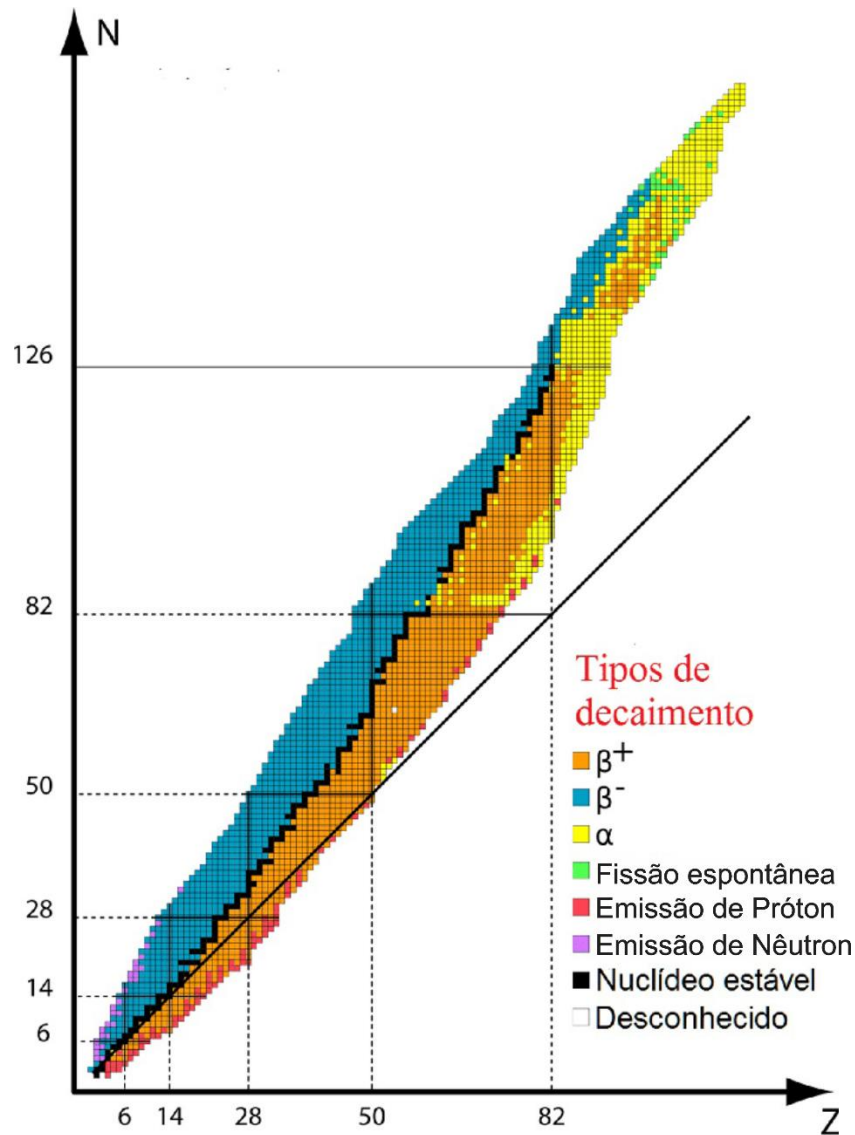
Nuclídeo é uma espécie atômica caracterizada pelo número de prótons, nêutrons e estado energético do núcleo. O núcleo de um elemento da tabela periódica de número atômico Z é constituído de Z prótons e N nêutrons. No átomo neutro correspondente existem, ao redor desse núcleo, Z elétrons.

O raio de um núcleo atômico típico é cerca de dez mil vezes menor que o raio do átomo ao qual pertence, mas contém mais de 99,9% da massa desse átomo. Desta forma, o núcleo compreende quase toda a massa do átomo. O número de massa (A), portanto, corresponde à somatória de núcleons totais existentes, isto é, o número de prótons mais o de nêutrons ($A = Z + N$). Um mesmo elemento químico pode ter diferentes isótopos, ou seja, nuclídeos de mesmo número atômico (Z), porém, com diferentes números de nêutrons (N) e, conseqüentemente, de massa (A).

A grande maioria dos nuclídeos existentes no ambiente é constituída por núcleos atômicos instáveis. A disponibilidade de energia no núcleo define se ele é estável ou instável, sendo este último denominado de radionuclídeo. Dos 118 elementos químicos listados na Tabela Periódica, apenas 94 ocorrem naturalmente no meio ambiente. Entretanto, mesmo os isótopos de ocorrência natural podem ser instáveis e, conseqüentemente, decaírem radioativamente até que se atinja um estado nuclear estável. De acordo com a Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA – sigla em inglês, c2021), embora haja mais de 3000 nuclídeos conhecidos, somente 254 desses são estáveis. Ao plotar em um plano cartesiano todos esses nuclídeos conhecidos, estáveis e instáveis, tendo como eixo das abscissas o número atômico Z e o das ordenadas o número de nêutrons N , obtém-se a denominada Carta de Nuclídeos (Figura 3).

A estabilidade de um núcleo atômico é identificada pela razão entre o número de nêutrons e de prótons que ele possui (N/Z). Para os elementos de número de massa pequeno ($A < 20$), o número de prótons (Z) é igual ou próximo do número de nêutrons (N).

Figura 3. Carta de nuclídeos. A cor indica a categoria do nuclídeo: se é estável ou não, e por qual processo ele decai caso seja radioativo. A reta preta sólida a 45° corresponde a $N = Z$.



Fonte: Modificada de Galetti e Mizrahi (2019).

À medida que o número de massa A vai aumentando, o número de nêutrons aumenta relativamente, chegando a um excesso de cerca de 40% no final da carta (Figura 3). Assim, os núcleos atômicos estão sujeitos a uma tendência de saturação no número de seus constituintes. Quando o número atômico (Z) cresce, a força eletrostática de repulsão também aumenta, e para que o nuclídeo atinja estabilidade, isto é, para que haja um aumento da força atrativa nuclear, o número de nêutrons (N) precisa se elevar (TIPLER; LLEWELLYN, 2014). Nessa perspectiva, os nuclídeos com número de massa superior a 50 ($A > 50$) tendem a ter mais nêutrons do que prótons ($N > Z$), o que é mais vantajoso do ponto de vista energético do núcleo atômico, pois ele se torna mais estável do que um núcleo que tivesse comparativamente menos nêutrons. Já para os núcleos muito pesados (número atômico $Z \geq 83$), as forças coulombianas de repulsão

mútua entre os prótons são suficientemente fortes de maneira que o núcleo se torna instável, tendendo a produzir um decaimento radioativo. Assim, todos os núcleos atômicos com Z maior que 82 são radionuclídeos (Figura 3).

2.2 Radioatividade

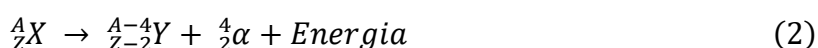
Embora as forças nucleares que unem os prótons aos nêutrons sejam de alta intensidade, elas não são eficientes suficientemente para mantê-los estáveis. Quando um núcleo atômico é instável, ele possui energia excedente. Desta forma, a radioatividade é resultante desse processo de desintegração nuclear para o nuclídeo atingir seu estado elementar estável. Portanto, radioatividade é a propriedade que alguns átomos possuem de emitirem espontaneamente energia excedente na forma de partículas e/ou ondas para se tornarem nuclídeos mais leves e estáveis. Trata-se de um fenômeno físico de ocorrência tanto natural (radioatividade espontânea) como artificial (radioatividade induzida). Esse fenômeno foi descoberto pelo francês Henri Becquerel, em 1896, enquanto trabalhava com materiais fosforescentes que continham urânio em sua composição.

O decaimento radioativo (ou transmutação) é o processo em que um núcleo atômico instável emite radiação, às vezes até de forma sucessiva, a fim de diminuir sua energia nuclear e tornar-se estável. O processo de liberação de energia excedente (desintegração nuclear) ocorre pela emissão de partículas (alfa, beta) e/ou ondas eletromagnéticas (gama). As radiações são produzidas por processos de ajustes que ocorrem no núcleo atômico e/ou nas camadas eletrônicas, ou ainda pela interação de outras radiações ou partículas com o átomo.

O decaimento de um radionuclídeo em um núcleo atômico estável pode ocorrer de diversas formas, sendo as principais abordadas nos seguintes tópicos.

2.2.1 Decaimento alfa (α)

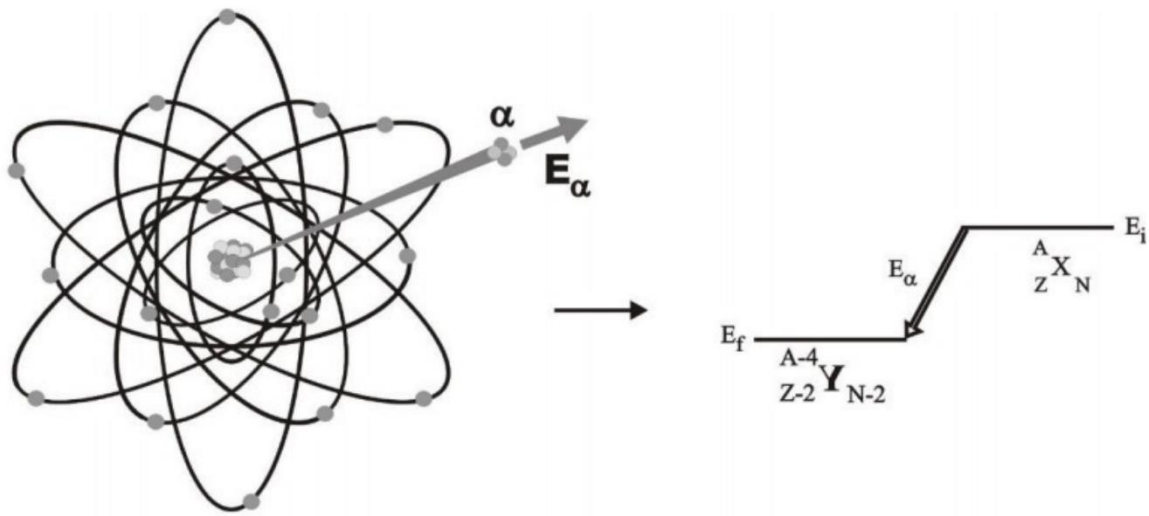
Neste tipo de decaimento, o núcleo atômico pai emite uma partícula alfa (α) cuja configuração nuclear é igual ao elemento Hélio ($Z = 2$, $A = 4$). Assim, o nuclídeo filho resultante desse decaimento apresentará duas unidades a menos de número atômico (Z) e quatro unidades a menos de número de massa (A) quando comparado ao seu radionuclídeo pai (Figura 4). As modificações nucleares após um decaimento alfa podem ser descritas como:



Trata-se de um decaimento com alta liberação energética. Geralmente os núcleos atômicos emissores de partícula α são aqueles com grande número de massa (Figura 3), nos

quais a repulsão eletrostática entre os prótons é muito grande. Apesar de bastante energéticas, essas partículas são relativamente lentas (20.000 km/s) e possuem um pequeno poder de penetração, apenas conseguindo atingir a superfície da pele humana, e são facilmente blindadas (por uma folha de papel alumínio, por exemplo). Contudo, são partículas de carga positiva com alto poder ionizante.

Figura 4. Representação da emissão de uma partícula α por um núcleo atômico.



Fonte: Tauhata *et al.*(2013).

2.2.2 Decaimento beta (β^-)

O decaimento beta pode ser de dois tipos: beta negativo (β^-) e beta positivo (β^+). No primeiro caso, quando o número de nêutrons é grande comparado ao de prótons ($N > Z$), o nuclídeo correspondente pode ser instável a ponto de precisar diminuir o seu número de nêutrons pela transformação de um nêutron (n) em um próton (p). Trata-se, então, do decaimento β^- , cuja transformação é acompanhada da emissão de um elétron (e^-) e de um antineutrino (ν^*):



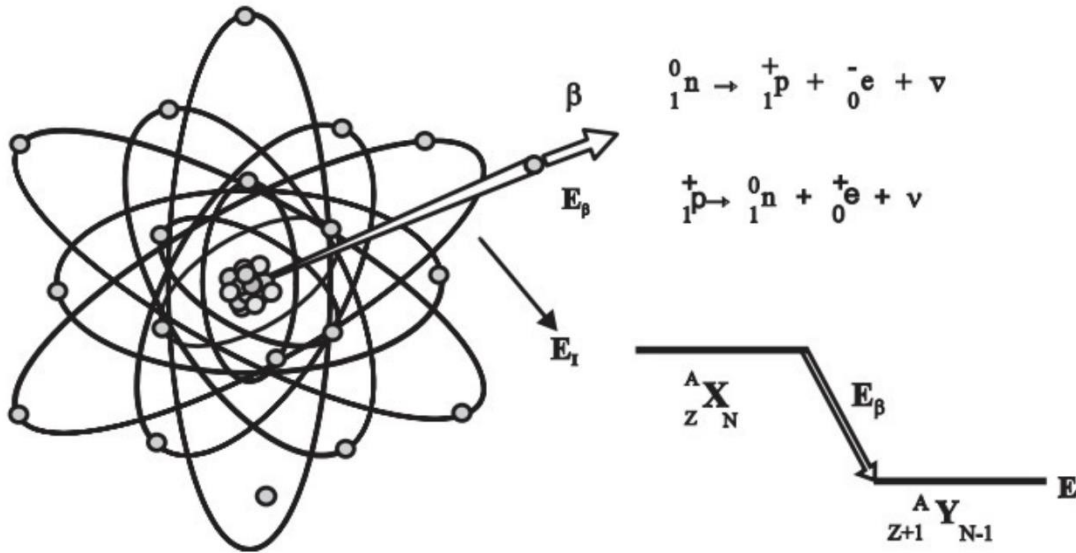
Em um decaimento β^- , quando comparado a seu nuclídeo pai, o nuclídeo filho possui o número atômico (Z) aumentado em uma unidade, ao passo que o número de nêutrons (N) é diminuído em uma unidade, contudo o número de massa (A) permanece constante (Figura 5):



Neste caso, a partícula β é negativa e possui maior alcance que a α , porém é menos ionizante e de massa extremamente pequena. Embora possua menor energia que as partículas α no momento da desintegração, sua velocidade é muito maior, correspondente a

aproximadamente 99% da velocidade da luz (299.792.458 m/s) – o que explica, pois, sua maior penetrabilidade (AQUINO; AQUINO, 2012).

Figura 5. Representação da emissão de uma partícula β^- por um núcleo atômico.



Fonte: Tauhata *et al.*(2013).

2.2.3 Decaimento beta (β^+)

Quando há excesso de prótons em relação ao número de nêutrons ($Z > N$), para que o radionuclídeo alcance a estabilidade ele pode converter um próton (p) em um nêutron (n) a partir da emissão de um elétron positivamente carregado, denominado de pósitron (e^+), e de um neutrino (ν):



Trata-se da partícula beta positivo (β^+), a qual possui as mesmas propriedades de interação que o elétron negativo. Neste tipo de decaimento, o nuclídeo filho tem o mesmo número de massa (A) que o núcleo pai, mas um número atômico (Z) com uma unidade a menos:



2.2.4 Captura eletrônica

A captura eletrônica, processo usualmente concomitante com o decaimento beta (TAUHATA *et al.*, 2013), ocorre quando um elétron de um orbital mais interno (geralmente da camada eletrônica K) é atraído pelo núcleo instável (Figura 6). O elétron (e^-) se combina com um próton (p) do núcleo, resultando na geração de um nêutron (n) e um neutrino (ν):

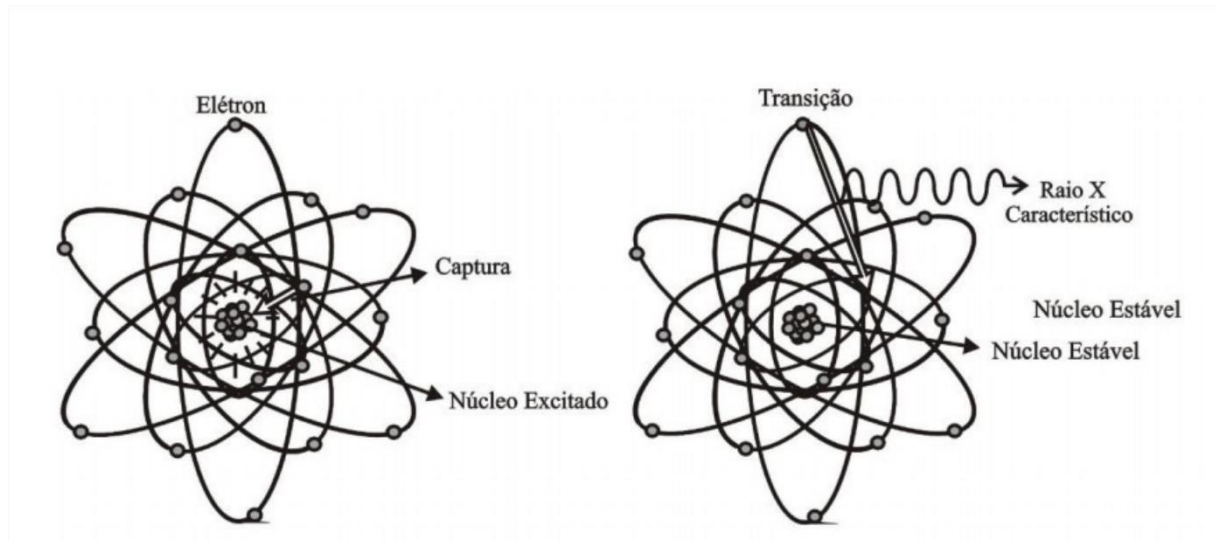


O produto da desintegração é gerado usualmente no estado excitado, originando emissões sucessivas de raios-X até alcançar o estado fundamental (Figura 6) (TAUHATA *et al.*, 2013).

Como o próton se transmuta essencialmente a um nêutron, o número de nêutrons (N) do nuclídeo filho aumenta em uma unidade em relação ao seu radionuclídeo pai, enquanto o número de prótons (Z) diminui em uma unidade, permanecendo inalterado o número de massa (A):



Figura 6. Representação do processo de captura eletrônica e da emissão de raio X característico.



Fonte: Tauhata *et al.*(2013).

2.2.5 Decaimento gama (γ)

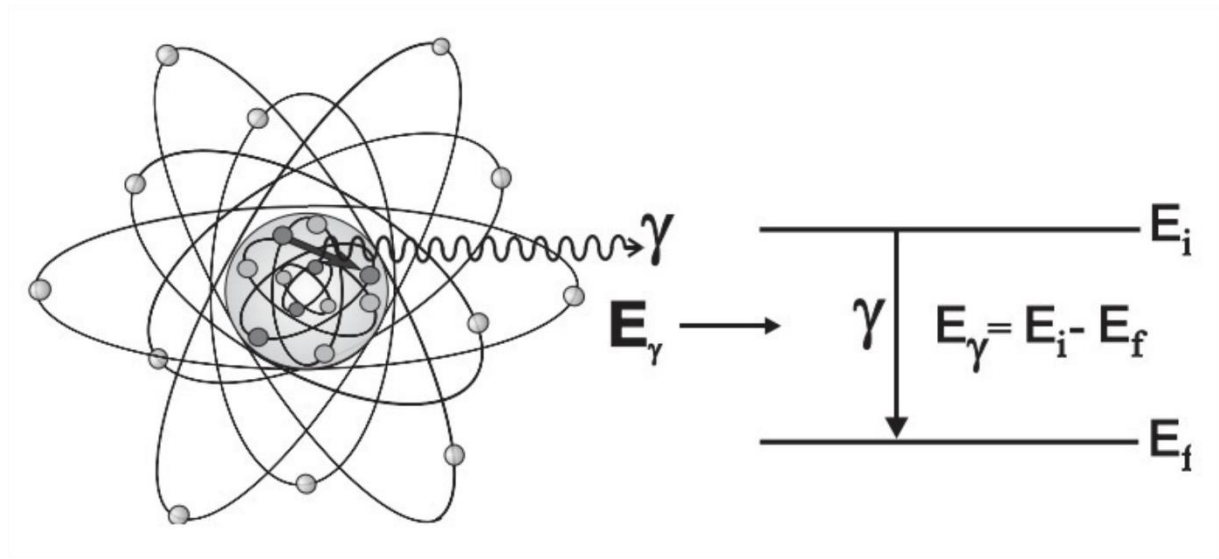
Após ocorrer qualquer um desses tipos de decaimento, alfa ou beta, o nuclídeo resultante é deixado em um estado excitado, isto é, ainda apresenta energia excedente. Para que se atinja o seu estado fundamental de energia, ocorre a emissão de fótons na forma de radiação gama (γ) (Figura 7). Trata-se de ondas eletromagnética de altíssima energia (sem massa e sem carga), cujo comprimento de onda é extremamente pequeno, na ordem de $1,24 \times 10^{-3}$ nm. Dentre as demais radiações, é a que exibe maior penetrabilidade. Além disso, possui alcance indefinido e interage com a matéria através de choques entre fóton e elétrons (TAUHATA *et al.*, 2013).

A energia da radiação gama é definida e depende exclusivamente dos valores inicial (E_i) e final (E_f) de energia dos orbitais envolvidos na transição (Figura 7):

$$E_\gamma = E_i - E_f = h \cdot \nu \quad (9)$$

Onde h é a constante de Planck ($h = 6,6252 \times 10^{-34}$ Js), e ν é a frequência da radiação.

Figura 7. Representação da emissão da radiação gama pelo núcleo.



Fonte: Tauhata *et al.*(2013).

2.3 Atividade e tempo de meia-vida

A quantificação da radioatividade de um determinado elemento se dá pela atividade (A), que é definida como o número de desintegrações nucleares de seus átomos na unidade de tempo. Trata-se, portanto, da velocidade de desintegração dos átomos, expressa por:

$$A = \left| -\frac{dN}{dt} \right| \quad (10)$$

A derivada dN/dt representa a taxa de variação do número de núclídeos (N) por unidade de tempo (t), e também pode ser escrita como:

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N \quad (11)$$

Onde λ é a constante de desintegração radioativa do núclídeo. Tal grandeza representa a probabilidade de um núcleo atômico desintegrar-se espontaneamente por unidade de tempo.

No Sistema Internacional de medidas (SI), a atividade é expressa pela unidade Becquerel (Bq), que corresponde a uma desintegração de átomo por segundo. Outra unidade pela qual a atividade pode ser medida é em Curie (Ci), equivalente a $3,7 \times 10^{10}$ núcleos que desintegram em cada segundo. 1 Bq é equivalente a $2,7 \times 10^{-11}$ Ci. Originalmente, o emprego da unidade Curie era em homenagem a Marie Curie – cientista que descobriu o elemento químico radioativo rádio, já que 1 Ci corresponde à atividade de 1 grama de Ra-226.

A integração da Equação (11) fornece a seguinte expressão:

$$N = N_0 \cdot e^{-\lambda t} \quad (12)$$

Onde N_0 representa o número de átomos inicialmente presente no sistema ($t = 0$) e N é o número de átomos restantes após um intervalo de tempo t .

Como a atividade é proporcional a N (Equação 10), pode-se escrever a atividade A em função da atividade inicial (A_0) do seguinte modo:

$$A = A_0 \cdot e^{-\lambda t} \quad (13)$$

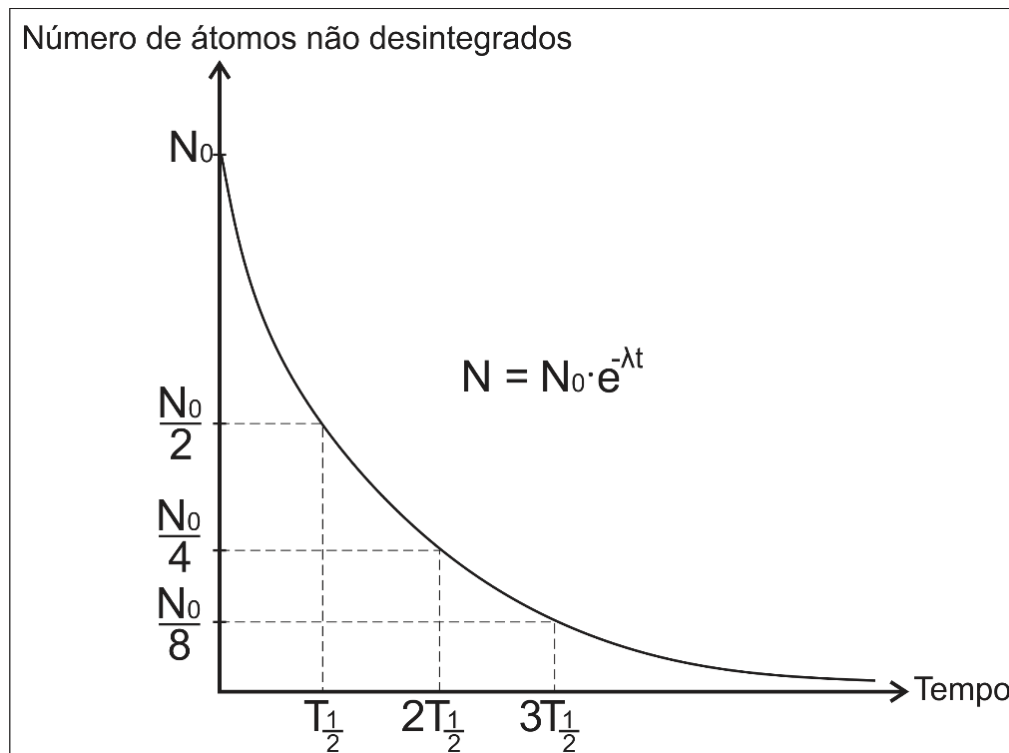
A Equação (13) é a forma mais comum de se expressar a Lei Fundamental da Radioatividade.

Se $T_{1/2}$ é o tempo necessário para a desintegração de metade dos átomos do sistema, denominado de meia-vida do radionuclídeo, então, pode-se escrever:

$$\lambda = \frac{\ln(2)}{T_{1/2}} = \frac{0,693}{T_{1/2}} \quad (14)$$

O decaimento radioativo de uma amostra é calculado pelo tempo de meia-vida ($T_{1/2}$) do radionuclídeo, que é o tempo necessário para que metade da massa da amostra inicial radioativa sofra desintegração, isto é, torne-se estável. A Figura 8 representa graficamente o conceito de meia-vida, que é definido por uma curva exponencial decrescente. Por se tratar de um processo contínuo, a curva tende a chegar a zero.

Figura 8. Função de atividade de um determinado radionuclídeo, com destaque ao tempo de meia-vida ($T_{1/2}$).



Fonte: Elaborado pelo autor.

2.4 Séries radioativas naturais

Quando um radionuclídeo decai, é possível que o núcleo filho resultante também seja radioativo mesmo em seu estado fundamental e, assim, decair para formar outro núcleo radioativo sucessivamente. Tal processo pode se prolongar por vários estágios, uma vez que o objetivo do núcleo atômico é atingir uma configuração estável. Tem-se, portanto, uma série de gerações de núcleos relacionados um ao próximo da série como pai para filho, via radiação alfa ou beta, em um processo denominado de série de decaimento radioativo.

Naturalmente, há três séries de decaimento: Th-232 (série do tório), U-238 (série do urânio) e a do U-235 (série do actínio). Todas elas cessam em isótopos estáveis de chumbo (Figura 9). A série do urânio começa com o U-238 e após 14 transformações (8 do tipo α e 6 do tipo β^-) atinge-se o produto final estável, Pb-206. A fórmula geral para as massas dessa série é $4n+2$. A série do tório se inicia pelo Th-232, possui 12 transformações, sendo 7 decaimentos α e 5 decaimentos β^- . A fórmula geral da série é $4n$, e o último nuclídeo estável da série é o Pb-208. A série do actínio parte do U-235 e após 11 decaimentos (7 do tipo α e 4 do tipo β^-) atinge-se o produto final estável, Pb-207, sendo $4n+3$ a fórmula geral da série. A Figura 9 exemplifica todos os membros dessas séries radioativas naturais, assim como as transmutações que ocorrem e seus respectivos tempos de meia-vida.

Por fim, há uma quarta série de decaimento: a do Np-237 (série do netúnio), de fórmula geral igual a $4n+1$. Embora haja alguns registros de transurânicos encontrados na natureza (KELLER, 1973), a série do netúnio é artificial.

Figura 9. Séries naturais de decaimento radiativo do urânio ($4n+2$), tório ($4n$) e actínio ($4n+3$).

	MEMBROS DA SÉRIE DO ^{238}U						MEMBROS DA SÉRIE DO ^{232}Th						MEMBROS DA SÉRIE DO ^{235}U					
Urânio	U-238 (4,5 Ga)		U-234 (248 ka)										U-235 (0,71 Ga)					
Protactínio	↓	Pa-234 (1,18 m)	↓										↓	Pa-231 (34,3 ka)				
Tório	Th-234 (24,1 d)		Th-230 (75 ka)				Th-232 (13,9 Ga)		Th-228 (1,90 a)				Th-231 (25,6 h)	↓	Th-227 (18,6 d)			
Actínio			↓				↓	Ac-228 (6,13 h)	↓				↓	Ac-228 (22 a)	↓			
Rádio			Ra-226 (1622 a)				Ra-228 (6,7 a)		Ra-224 (3,64 d)						Ra-223 (11,1 d)			
Frâncio			↓						↓						↓			
Radônio			Rn-222 (3,83 d)						Rn-220 (54,5 s)						Rn-219 (3,92 s)			
Astato			↓						↓						↓			
Polônio			Po-218 (3,05 m)		Po-214 (0,16 ms)	Po-210 (138 d)			Po-216 (0,16 s)		Po-212 (0,3 s)				Po-215 (1,8 ms)			
Bismuto			↓	Bi-214 (19,7 m)	↓	Bi-210 (50 d)			↓	Bi-212 (60,5 m)	↓			↓	Bi-211 (2,16 m)			
Chumbo			Pb-214 (26,8 m)		Pb-210 (22,3 a)	Pb-206			Pb-212 (10,6 h)	↓	Pb-208			Pb-211 (36,1 m)	↓	Pb-207		
Tálio										Tl-208 (3,1 m)					Tl-207 (4,79 m)			

Fonte: Modificada de Ku (1976).

2.5 Equilíbrio radioativo secular

Considerando uma amostra que contenha quantidades de um determinado radionuclídeo, inicialmente (instante $t = 0$) têm-se somente os nuclídeos pais. Quando o processo de decaimento radioativo se inicia, os nuclídeos filhos resultantes dessa desintegração começam a se acumular proporcionalmente na amostra. Caso esses nuclídeos filhos também sejam radioativos, logo no início do processo o número de átomos do nuclídeo filho é muito pequeno, e, conseqüentemente, sua taxa de desintegração é desprezível em relação à sua produção. À medida em que a quantidade de átomos do nuclídeo filho se eleva devido ao acúmulo produzido pelo decaimento do radionuclídeo pai, ocorre um crescimento de sua taxa de desintegração, se aproximando cada vez mais da taxa uniforme de sua produção. Após um determinado período, ambas as taxas se tornam aproximadamente iguais, e a desintegração do nuclídeo filho entra em equilíbrio com a desintegração do isótopo pai. A atividade do nuclídeo filho fica submetida à do pai em termos quantitativos, uma vez que aquela não ultrapassa esta.

Para um grande número de átomos em uma série radioativa ($N_1, N_2, N_3, \dots$), os produtos do decaimento podem ser descritos por um sistema de equações diferenciais:

$$\begin{aligned} dN_1 &= -\lambda_1 N_1 dt \\ dN_2 &= (\lambda_1 N_1 - \lambda_2 N_2) dt \\ dN_3 &= (\lambda_2 N_2 - \lambda_3 N_3) dt \end{aligned} \quad (15)$$

Dessa forma, para o i -ésimo elemento membro da série radioativa (N_i) tem-se:

$$dN_i = (\lambda_{i-1} N_{i-1} - \lambda_i N_i) dt \quad (16)$$

Ao supor que a geração de um único nuclídeo é decorrente do decaimento do radionuclídeo pai, pode-se escrever:

$$\begin{aligned} N_2 &= \int_0^t (\lambda_1 N_1 - \lambda_2 N_2) dt \\ N_2 &= \frac{\lambda_1 N_1^0}{(\lambda_2 - \lambda_1)} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) \end{aligned} \quad (17)$$

Onde o índice zero em N_1^0 indica o estado inicial no instante $t = 0$.

Na condição em que o tempo de meia-vida do primeiro radionuclídeo seja muito maior que a do segundo ($\lambda_2 \gg \lambda_1$), a Equação (17) pode ser aproximada para:

$$N_2 = \frac{\lambda_1 N_1^0}{\lambda_2} (1 - e^{-\lambda_2 t}) \quad (18)$$

Em contrapartida, se o processo de decaimento da série já perdura por muito tempo, ou seja, é duradouro ($t \rightarrow \infty$), o valor de $e^{-\lambda_2 t}$ na Equação (18) tende a zero, o que resulta em:

$$N_2 = \frac{\lambda_1 N_1^0}{\lambda_2} \quad (19)$$

Nestas circunstâncias, $dN_2/dt = 0$, o que indica que o número de átomos do nuclídeo filho permanece inalterado. Logo, o conjunto de equações diferenciais da Equação (15) será estacionário:

$$\begin{aligned} \frac{dN_1}{dt} &= -\lambda_1 N_1 \\ \frac{dN_2}{dt} &= (\lambda_1 N_1 - \lambda_2 N_2) = 0 \\ \frac{dN_3}{dt} &= (\lambda_2 N_2 - \lambda_3 N_3) = 0 \end{aligned} \quad (20)$$

Nessas condições, diz-se que a atividade do nuclídeo filho está em equilíbrio com a atividade do radionuclídeo pai. A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC – sigla em inglês, 1997) define tal condição como *equilíbrio radioativo secular*, que ocorre quando a derivada em função do tempo é igual a zero:

$$\frac{dN_i}{dt} = (\lambda_{i-1}N_{i-1} - \lambda_i N_i) = 0 \quad (21)$$

Assim, ao considerar um mesmo intervalo de tempo t , o número de átomos que decai por unidade de tempo é igual ao número de átomos formados, quaisquer que sejam os núclídeos envolvidos. Em outras palavras, as atividades de todos os radionuclídeos são iguais entre si. Essa condição de equilíbrio radioativo ocorre somente em um sistema fechado para os membros de uma mesma série de decaimento.

Para o equilíbrio radioativo secular em uma cadeia de decaimento, é válida a seguinte relação:

$$\lambda_1 N_1 = \lambda_2 N_2 = \lambda_3 N_3 = \dots = \lambda_i N_i \quad (22)$$

Em termos de tempo de meia-vida ($T^{1/2}$) de cada radionuclídeo da cadeia, tem-se:

$$\frac{N_1}{(T^{1/2})_1} = \frac{N_2}{(T^{1/2})_2} = \frac{N_3}{(T^{1/2})_3} = \dots = \frac{N_i}{(T^{1/2})_i} \quad (23)$$

2.6 A ocorrência de urânio nas rochas

O urânio é um metal radioativo, de número atômico (Z) igual a 92, pertencente à família dos actínídeos, grupo III B da Tabela Periódica, cujos pontos de fusão e ebulição são, respectivamente, 1.132 °C e 3.818 °C. Foi descoberto no ano de 1789 pelo farmacêutico alemão Martin Klaproth, quem o nomeou em homenagem ao planeta Urano (o penúltimo no Sistema Solar contando a partir do Sol). Trata-se do elemento químico natural de núcleo atômico mais pesado, pois os outros mais pesados que o urânio, denominados elementos transurânicos ($Z > 92$), são todos de ocorrência artificial.

É constituído por três isótopos naturais: U-238, U-235 e U-234; nas proporções de abundância de 99,27%, 0,72% e 0,006% respectivamente. Os dois primeiros radioisótopos são responsáveis pelo início das séries radioativas do urânio ($4n+2$) e do actínio ($4n+3$), respectivamente; enquanto o último é membro intermediário da série do urânio (Figura 9).

O urânio não ocorre espontaneamente como um elemento nativo, uma vez que reage com a água formando um óxido ou hidróxido. Desta forma, o mais abundante mineral de urânio da crosta terrestre é a uraninita (dióxido de urânio), cuja composição química pode variar de UO_2 a U_3O_8 . A presença de U^{6+} na uraninita é devido a processos de oxidação (GOLDSCHMIDT, 1954).

A tendência do urânio é formar seus próprios minerais (PERTLIK; ROGER; ADAMS, 1974). Na natureza, há cerca de 100 minerais que possuem o urânio como constituinte básico,

cujos números de valência mais comuns desse elemento são +4 e +6. Por mais que haja características semelhantes ao elemento, tais como raio iônico, alta carga positiva e/ou características de coordenação, há uma certa dificuldade de o urânio substituir outros íons em composições minerais. Devido ao seu grande raio iônico, há a susceptibilidade de estabelecer ligações químicas com flúor, cloro e oxigênio, além de gerar produtos voláteis a temperaturas relativamente mais baixas (GABELMAN, 1977; NASH.; GRANGER; ADAMS, 1981).

Classificado como elemento litófilo, o enriquecimento de urânio na crosta é muito maior (230 vezes) do que no manto terrestre, sendo ainda mais abundante nas camadas mais próximas à superfície (VAN SCHMUS, 1995). O elemento pode ser encontrado no ar, nas rochas, solos e em águas superficial e subterrânea em condição de equilíbrio químico dinâmico nos sistemas fechados, com razões isotópicas distintas.

Em rochas ígneas, o urânio ocorre geralmente em minerais acessórios, formando soluções sólidas com elementos tetravalentes, como por exemplo, Ce, Zr e Th (PERTLIK; ROGER; ADAMS, 1974). A biotita retém de 19 a 22% do teor total de urânio na rocha, enquanto os minerais pesados (zircão, monazita, apatita, magnetita, ilmenita e riebekita) dispõem de 61 a 65% desse teor (BONOTTO, 1986). A ocorrência mais evidente é em rochas ácidas e alcalinas (Tabela 1). A uraninita se distribui irregularmente em sienitos, com associação em paragêneses aos minerais de tório, terras raras, nióbio, tântalo, turmalina e zircão; os feldspatos e micas ocasionalmente estão associados a compostos uraníferos carbonatados (NASH; GRANGER; ADAMS, 1981). Há evidência de que nos granitos o urânio se encontra tanto nos minerais essenciais (quartzo e feldspato) como nos acessórios (ROGERS; ADAMS, 1969).

Nas rochas sedimentares, os folhelhos betuminosos se destacam como os que geralmente apresentam maiores concentrações de urânio (Tabela 1), o qual normalmente está disseminado nos argilominerais e matéria orgânica (ROGERS; ADAMS, 1969). Grandes concentrações de urânio são comuns em rochas com fosfatos, na linhita (estágio intermediário entre a turfa e o carvão betuminoso) e em areais com monazita (fosfato de cério, lantânio, praseodímio, neodímio, com óxido de tório) (PERTLIK; ROGER; ADAMS, 1974). Carbonatos, por sua vez, usualmente possuem teores de urânio menores que 1 ppm, porém tal elemento pode variar de <0,1 a 4 ppm (BELL, 1963).

Dentre as metamórficas, destacam-se gnaisses e granulitos como rochas de alto teor de urânio em sua composição (ROGERS; ADAMS, 1969). O urânio também pode se associar parageneticamente aos carbonatos, fosfatos, vanadatos, silicatos, sulfetos e sulfatos (PERTLIK; ROGER; ADAMS, 1974).

A Tabela 1 sintetiza os intervalos globais de concentrações médias de urânio para os principais tipos de rochas ígneas, sedimentares e metamórficas.

Tabela 1. Intervalos de concentração média de urânio (em ppm) para os principais tipos de rochas ígneas, sedimentares e metamórficas.

Rocha		U (ppm)
Ígneas	Graníticas e Riolíticas	2,0 – 50
	Alcalinas	0,1 – 26
	Intermediárias	1,0 – 6,0
	Basálticas	0,1 – 1,0
	Máficas	1,5 – 3,0
	Ultramáficas	0,001 – 1,0
Sedimentares	Arenitos	0,5 – 4,0
	Grauvacas	1,0 – 3,0
	Folhelhos	1,0 – 5,0
	Folhelhos Betuminosos	2,0 – 1000
	Calcários	<0,1 – 4,0
	Dolomitos	<0,1 – 2,0
	Fosfáticas	50 – 300
	Evaporitos	< 0,1
Metamórficas	Mármore	<0,1 – 4,0
	Baixo grau	<0,1 – 5,0
	Médio grau	<0,1 – 5,0
	Alto grau	<0,1 – 7,0

Fonte: Bell (1963); Rogers e Adams (1969); Van Schmus (1995).

3 O Pb-210 COMO TRAÇADOR GEOCRONOLÓGICO

3.1 Considerações gerais sobre o chumbo e seus isótopos

Chumbo é um elemento químico do grupo dos metais, pertencente à família do carbono na tabela periódica, cujo o número atômico (Z) é 82. Derivado do latim *plumbum*, seu símbolo químico é Pb. Trata-se de um metal pesado maleável que possui baixa condutividade elétrica e é altamente resistente à corrosão. Seus pontos de fusão e ebulição são, respectivamente, a 327 °C e 1.620 °C. Devido a essas propriedades, o chumbo apresenta uma vasta gama de aplicações e é um dos metais utilizados no mundo (ICZ, 2011). Entretanto, assim como os demais metais pesados, é um elemento tóxico que se acumula nos organismos de uma determinada cadeia trófica, em um processo denominado bioacumulação.

Raramente é encontrado no seu estado elementar. O mineral de chumbo mais comum é o sulfeto denominado de galena (PbS) – com 86,6% deste metal. Outros minerais de importância comercial são o carbonato (PbCO_3 , cerusita) e o sulfato (PbSO_4 , anglesita), com teores de 77% e 68% de chumbo na composição, respectivamente (MELLOR, 1958).

O chumbo possui quatro isótopos naturais estáveis: Pb-204, Pb-206, Pb-207 e Pb-208, cuja abundância na natureza é dada por 1,4%, 24,1%, 22,1% e 52,4%, respectivamente (USGS, 2004). Com exceção do Pb-204, todos os demais isótopos são radiogênicos, isto é, trata-se de núclídeos finais das séries radioativas naturais do U-238 (série do urânio), U-235 (série do actínio) e Th-232 (série do tório) (Figura 9).

Além disso, há radioisótopos de chumbo presentes como membros intermediários em todas as séries radioativas naturais. A Tabela 2 apresenta algumas informações sobre esses radioisótopos, sendo eles: Pb-210, Pb-211, Pb-212 e Pb-214. Dentre tais isótopos radioativos, o Pb-210 é o que apresenta o maior tempo de meia-vida: 22,26 anos. Trata-se de uma das principais propriedades que se combinam para torná-lo um importante traçador geocronológico, permitindo a datação de sedimentos com idades recentes – em até 120 anos, o que compreende aproximadamente 5 vezes o seu tempo de meia-vida (GOLDBERG, 1963).

Tabela 2. Isótopos de chumbo presentes nas séries radioativas naturais.

Série Radioativa	Nuclídeo	Tempo de meia-vida	Tipo de decaimento	Energia (MeV)	Probabilidade de transição
Urânio	Pb-214	26,8 minutos	β^-	0,21	0,5%
				0,51	15,5%
				0,69	42,0%
				0,74	36,0%
				1,03	6,0%
	Pb-210	22,26 anos	β^-	0,015	~80%
				0,061	~20%
	Pb-206	Estável	—	—	—
Actínio	Pb-211	36,1 minutos	β^-	4,8	4,8%
				1,4	1,4%
				93	93,0%
				0,8	0,8%
	Pb-207	Estável	—	—	—
Tório	Pb-212	10,6 horas	β^-	5	5,0%
				82	82,0%
				13	13,0%
	Pb-208	Estável	—	—	—

Fonte: Adaptada de Lima (2000).

3.2 O Pb-210 e suas aplicações

O Pb-210 é um radionuclídeo de ocorrência natural, membro intermediário da série de decaimento do urânio (Figura 9), cujo tempo de meia-vida é igual a, aproximadamente, 22,3 anos. Devido ao fato de o U-238 ser um radionuclídeo de natural ocorrência nas rochas, minerais e solo, seus descendentes são produzidos continuamente no meio físico. A maioria do Pb-210 é derivada a uma taxa constante de seu precursor radioativo gasoso de vida curta, o Rn-222, na atmosfera ou litosfera (Figura 10). As demais fontes estão associadas a ações antrópicas, tais como queima de combustíveis fósseis, motores de automóveis que usam chumbo tetraetila como combustível, beneficiamento e processamento de minérios de chumbo (JIA, 2018).

Trata-se de um importante geocronômetro para processos deposicionais recentes que compreendam o período de até 120 anos. Desde o seu desenvolvimento por Goldberg (1963), o método de datação pelo Pb-210 é amplamente utilizado em diversos fenômenos geodinâmicos, tais como: deposição atmosférica (BASKARAN; SHAW, 2001; BASKARAN; SWARZENSKI, 2007; GARCIA-ORELLANA *et al.*, 2006); erosão do solo (APPLEBY, 2008;

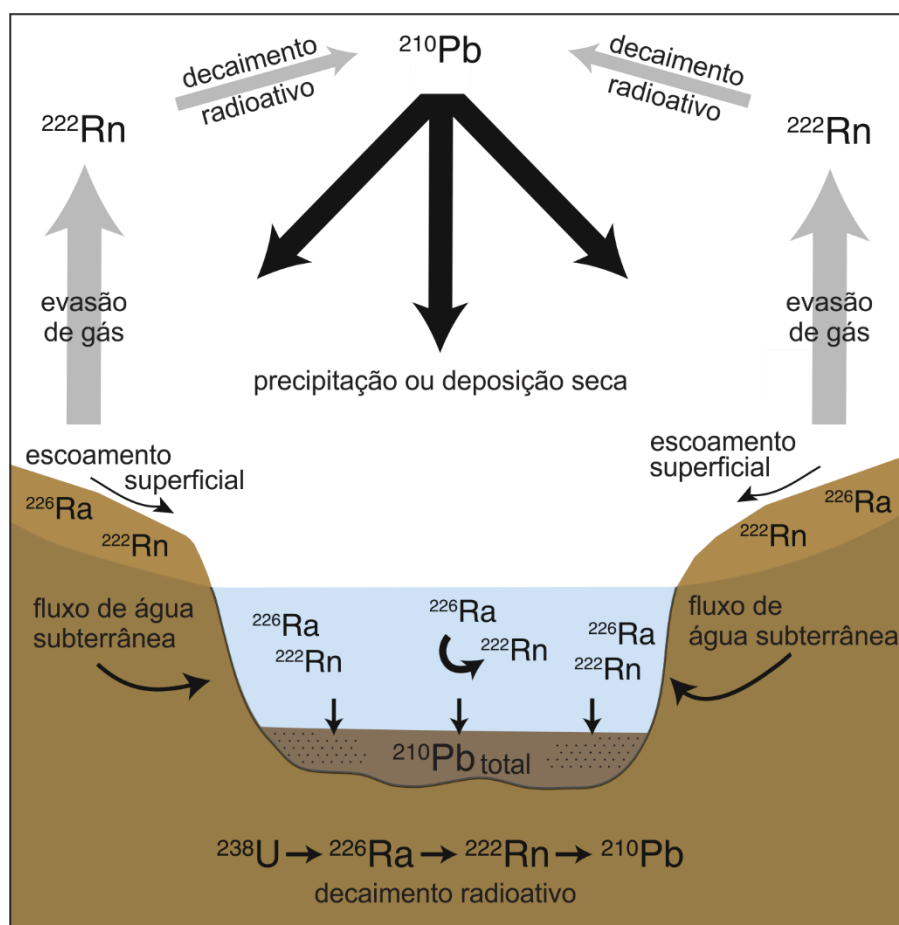
APPLEBY *et al.*, 2003; APPLEBY; OLDFIELD, 1978); bioquímica marinha (ANDREWS *et al.*, 2009; BASKARAN, 2012; VILLA-ALFAGEME *et al.*, 2016) e taxas de sedimentação/acumulação (APPLEBY; OLDFIELD, 1992; BASKARAN *et al.*, 1996; NERY; BONOTTO, 2011; SABARIS; BONOTTO, 2011; SANTACHI *et al.*, 2001). Além disso, tal radionuclídeo é empregado para reconstruções deposicionais ocorridas no último século, sobretudo para estudos oceanográficos e limnológicos (APPLEBY, 2000; BASKARAN, 2011; BONOTTO; VERGOTTI, 2015; SWARZENSKI, 2014).

No método de datação por Pb-210, assume-se que há condições de equilíbrio radioativo nos sedimentos entre as atividades desse radionuclídeo e de seus antecessores: U-238, Ra-226 e Rn-222. O Ra-226, radioisótopo de rádio cujo tempo de meia-vida equivale a 1622 anos, decai para o gás nobre radônio (Rn-222). Na atmosfera, o Rn-222 (meia-vida igual a 3,8 dias), a partir de uma sucessão de decaimentos de meia-vida curta, transmuta-se até a formação do Pb-210 (Figura 9). Este último é removido da atmosfera por precipitação, entrando em reservatórios aquáticos por meio da chuva ou indiretamente pelo escoamento superficial de uma determinada bacia hidrográfica (Figura 10).

Ao entrar em um lago ou oceano, o Pb-210 acaba se depositando no fundo por processos de sedimentação e de trocas químicas, juntando-se às camadas de sedimentos. Entretanto, o suprimento de Pb-210 nos sedimentos ocorre tanto por precipitação atmosférica como também pelo decaimento do Ra-226 diluído nas águas. O Pb-210 presente nos sedimentos proveniente da precipitação atmosférica é denominado “Pb-210 não produzido”, enquanto que o originado no ambiente aquático pelo decaimento do Ra-226 e incorporado aos sedimentos é denominado “Pb-210 produzido”. A quantidade total de Pb-210 existente nos sedimentos é a soma dessas duas frações (Figura 10).

Sedimentos de fundo, portanto, contêm excesso de Pb-210 decorrente da mistura de nuclídeos produzidos e não produzidos. Esse excesso pode ser empregado como traçador geocronológico para estimar taxas de sedimentações recentes (APPLEBY; OLDFIELDZ, 1983; GOLDBERG, 1963). Em condições ideais (sistema fechado), ao plotar os dados referentes à atividade de Pb-210 em função do perfil em profundidade da coluna de sedimentos, numa escala logarítmica, obtém-se uma reta. A partir dessa reta pode-se estimar a taxa de sedimentação média do ambiente levando-se em conta o melhor ajuste gráfico pelo método dos mínimos quadrados.

Figura 10. Esquema simplificado do ciclo hidrogeoquímico do Pb-210.



Fonte: Modificada de Swarzenski (2014).

3.3 Quantificação do Pb-210

Para a aquisição de dados de atividades do Pb-210, há tradicionalmente dois métodos analíticos: o direto e o indireto. O primeiro consiste na medição de radiação gama (energia de 46,51 keV) emanada durante o decaimento do próprio Pb-210. Já o método indireto se baseia nas análises radioquímicas, cujo princípio é a separação química do Pb-210 e medição de seus elementos filhos em condições de equilíbrio secular radioativo: o Bi-210 por contagem de partículas beta; ou o Po-210 por espectrometria alfa.

A espectrometria gama é de análise não destrutiva do material amostrado, e por isso seu trabalho laboratorial é menor quando comparado aos métodos indiretos de quantificação de Pb-210. Além disso, o sistema gama-espectrométrico fornece uma determinação simultânea do Ra-226, o que permite que as atividades de “Pb-210 produzido” em sedimentos sejam estimadas. Entretanto, as baixas concentrações de Pb-210 geralmente encontradas na maioria das amostras biológicas e ambientais (tipicamente de 1 a 100 Bq/kg), a baixa energia da radiação emitida, a

elevada radiação de *background* e a autoabsorção dos raios gama na amostra representam obstáculos significantes para a utilização da espectrometria gama, já que impossibilitam suficiente precisão nas medidas (ZABORSKA *et al.*, 2007).

Os métodos radioquímicos, por sua vez, exibem alta sensibilidade de mensuração, podendo ser empregados em pequenas quantidades de material amostrado – em até 6 mg. Contudo, demandam um tempo de análise bem maior e são mais laboriosos, pois requerem um processo de separação química dos elementos e/ou a espera para o crescimento da atividade dos núclídeos filhos (ZABORSKA *et al.*, 2007).

Os sistemas alfa-espectrométricos geralmente são constituídos de conjuntos sofisticados e integrados de vários detectores, de modo que um núcleo de sedimento pode teoricamente ser contado em apenas alguns dias (SWARZENSKI, 2014). Essa técnica apresenta uma série de vantagens: elevada sensibilidade em relação à contagem beta; possibilidade de usar o Po-209 para controlar o rendimento durante a separação química (traçador); facilidade de identificação do Po-210, sem erros, devido à sensibilidade da espectrometria alfa; e simplicidade de extração química do Po-210 dos sedimentos amostrados (BASKARAN, 2011; ZABORSKA *et al.*, 2007).

3.3.1 Equilíbrio radioativo entre o Pb-210 e o Po-210

O polônio é um elemento químico de símbolo Po, cujo número atômico (Z) é igual a 84. Ao todo, existem 33 isótopos de polônio, sendo todos eles radioativos. Contudo, somente 7 radioisótopos de polônio ocorrem naturalmente, uma vez que são membros intermediários das séries radioativas naturais. Dentre eles, o mais abundante é o Po-210.

Conforme a série radioativa do urânio (Figura 9), o Pb-210 decai para o Bi-210 via emissão de partícula beta, e este decai para o Po-210, também por decaimento beta. Desta forma, o Po-210 é neto do Pb-210. O Po-210 exibe um tempo de meia-vida de aproximadamente 138 dias, o que é expressamente maior que o de seu antecessor Bi-210, cuja meia-vida é 5 dias. Assim, pode-se assumir simplificadamente que o Pb-210 decai diretamente para o Po-210.

Em condição de equilíbrio radioativo secular entre o Pb-210 e o Po-210, tem-se:

$$\lambda_{Pb}N_{Pb} = \lambda_{Po}N_{Po} \quad (24)$$

Desta forma, a atividade de ambos os radionuclídeos é de igual valor. Logo, a razão de atividade (RA) entre eles corresponde a 1:

$$RA = \frac{A_{Po}}{A_{Pb}} = \frac{\lambda_{Po}N_{Po}}{\lambda_{Pb}N_{Pb}} = 1 \quad (25)$$

O tempo necessário para que o Po-210 atinja o equilíbrio radioativo com o Pb-210 pode ser calculado através da Equação (26):

$$t = -\frac{1}{\lambda_{Po}} \cdot \ln\left(1 - \frac{\lambda_{Po}N_{Po}}{\lambda_{Pb}N_{Pb}}\right) = -\frac{1}{\lambda_{Po}} \cdot \ln(1 - RA) \quad (26)$$

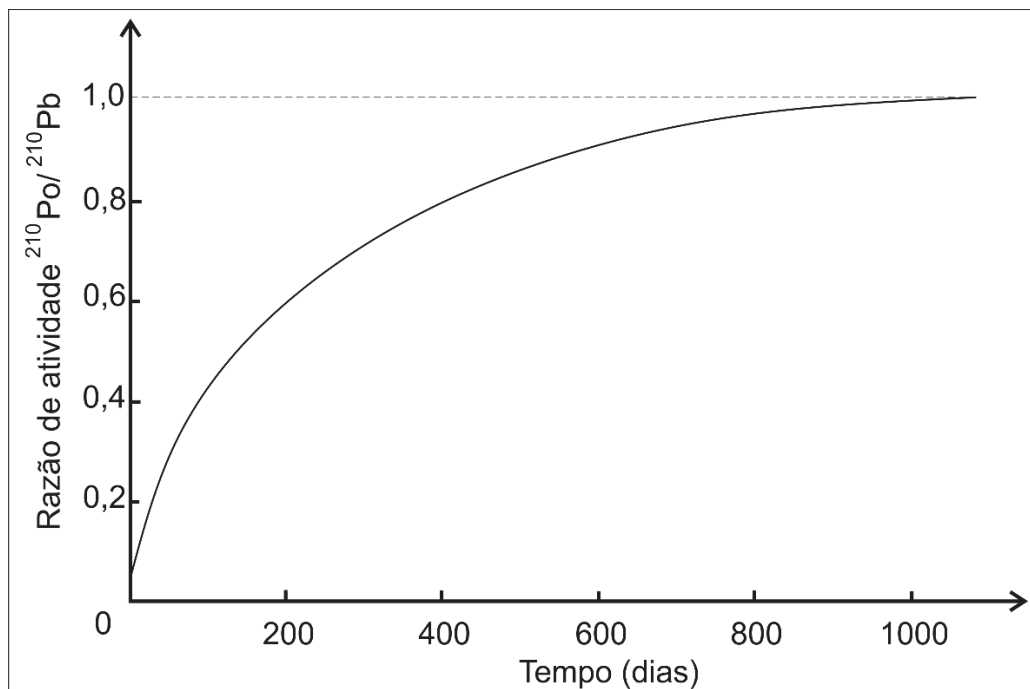
Para que a Equação (26) tenha solução, é necessário que a razão de atividade seja diferente de 1 ($RA \neq 1$). Pode-se, então, resolver essa indeterminação considerando que $RA \cong 0,99$:

$$t = -\frac{1}{\lambda_{Po}} \cdot \ln(0,01) = \frac{4,61}{\lambda_{Po}} \quad (27)$$

Sabendo que sua constante de decaimento (λ_{Po}) é igual a $0,005 \text{ dia}^{-1}$, o Po-210 entra em equilíbrio radioativo com o Pb-210 em, aproximadamente, 922 dias após o início da desintegração (Figura 11). Portanto, a partir desse período, as atividades de ambos radionuclídeos se igualariam em um sistema fechado.

Caso seja levada em consideração a presença do decaimento intermediário do Pb-210 para o Bi-210, antes de se transmutar para o Po-210, como na realidade acontece, o sistema de equações diferenciais (Equação 15) pode ser resolvido através da solução proposta por Bateman (1910, *apud* LIMA, 2000). Neste caso, Lima (2000) demonstra que tal solução resulta praticamente o mesmo valor encontrado anteriormente: cerca de 900 dias; ao passo que o Bi-210 atinge o equilíbrio radioativo com o Pb-210 em, aproximadamente, 30 dias.

Figura 11. Tempo necessário para o estabelecimento do equilíbrio radioativo entre o Pb-210 e o Po-210.

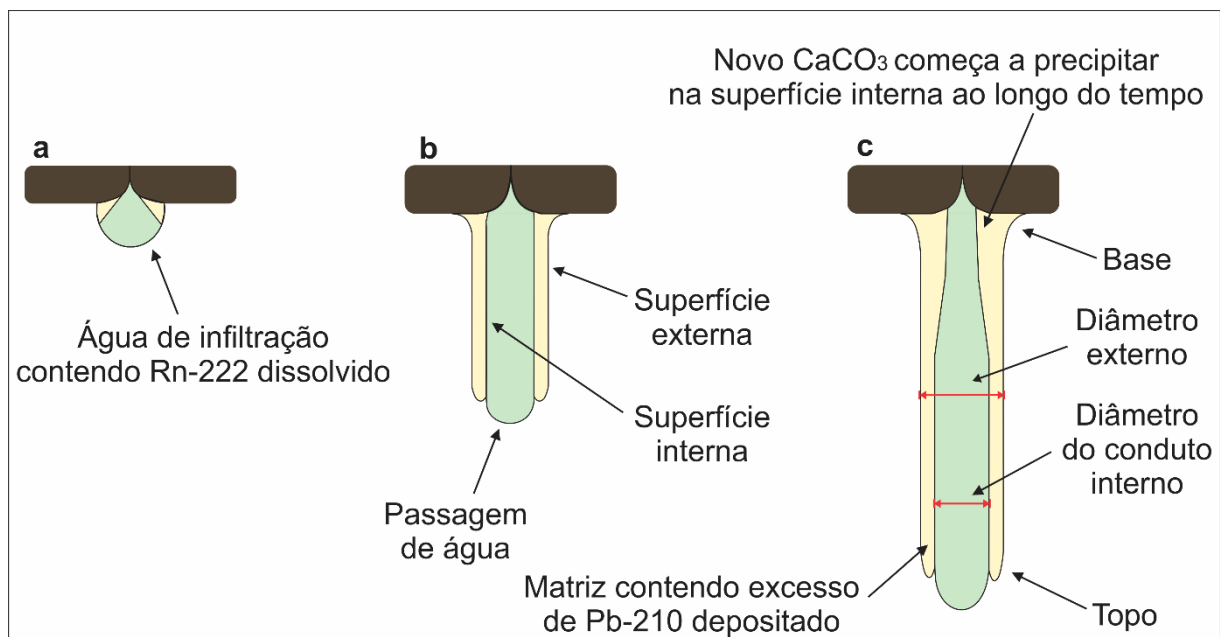


Fonte: Elaborado pelo autor.

3.4 Taxas de crescimento recentes de espeleotemas carbonáticos

A principal fonte potencial de Pb-210 no crescimento de cristais em espeleotemas deve ser o Rn-222 dissolvido na água gotejante (BASKARAN; ILIFFE, 1993). Águas subterrâneas apresentam consideráveis concentrações de Rn-222 dissolvido, em decorrência do decaimento de seus radionuclídeos antecessores da série do urânio (U-238 e Ra-226, por exemplo). Além disso, quantidades mensuráveis desse gás nobre são comumente encontradas no ar de cavernas em várias localidades do mundo (BREISCH, 1968; HAKL; HUNYADI; CSIGE, 1997). A maior parte desse ar no interior da caverna provavelmente se desgaseificou das águas que fluíam ou gotejavam na caverna (BASKARAN; ILIFFE, 1993; BONOTTO; KARMANN; BASKARAN, 2012; TANAHARA *et al.*, 1998). Como as águas que escorrem de estalactites para estalagmites em cavernas contêm Rn-222 dissolvido, o Pb-210 se acumula na crescente rede cristalina carbonática (Figura 12). Assim, as concentrações de Pb-210 nos espeleotemas devem, teoricamente, oferecer um mecanismo de datar depósitos em cavernas relativamente jovens – numa escala de até 120 anos (BASKARAN; ILIFFE, 1993).

Figura 12. Estrutura em corte de um espeleotema carbonático que se forma a partir da queda d'água no teto da caverna (a-c). O tamanho mínimo é igual ao diâmetro de uma gota de água. Com a água descendo pelo canal central, a precipitação ocorre ao longo da parede interna do canal, sendo possível quantificar o Pb-210 em sua composição.



Fonte: Modificada de Tanahara *et al.*(1998).

Baskaran e Iliffe (1993) demonstraram que espeleotemas carbonáticos apresentam excesso de concentração de Pb-210 em sua composição, e que esse excesso pode ser empregado na determinação de taxas de crescimento de espeleotemas recentes. Trata-se de um registro inédito da aplicação desse método geocronológico, o qual se mostrou totalmente válido para datação de espeleotemas carbonáticos (BONOTTO; KARMANN; BASKARAN, 2012; CONDOMINES; RIHS, 2006; JO *et al.*, 2010; PAULSEN; LI; KU, 2003; TANAHARA *et al.*, 1998; TANG *et al.*, 2020; WOO *et al.*, 2005; YANG *et al.*, 2007). Tal abordagem é baseada no modelo CIC (sigla em inglês para *Constant Initial Concentration*), que consiste em situações em que o fluxo de Pb-210 da água para o sedimento é constante dentro de um sistema fechado (APPLEBY; OLDFIELD, 1978). Isso implica que a concentração de “Pb-210 não produzido” na camada inicial de sedimento permanecerá constante. Outra condição de aplicabilidade do modelo é que a taxa de sedimentação seja constante durante o período investigado, produzindo uma diminuição exponencial da atividade de Pb-210 em função da profundidade da coluna sedimentar (APPLEBY; OLDFIELD, 1978). No caso de espeleotemas, tal aplicação exige que as taxas de crescimento, tanto laterais como longitudinais, sejam ligeiramente constantes, uma vez que qualquer perturbação na cristalização do carbonato de cálcio da matriz do depósito pode comprometer o comportamento exponencial do radioisótopo em função do perfil analisado (BASKARAN; ILIFFE, 1993). Embora tais condições ideais hipotéticas dificilmente representem a realidade complexa dos sistemas cársticos, o modelo tem se mostrado confiável e aplicável em diversas localidades (Tabela 3).

Por estar em contínuo crescimento, cada segmento do espeleotema apresenta uma atividade de Pb-210 diferente, uma vez que as camadas mais ao topo exibem uma maior atividade deste radionuclídeo devido ao fato de a precipitação mineral ser mais recente. Assim, tem-se a seguinte equação que descreve o decaimento da concentração da atividade de Pb-210 ao longo do comprimento de um espeleotema carbonático (BASKARAN; ILIFFE, 1993):

$$^{210}\text{Pb}_x = ^{210}\text{Pb}_i \cdot e^{(-\lambda/s)d} \quad (28)$$

Onde: $^{210}\text{Pb}_x$ e $^{210}\text{Pb}_i$ são as atividades do Pb-210 na camada do segmento mais recente (i) e em outra camada qualquer de segmento (x); λ é a constante de decaimento do radionuclídeo Pb-210 (no caso, equivale a $0,0311 \text{ ano}^{-1}$); d é a distância entre essas duas camadas; e s é a taxa de crescimento do espeleotema (mm/ano).

Portanto, a taxa de crescimento vertical ou lateral do espeleotema corresponderá ao valor de s da equação que represente o melhor ajuste gráfico, pelo método dos mínimos quadrados, à curva exponencial referente à concentração de atividade do Pb-210 ao longo das camadas precipitadas mais recentemente para as mais antigas (Equação 28). Um ajuste quase

ideal à curva exponencial indica um crescimento uniforme sem quaisquer interrupções no desenvolvimento contínuo do espeleotema.

Dentre as diversas morfologias de espeleotemas (Figura 1), as estalactites tipo canudo são as mais recomendadas para aplicação desse método (BASKARAN; ILIFFE, 1993; BONOTTO; KARMANN; BASKARAN, 2012). Trata-se de tubos minerálicos (estalactites cilíndricas) usualmente ocos ou parcialmente preenchidos, cujo diâmetro mínimo é equivalente à gota d'água que percorre o canal central. Os cristais de calcita são orientados verticalmente e crescem para baixo, alongando, então, o frágil tubo cristalino. Assim, há uma certa simetria no crescimento, o que facilita a segmentação do espeleotema para a análise isotópica.

Conforme detalha a Tabela 3, diversos estudos descrevem que essas taxas de crescimento são na ordem de alguns milímetros por ano (BASKARAN; ILIFFE, 1993; CONDOMINES; RIHS, 2006; JO *et al.*, 2010; PAULSEN; LI; KU, 2003; PERRETTE; JAILLET, 2010; TANAHARA *et al.*, 1998; WOO *et al.*, 2005; YANG *et al.*, 2007). Estalactites usualmente exibem maiores crescimentos do que estalagmites para um mesmo período de tempo (Tabela 3). Todavia, ainda não há um consenso sobre quais seriam as características do meio físico da cavidade e suas respectivas relações diretas com a velocidade de precipitação do carbonato de cálcio que explicariam a discrepância de valores entre as taxas obtidas (Tabela 3).

Tabela 3. Taxas de crescimento vertical (Taxa Long.) e lateral (Taxa Lat.) de espeleotemas carbonáticos ao redor do mundo, obtidas pelo método geocronológico do Pb-210.

Bibliografia	Espeleotema	Taxa Long. (mm/ano)	Taxa Lat. (mm/ano)	Procedência da amostra
Baskaran e Iliffe (1993)	2 Estalactites canudo	1,1	0,28	San Saba (Texas), Estados Unidos
Bonotto, Karmann e Baskaran (2012)	2 Estalactites canudo	1,3	0,01	Iporanga (São Paulo), Brasil
Condomines e Rhis (2006)	Estalagmite	2 a 7	–	Saint-Nectaire, França Central
Jo <i>et al.</i> (2010)	Estalactite canudo	40	–	Província Gangwon, nordeste da Coreia do Sul
Paulsen, Li e Ku (2013)	Estalagmite	0,089	–	Cordilheira Qinling, China central
Tanahara <i>et al.</i> (1998)	2 Estalactites canudo	2,2 e 5,9	–	Ilha de Okinawa, Japão
Woo <i>et al.</i> (2005)	Estalactite canudo	1,7	–	Província Gangwon, nordeste da Coreia do Sul
Yang <i>et al.</i> (2007)	2 Estalagmites	0,144 e 0,246	–	Qinghai-Tibet Plateau, China central

Fonte: Elaborado pelo autor.

A atividade do Pb-210 no precipitado carbonático é afetada por uma variedade de fatores, tais como: deposição de ar, eluição de chuva, taxa e volume de gotejamento, a condição fechada da conectividade da caverna de caminhos de movimento de água e as condições hidrodinâmicas dos aquíferos cavernosos (JO *et al.*, 2010; NAVAS *et al.*, 2011). A partir de um monitoramento a longo prazo (3 anos) de uma caverna em Guilin, sul da China, Tang *et al.* (2020) demonstraram que a correlação entre o peso da precipitação recente de calcita e a atividade de Pb-210 é negativa, isto é, enquanto o peso de deposição diminui, a radioatividade de Pb-210 do precipitado aumenta, e vice-versa. Além disso, essa correlação se mostrou ainda mais significativa no verão e outono (meses chuvosos), seguido pela primavera e foi fraca no inverno, denotando que a taxa de crescimento pode mudar sazonalmente.

Desta forma, as condições climáticas, químicas e hidrogeológicas únicas de cada cavidade influenciam diretamente nas taxas de crescimento de espeleotemas. Dependendo das taxas de escoamento e gotejamento ao longo dos salões, é comum ainda que as taxas de crescimento de espeleotemas variem dentro de uma mesma caverna (TANAHARA *et al.*, 1998). Baseados em critérios geomorfológicos e geoestatísticos comparados em diferentes décadas, Perrette e Jaillet (2010) realizaram análises das medidas dos comprimentos de crescimento de 306 estalactites tipo canudo em uma área de 1 m² do teto da Caverna Choranche (Vercors, França) e encontraram três populações gaussianas com base nas taxas de crescimento: rápida, média e baixa – cujas médias são, respectivamente, 0,92 mm/ano, 0,47 mm/ano e 0,09 mm/ano. Embora a caracterização dos autores não inclua dados radiométricos, o estudo é relevante para demonstrar a complexidade de fatores que influenciam a velocidade de cristalização desses espécimes dentro de um mesmo ambiente.

3.4.1 Aquisição de dados radiométricos em espeleotemas

A equação geral de decaimento radioativo referente à diminuição da atividade inicial de Po-210 (A_{Po_i}) no precipitado carbonático pode ser escrita como:

$$A_{Po} = A_{Po_i} \cdot e^{-\lambda_1 t} \quad (29)$$

Onde: λ_1 é constante de decaimento do Po-210 (equivalente a 0,005 dias⁻¹); e A_{Po} corresponde à atividade do Po-210 em um determinado instante t .

Uma vez que a constante de decaimento do Po-210 (λ_1) é maior do que a do Pb-210 ($8,55 \times 10^{-5}$ dias⁻¹), durante o período de um ano o Pb-210 decai somente 3%, enquanto que o Po-210 decai 84%. Logo, se as análises laboratoriais ocorrerem meses após a amostragem, não haverá significantes alterações na atividade do Pb-210 relacionadas à do Po-210 das amostras (BONOTTO *et al.*, 2009).

O Bi-210 atinge equilíbrio secular com o Pb-210 na matriz carbonática dos espeleotemas em cerca de 30 dias, enquanto que o Po-210 atinge essa condição em um pouco mais de 2 anos (Figura 11). Durante uma escala de tempo de 100 dias, por exemplo, o crescimento interno da atividade Po-210 (A_{Po}) nos precipitados da rede cristalina mineral corresponde a 37% da atividade do Pb-210. Portanto, como esses períodos de tempo são curtos em comparação com o tempo de meia-vida de Pb-210 (22,3 anos), os dados de Pb-210 em espeleotemas com idades inferiores a 120 anos podem ser obtidos a partir de medições da concentração de atividade de Po-210 ($A_{Po} = A_{Pb}$) (BASKARAN; ILIFFE, 1993).

Embora essa técnica seja a mais comum para a aplicação do método, alguns autores obtiveram sucesso com a determinação da atividade de Pb-210 a partir de detectores gama de alta resolução tipo semicondutor (HPGe) de segmentos de espeleotemas (CONDOMINES; RIHS, 2006; JO *et al.*, 2010; WOO *et al.*, 2005). Esses estudos se baseiam no equilíbrio secular do Ra-226 com o Pb-210, um método desenvolvido e usualmente aplicado à datação recente de corais e conchas carbonáticas de moluscos (BASKARAN *et al.*, 2005; MOORE; KRISHNASWAMI, 1972). Contudo, a espectrometria gama pode ser de uso limitado em amostras com baixas concentrações de Pb-210, uma vez que os limites de detecção do HPGe não são precisos para baixas energias de emissão de radiação (ZABORSKA *et al.*, 2007).

O Po-210 é o que apresenta vantagens na mensuração, pois, além de sua simples extração química, pode ser identificado sem erros por espectrometria alfa (técnica mais sensível) em pequenas quantidades de material amostrado (BASKARAN, 2011; SWARZENSKI, 2014). Desta forma, a espectrometria alfa por diluição isotópica é a técnica mais adotada para determinar as atividades de Pb-210 ($= A_{Po}$) em amostras de espeleotemas carbonáticos.

4 ASPECTOS GERAIS DAS ÁREAS DE AMOSTRAGEM

Neste trabalho, os espeleotemas analisados procedem de quatro diferentes grutas:

- Gruta do Brega (Pains – MG);
- Gruta do Baú (Pains – MG);
- Gruta do Bacaetava (Colombo – PR);
- Gruta Campestrinho I (Rio Branco do Sul – PR).

Trata-se de dois pares de cavidades naturais localizados em duas regiões distintas: centro oeste de Minas Gerais e Região Metropolitana de Curitiba. A escolha dessas regiões foi devido à ocorrência de rochas carbonáticas neoproterozoicas, com relevo cárstico bem desenvolvido, em diferentes domínios morfoclimáticos brasileiros. As características fisiográficas, climáticas, geológicas e espeleológicas de ambas são descritas a seguir.

4.1 Município de Pains (MG)

4.1.1 Localização e aspectos socioeconômicos

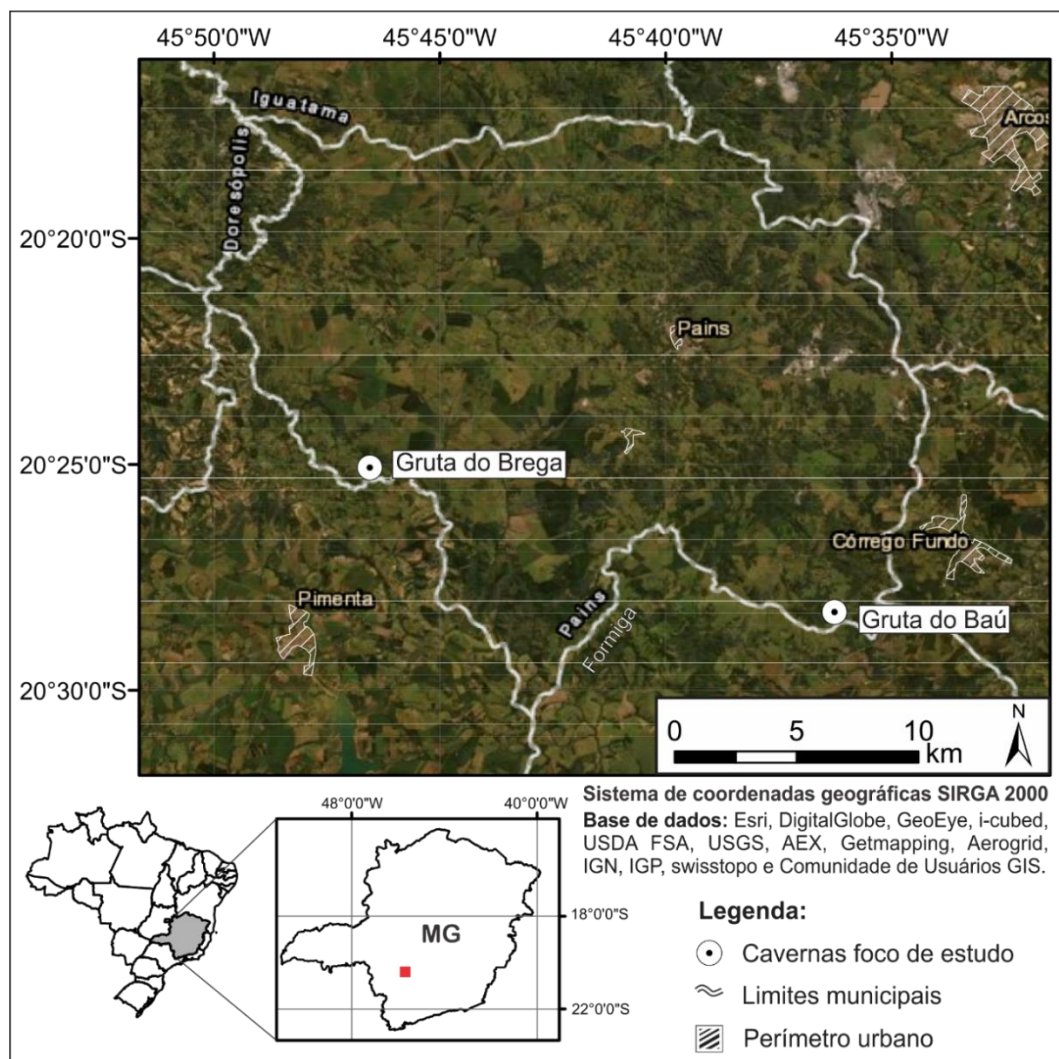
A cerca de 220 km da capital mineira Belo Horizonte, Pains se localiza na porção centro oeste do estado de Minas Gerais, cujos municípios limítrofes são Formiga, Arcos, Iguatama, Doloresópolis e Pimenta (Figura 13). A área do município de Pains é aproximadamente 420 km², sendo que somente 1% dessa área total corresponde à área do perímetro urbano (Figura 13). Entretanto, dos 8 mil habitantes que vivem no município, aproximadamente 5.600 residem no centro urbano (IBGE, 2010). O PIB per capita de Pains, em 2018, foi de R\$ 34.678,5 (IBGE, 2018).

A principal atividade econômica é a extração e beneficiamento de rocha calcária/dolomítica, característica que leva ao município o apelido de “capital nacional do calcário”. Conforme o Anuário Mineral 2010 (ANM, 2010), os municípios de Arcos, Pains e Doloresópolis detêm quase 30% da reserva medida de calcário no estado de Minas Gerais. Trata-se de um setor econômico baseado na produção desde britas para siderúrgica e construção civil, pó de rocha para corretivos de solo, e até a própria cal e o calcário químico (carbonato de cálcio precipitado) (CPRM, 2008). Grande parte da população economicamente ativa está atrelada à indústria de calcário, tanto na forma de empregos diretos quanto na forma indireta (atividades de apoio e setor de serviços) (MENEGASSE; GONÇALVES; FANTINEL, 2002).

O setor agropecuário, por sua vez, corresponde à segunda maior atividade econômica de Pains. A agricultura é responsável por cerca de 3.500 ha colhidos, sendo o milho a cultura principal – aproximadamente 66%. A pecuária leiteira também é base no abastecimento de pequenos laticínios e cooperativas da região (FREITAS, 2009).

Quanto às cavidades foco deste trabalho, as grutas do Brega e do Baú se localizam, respectivamente, nos limítrofes sudoeste e sudeste do município (Figura 13). A distância entre ambas é de aproximadamente 19 km.

Figura 13. Localização das grutas onde houve amostragem, no município de Pains (MG).



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1.2 Aspectos fisiográficos e climáticos

Pains (MG) se insere na unidade geomorfoestrutural Depressão do Alto São Francisco (RADAMBRASIL, 1983). Devido à ocorrência de rochas carbonáticas, o relevo do município é caracterizado como tipicamente cárstico, cujo desenvolvimento ocorre ao nível do exo e

endocarste (MENEGASSE; GONÇALVES; FANTINEL, 2002). São comuns drenagens predominantemente subterrâneas associada a frequentes feições exocársticas, tais como sumidouros e surgências/ressurgências, uvalas, dolinas de dissolução e de abatimento, e feições ruiformes (por exemplo, torres, banquetas verrugas e lapiás) (TIMO, 2014, 2019).

O relevo do município pode ser compartimentado em dois: os maciços cársticos e a depressão cárstica (FREITAS, 2009; TIMO, 2014, 2019). O primeiro é caracterizado por extensos maciços calcários localizados na porção oeste do município, onde as cotas altimétricas são superiores a 700 metros, com escarpas desenvolvidas verticalmente (90°), cuja morfologia é de topos pontiagudos com paredões marcados por estruturas ruiformes – sobretudo lapiás (FREITAS, 2009). O compartimento de depressão cárstica, por sua vez, corresponde a uma topografia ligeiramente ondulada com cotas altimétricas inferiores a 700 metros. Ao todo compreende duas planícies: a que é constituída por um conjunto de dolinas e lagoas intermitentes, na porção centro-leste do município; e a planície de inundação do rio São Miguel, que abrange todo eixo norte-sul do território de Pains (TIMO, 2014, 2019).

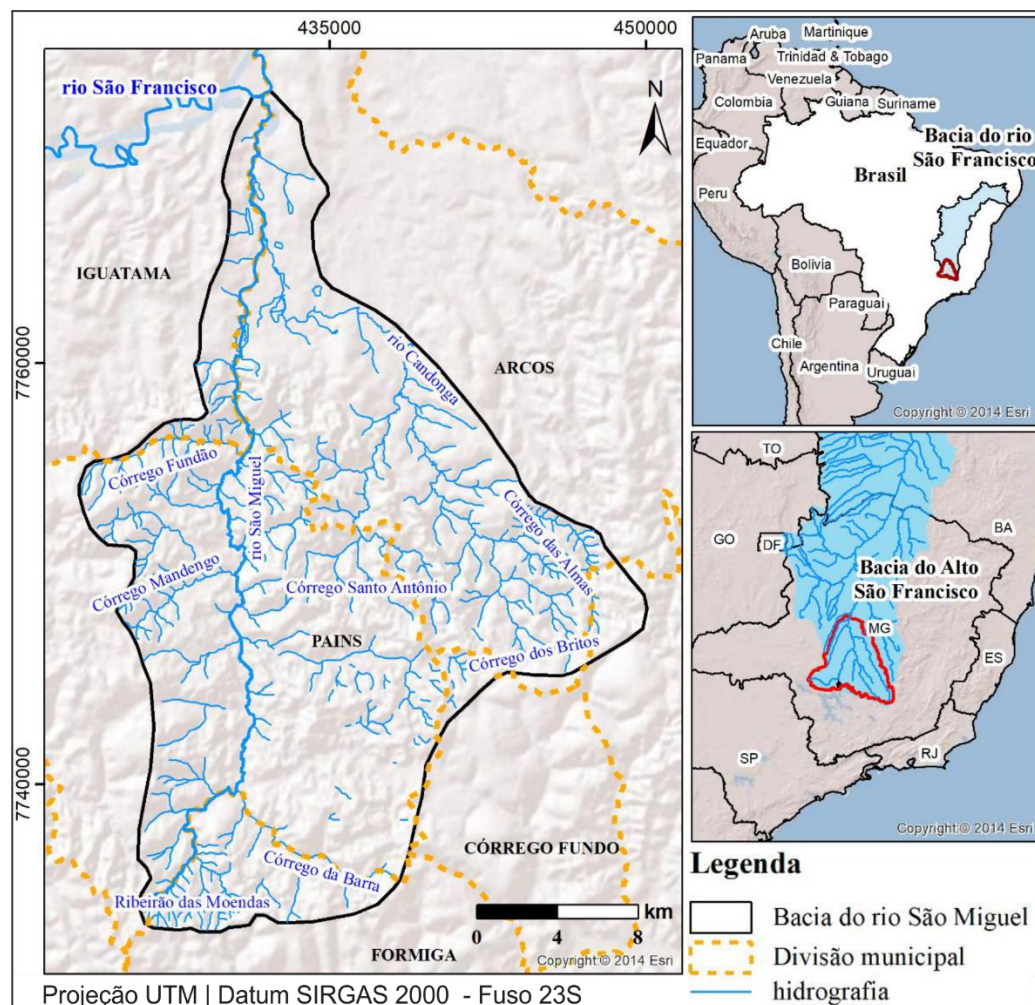
Quanto à hidrografia do município, Pains é localizado na Macro Região Hidrográfica do São Francisco. A Região Hidrográfica do São Francisco abrange 521 municípios em seis estados: Bahia, Minas Gerais, Pernambuco, Alagoas, Sergipe e Goiás, além do Distrito Federal (ANA, c2021). Devido a sua extensão de 2.700 km, a região é dividida em Alto, Médio, Submédio e Baixo São Francisco (ANA, c2021). Desta forma, Pains se localiza na porção do Alto São Francisco, que compreende a porção à montante da bacia deste grande rio.

Os principais cursos d'água do município correspondem ao ribeirão dos Patos e ao rio São Miguel (Figura 14), ambos situados na margem direita da bacia do São Francisco. A bacia hidrográfica dessas drenagens abrange aproximadamente 1.050 km², englobando parte dos municípios de Dorisópolis, Pains, Iguatama e Arcos (CPRM, 2008). Os cursos de Patos e São Miguel nascem nas cotas 860 e 875 m, desaguando no rio São Francisco nas cotas 632 e 630 m, respectivamente (MENEGASSE; GONÇALVES; FANTINEL, 2002). A distribuição das águas superficiais dessas bacias é caracterizada por uma rede hidrográfica pouco densa, favorecida pela infiltração direta nas fissuras dos calcários e nas feições de absorção cársticas tais como sumidouros e dolinas (MENEGASSE; GONÇALVES; FANTINEL, 2002). Apesar de situado em área cárstica, o curso destes rios é perene e superficial, na sua maior parte (LUCON, 2018; TIMO, 2019).

Conforme a classificação de Köppen, o clima de Pains é do tipo Cwa: clima subtropical com verão quente e chuvoso enquanto o inverno é seco (IBGE, 2002). Conforme os dados da estação meteorológica mais próxima de Pains, localizada a cerca de 30 km de distância, no

município de Formiga (MG), os meses de janeiro e dezembro apresentam variações de precipitação média entre 240 e 300 mm, enquanto os mais secos, junho a agosto, valores entre 10 e 30 mm (Figura 15) (INMET, c2021). A precipitação média anual é cerca de 1300 mm (CLIMATE DATA-ORG, c2021a), ocorrendo médias máximas de 1500 mm (MENEGASSE; GONÇALVES; FANTINEL, 2002). A temperatura média anual é de 21,4 °C (CLIMATE DATA-ORG, c2021a), com médias máximas de 23,3° C e médias mínimas de 16,3 °C (MENEGASSE; GONÇALVES; FANTINEL, 2002).

Figura 14. Localização e rede hidrográfica da bacia do rio São Miguel, alto São Francisco e São Francisco.

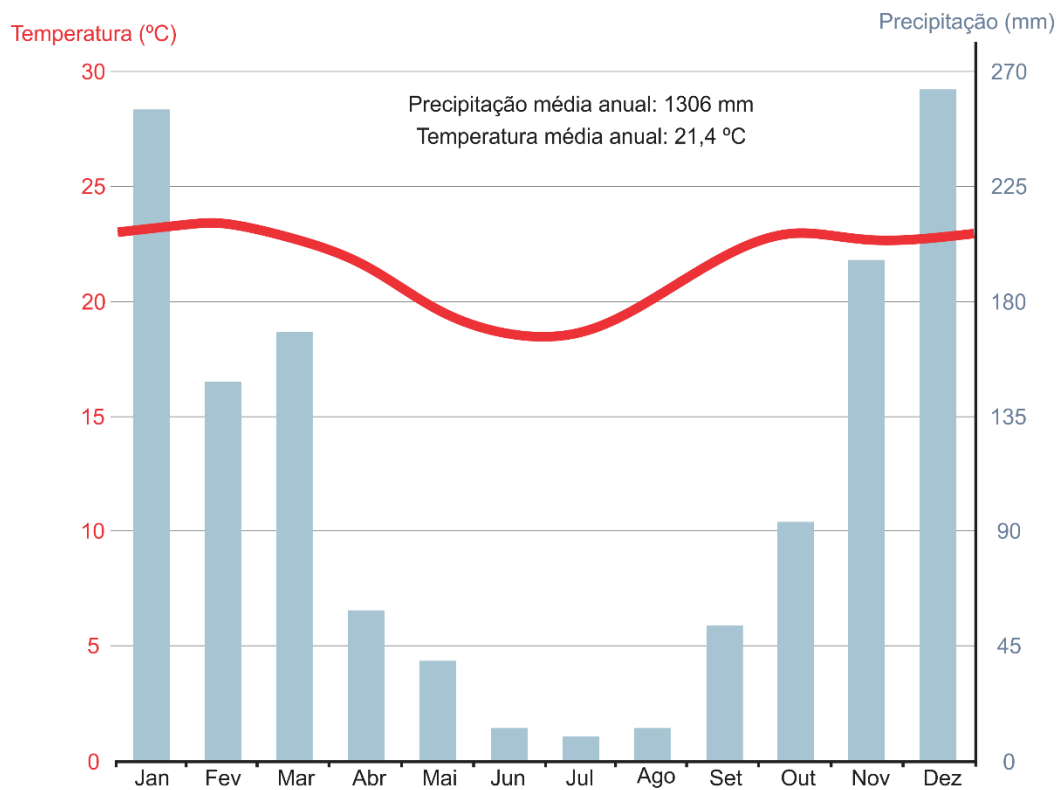


Fonte: Lucon (2018).

Os maiores índices de umidade relativa média são registrados nos meses de janeiro e dezembro, atingindo níveis entre 80 e 85%, enquanto que nos meses mais secos, agosto e setembro, os valores variam entre 60 e 70%. Entretanto, a umidade média anual varia entre 75 e 80% (INMET, c2021).

Relativo à cobertura vegetal, o município de Pains se situa dentro dos limites do Bioma Cerrado, entretanto também estão presentes variações do Bioma Mata Atlântica (IBGE, 2004). Trata-se de um ambiente de transição entre os biomas da Mata Atlântica e do Cerrado, dois dos mais biodiversos e ameaçados ecossistemas do mundo (MYERS *et al.*, 2000). Embora esses biomas possuem um alto grau de endemismo (MYERS *et al.*, 2000), atualmente restam menos de 10% de sua cobertura original distribuídos apenas em pequenos fragmentos florestais localizados, sobretudo em locais de relevo acidentado e/ou de difícil acesso (IBGE, 2004). Nas áreas de cerrado ocorre a fitofisionomia classificada como Mata Seca (RODRIGUES, 2011).

Figura 15. Climograma do município de Pains (MG).



Fonte: Modificada de Climate Data-org (c2021a).

4.1.3 Contexto geológico regional

Pains (MG) se localiza na porção extremo sudoeste do Cráton do São Francisco (Figura 16A), uma unidade geotectônica estabilizada no final do Ciclo Transamazônico (2,1 – 1,8 Ga) margeada por faixas de dobramentos neoproterozoicas (ALMEIDA, 1977). Trata-se de um núcleo crustal constituído por províncias arqueanas e paleoproterozoicas, cuja formação está associada ao evento Ciclo Brasileiro (ALMEIDA, 1977; ALMEIDA; HASUI, 1984). Seus limites são delineados pelos terrenos aglutinados nos cinturões brasileiros (950 – 500 Ma) Araçuaí, a leste; Brasília, a oeste; Riacho do Pontal, a norte; Rio Preto, a noroeste; e Sergipana,

a nordeste; e pela margem passiva cretácea ao longo do litoral brasileiro a nordeste, relacionada à abertura do Oceano Atlântico Sul (120 Ma) (Figura 16A) (ALKMIM; MARTINS-NETO, 2001; ALMEIDA, 1977).

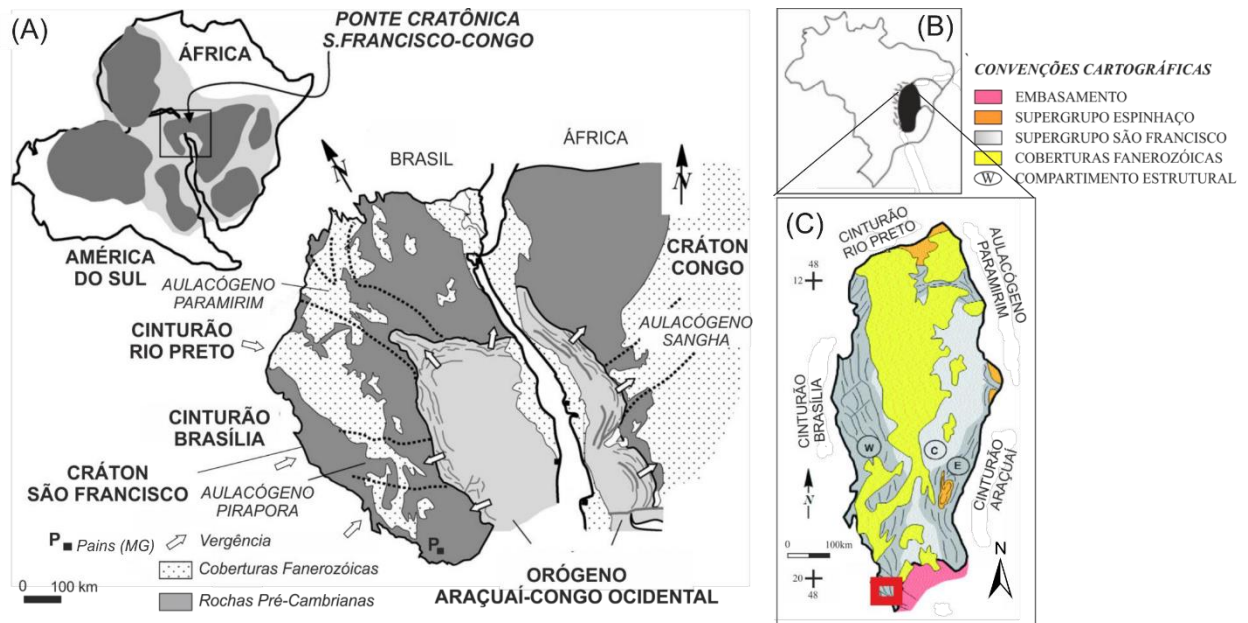
Recobrando o domínio ocidental e meridional do Cráton do São Francisco, tem-se a bacia intracratônica homônima: Bacia do São Francisco (BSF) (Figura 16B). O registro estratigráfico da BSF reflete uma complexa evolução policíclica, atrelada à ruptura do supercontinente Rodínia e sua evolução até a amalgamação do Gondwana Ocidental (MARTINS-NETO; ALKMIM, 2001; MARTINS-NETO; PEDROSA-SOARES; LIMA, 2001). As unidades litoestratigráficas aflorantes na BSF são: o Supergrupo Espinhaço (idade paleo/mesoproterozóica), o Supergrupo São Francisco (idade neoproterozóica) e as Coberturas Fanerozoicas (Figura 16C) – esta última engloba o Grupo Santa Fé, de idade permo-carbonífera, e os sedimentos cretácicos dos grupos Areado, Mata da Corda e Urucuia (MARTINS-NETO; ALKMIM, 2001).

Compondo a porção basal litoestratigráfica da BSF, as rochas do Supergrupo Espinhaço consistem predominantemente em conglomerados, arenitos e pelitos; as duas últimas localmente metamorфizadas a baixo grau para quartzitos e xistos (SILVA, A. J. C. L. P., 1994). Trata-se de depósitos sedimentares essencialmente continentais, como leques aluviais, fluviais e eólicos, que se alternam com sedimentos lacustres, deltaicos ou marinhos rasos (MARTINS-NETO; PEDROSA-SOARES; LIMA, 2001; SILVA, A. J. C. L. P., 1994). Uhlein e Chaves (2001) interpretam como uma evolução tecno-sedimentar de *rift* intracratônico com vulcanismo e plutonismo alcalino associado.

Sendo a unidade de maior expressão espacial da BSF, o Supergrupo São Francisco engloba as unidades neoproterozoicas glacio-continental e marinho representadas, respectivamente, pelos grupos Macaúbas e Bambuí (CASTRO; DARDENNE, 2000; DARDENE, 1978; DOMINGUEZ, 1993). Embora haja uma dificuldade em estabelecer correlações devido à ampla distribuição geográfica e variações faciológicas, as unidades litoestratigráficas do Supergrupo São Francisco são caracterizadas por rochas de caráter majoritariamente terrígeno (Grupo Macaúba), sotopostas a pacotes carbonáticos e terrígenos (Grupo Bambuí) (DARDENNE, 1978; UHLEIN; TROMPETTE; ALVARENGA, 1999). Essas coberturas neoproterozoicas exibem metamorfismo e deformação em grau incipiente (fácies xisto verde) junto às regiões das faixas móveis brasileiras, cujas vergências tectônicas são centrípetas em direção ao Cráton do São Francisco (Figura 16A) (ALKMIM *et al.*, 2006; ALMEIDA, 1977).

Figura 16. (A) Cráton São Francisco-Congo no contexto de Gondwana Ocidental, com destaque para a cidade de

Pains (P) ao extremo sudoeste do Cráton São Francisco. (B) Bacia do São Francisco. (C) Mapa geológico simplificado, com principais unidades estratigráficas e feições estruturais. O quadro vermelho no extremo sudoeste do Cráton indica a localização do município de Pains (MG).



Fonte: (A) Modificada de Alkmim *et al.* (2006); (B) e (C) modificadas de Alkmim e Martins-Neto (2001).

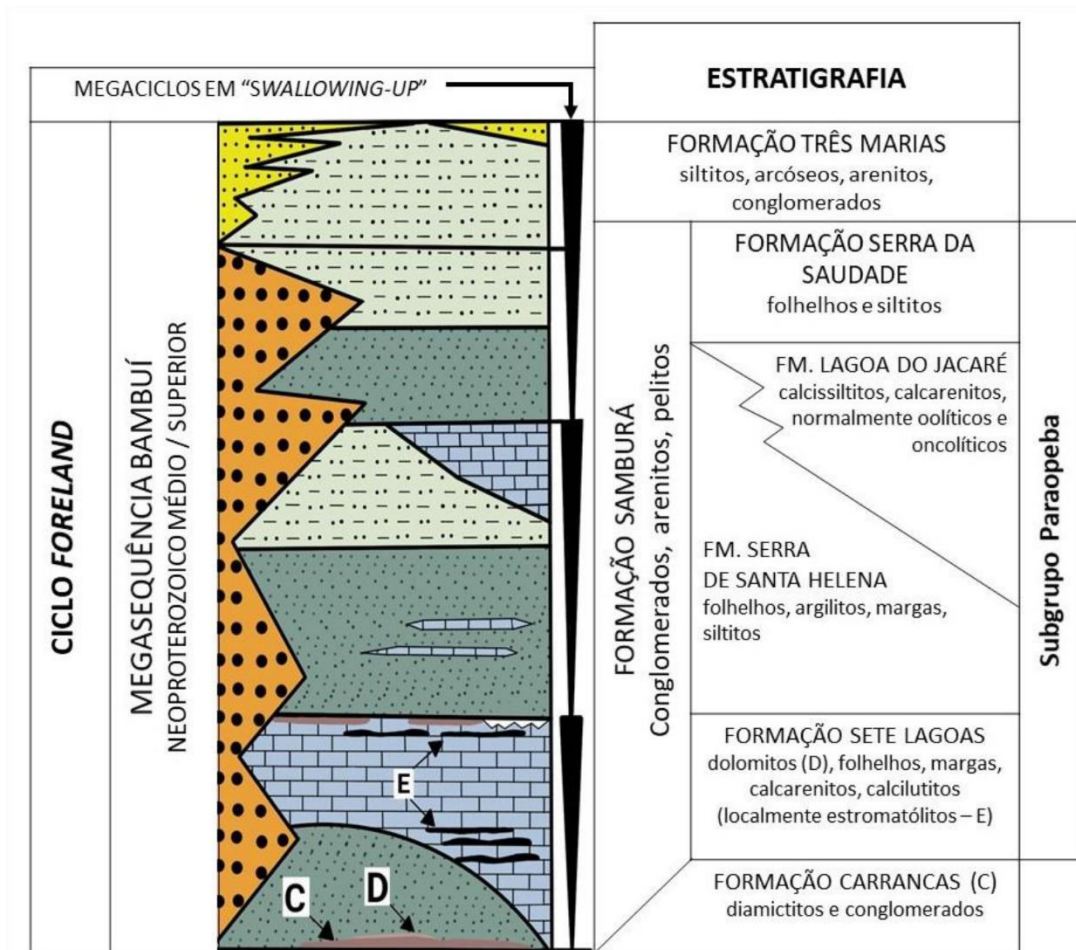
O Grupo Macaúbas constitui a unidade estratigráfica relacionada ao preenchimento sedimentar do *rift* neoproterozoico que se desenvolveu nos limites do Cinturão Araçuaí, durante a glaciação Sturtiana (~750 Ma) (UHLEIN *et al.*, 2007). Trata-se de diamictitos, arenitos e pelitos metamorfizados na fácies xisto verde a anfibolito (MARTINS-NETO; PEDROSA-SOARES; LIMA, 2001; UHLEIN *et al.*, 2007).

O Grupo Bambuí, por sua vez, é uma sequência de rochas carbonáticas-siliciclásticas associadas a megaciclos de extensa transgressão-regressão marinha (ALKMIM; MARTINS-NETO, 2001; UHLEIN *et al.*, 2017). Essa unidade estratigráfica é interpretada como uma deposição em contexto de bacia *foreland* (UHLEIN *et al.*, 2017). A coluna estratigráfica formal proposta para este Grupo (Figura 17) é representada, da base para o topo, pelas seguintes unidades: Fm. Carrancas (ruditos); Fm. Sete Lagoas (margas, calcilutitos, calcarenitos, biolititos); Fm. Samburá (conglomerados, pelitos); Fm. Serra de Santa Helena (pelitos); Fm. Lagoa do Jacaré (calcarenitos, pelitos); Fm. Serra da Saudade (pelitos) e Fm. Três Marias (pelitos, arenitos) (DARDENE; SCHOBENHAUS, 2000; MARTINS-NETO; ALKMIN, 2001).

Por fim, a Cobertura Fanerozoica da BSF é composta essencialmente por rochas depositadas em ambientes continentais e rochas vulcânicas piroclásticas subordinadas, estas últimas apenas presentes na porção sul da bacia (CAMPOS; DARDENNE, 1997). A

estratigrafia dessa sucessão fanerozoica inclui as seguintes unidades: Grupo Santa Fé (Permo-Carbonífero), de origem glaciogênica; Grupo Areado (Eocretáceo), constituído por depósitos fluviais, fluviodeltáicos e eólicos; Grupo Mata da Corda (Neocretáceo), por rochas vulcânicas alcalinas e por sedimentos epiclásticos distais; e o Grupo Urucua (Neocretáceo), composto por arenitos eólico de campos de dunas secas e fluvial entrelaçado depositado em canais e fluvial entrelaçado sedimentado em lençóis de areia e cascalho (ALKMIM; MARTINS-NETO, 2001; CAMPOS; DARDENNE, 1997).

Figura 17. Coluna estratigráfica do Grupo Bambuí.



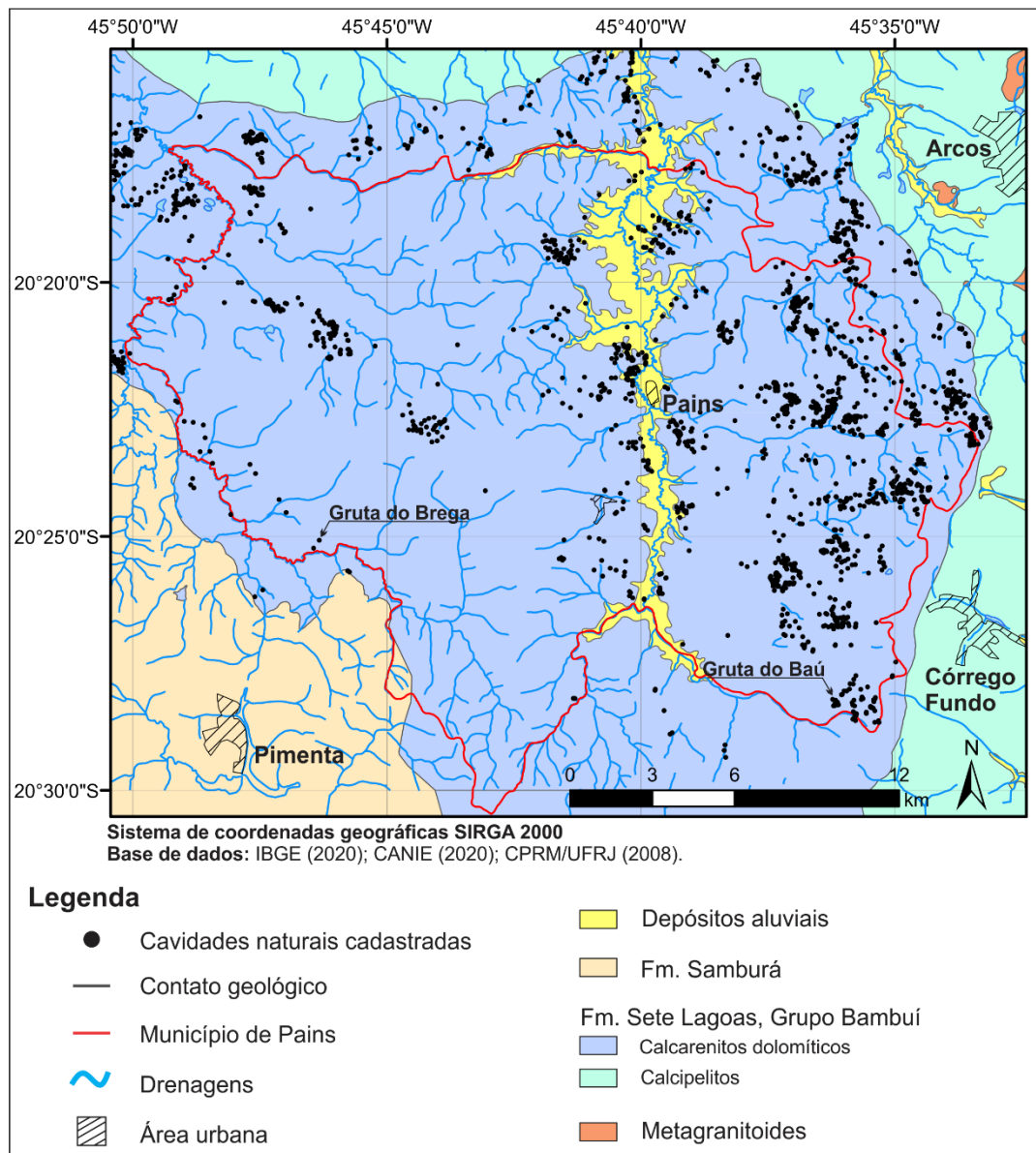
Fonte: Modificada de Dardene e Schobbenhaus (2000); Martins-Neto e Alkmin (2001).

4.1.4 Contexto geológico local

As rochas aflorantes no município de Pains (MG) são exclusivamente da Fm. Sete Lagoas (CPRM, 2008) (Figura 18). Esta unidade representa o pacote carbonático basal do Grupo Bambuí (Figura 17), e é interpretada como capa carbonática pós-glaciação Marianoana que evolui para uma plataforma marinha rasa (UHLEIN *et al.*, 2007; UHLEIN *et al.*, 2017).

Localmente, ocorrem as fácies sedimentares da porção superior da Fm. Sete Lagoas, composta por calcarenitos dolomíticos de tonalidade acinzentada a negra, apresentando-se, por vezes, maciços, laminados, oolíticos, calcirrudíticos e, mais raramente, estromatolíticos (CPRM, 2008). Margas (calcipelitos) ocorrem pontualmente como intercalações lenticulares, sendo mais expressivas fora da área territorial de Pains (MG), nos municípios de Arcos, Córrego Fundo e Iguatama (Figura 18) (CPRM, 2008; FREITAS, 2009; MEYER, 2018). Depósitos aluvionares ao longo da planície do rio São Miguel também são expressivos no eixo norte-sul da área de Pains (Figura 18) (CPRM, 2008).

Figura 18. Mapa geológico do município de Pains (MG), com destaque para a ocorrência de cavidades naturais.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Nesta porção da BSF, a Fm. Sete Lagoas assenta-se discordantemente sobre os granitoides e rochas metamórficas de alto grau que compõem o embasamento crustal arqueano (MEYER, 2018). Metagranitoides desse complexo gnáissico granítico arqueano afloram na área do município de Córrego Fundo, próximo ao limítrofe nordeste de Pains (CPRM, 2008).

No extremo sudoeste de Pains, ao longo de todo o território de Pimenta, afloram rochas da Fm. Samburá (Grupo Bambuí), unidade composta por conglomerados e pelitos que sobrepõe a Fm. Sete Lagoas (Figura 18) (CPRM, 2008). Trata-se de uma unidade constituída por uma associação de arenitos arcoseanos e pelitos parcialmente interdigitados e, subordinadamente, paraconglomerados e ortoconglomerados (DARDENNE, 1978; MEYER, 2018).

4.1.5 Aspectos espeleológicos

A Província Cárstica do Alto São Francisco, que engloba os municípios de Arcos, Pains e Doloresópolis, se destaca por um carste bem evoluído caracterizado por áreas pontuais de recarga aquífera (sumidouros e dolinas), de descarga (surgências) e de transporte (grutas e condutos) (DIAS, M. S.; TEIXEIRA, 2003). Trata-se de uma província caracterizada por cavernas com intercomunicação hídrica entre o exocarste e o endocarste, sob sistema aquífero cárstico desenvolvido no substrato de rochas carbonáticas pertencentes à Fm. Sete Lagoas (Figura 18) (FREITAS, 2009; MENEGASSE; GONÇALVES; FANTINEL, 2002). Com mais de 500 cavernas cadastradas na província (CNC, c2021), há registros de cavidades cujo desenvolvimento linear é superior a 1.000 m, contudo a maioria (cerca de 70%) possui comprimento inferior a 100 m (PIZARRO; FRIGO; CAMPELLO, 1998).

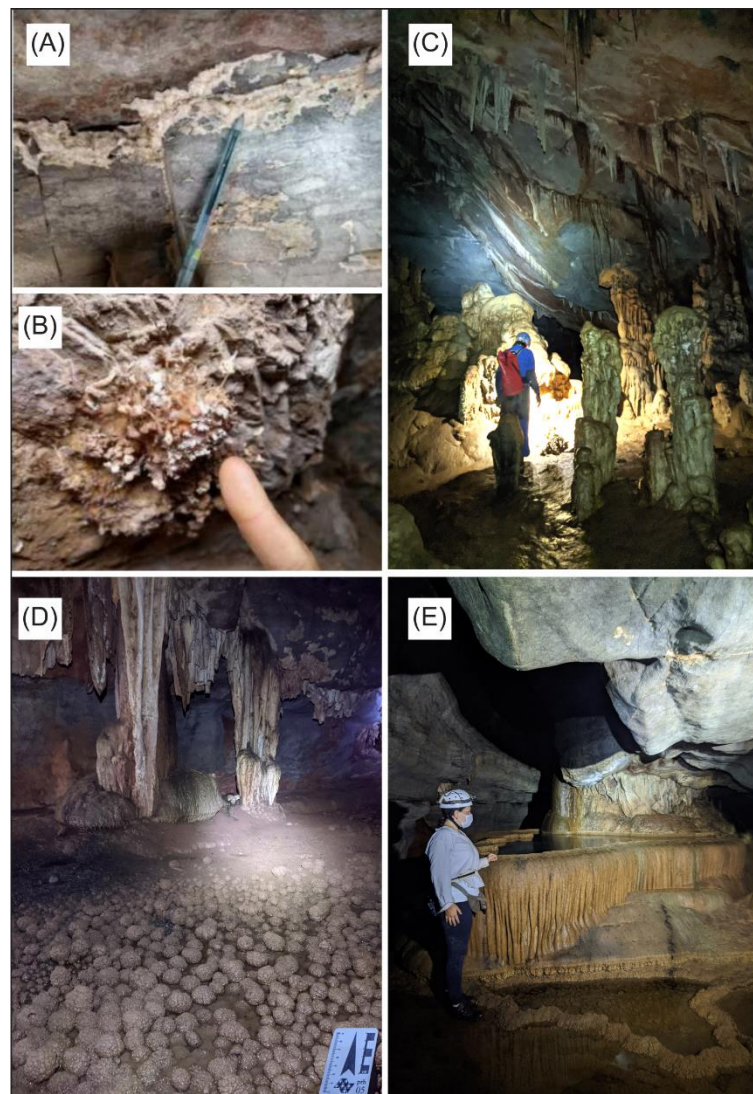
Ocupando o segundo lugar no *ranking* de maior número de cavernas cadastradas no país, o município de Pains possui 420 cavidades naturais registradas em seu território (Figura 18) (CNC, c2021). Dentre as principais cavernas do município, se destacam por desenvolvimento e exuberância: grutas do Éden, Divisa, do Brega e do Baú (FREITAS, 2009; MEYER, 2018; TIMO *et al.*, 2009) – sendo essas duas últimas objeto de estudo para a coleta de espeleotemas. A escolha de ambas se deu devido à ocorrência de espeleotemas das mais variadas dimensões e ornamentações químicas, sobretudo de estalactites do tipo canudo (TIMO *et al.*, 2009; YOSHIZUMI, 2019).

A Gruta do Brega possui desenvolvimento horizontal de 1.208 m, cuja planta baixa é caracterizada como linear e parcialmente dendrítica, devido a seus condutos compostos (YOSHIZUMI, 2019). A cavidade se destaca regionalmente por sua dimensão, salões com mais de 10 m de altura e variedade da ornamentação química, com presença de espeleotemas raros como calcita dente-de-cão e helictites (Figura 19 A, B e C). De acordo com Yoshizumi (2019),

o perfil da gruta é horizontal à inclinado, com direção preferencial para N-S e desnível de, aproximadamente, 39 m.

A Gruta do Baú, por sua vez, possui uma morfologia linear com dimensão de 130 m de extensão (TIMO *et al.*, 2009). Trata-se de uma cavidade do tipo caverna, situada no fundo de dolina, em excelente estado de conservação. Apresenta um volume considerável dos mais variados tipos de espeleotemas em seu interior, destacando-se a abundância de pérolas em travertinos com alturas métricas e comprimento decimétricos (Figura 19 D e E).

Figura 19. Espeleotemas característicos das grutas objeto de estudo, localizadas em Pains (MG). (A) Calcita dente-de-cão em parede de salão da Gruta do Brega. (B) Helictites milimétricas a centimétricas localizadas em teto da Gruta do Brega. (C) Ocorrência exuberante de estalagmites, estalactites, colunas, cortinas com estalacites e escorrimentos, em salão próximo à entrada da Gruta do Brega. (D) Dezenas de pérolas centimétricas em chão do conduto principal da Gruta do Baú; destaque também para ocorrência de estalagmites, estalactites e colunas. (E) Travertino principal da Gruta do Baú, com aproximadamente 1,20 m de altura, preenchido de água.



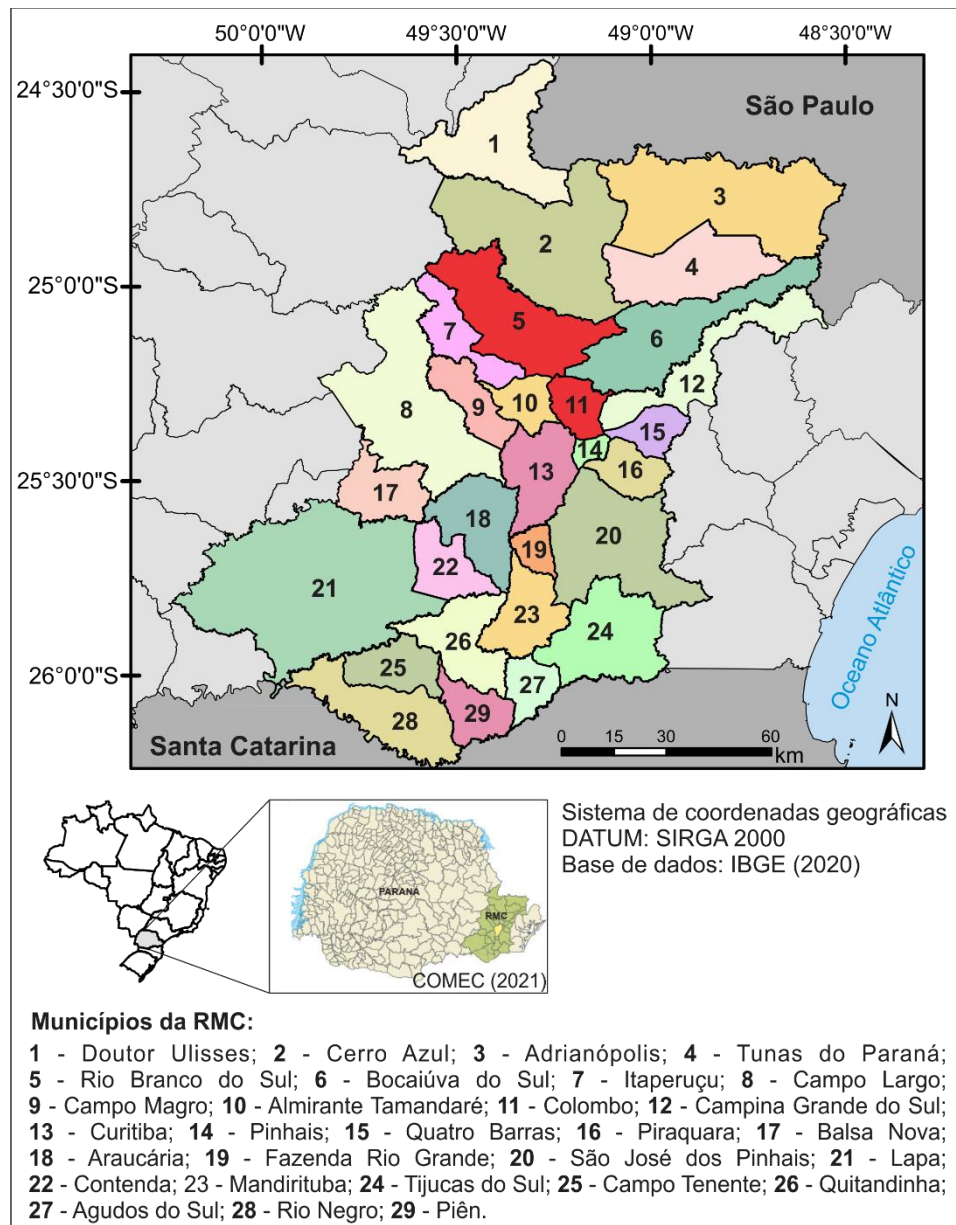
Fonte: (A) e (B) de Yoshizumi (2019); (C), (D) e (E) de acervo pessoal.

4.2 Região Metropolitana de Curitiba (RMC)

4.2.1 Localização e aspectos socioeconômicos

A Região Metropolitana de Curitiba (RMC), situada na porção leste do estado do Paraná, é constituída por 29 municípios (Figura 20), abrangendo uma área total cerca de 16.500 km² (COMEC, c2021). A população total da RMC é de aproximadamente 3,5 milhões, sendo 1,9 milhão de habitantes somente na capital paranaense (COMEC, c2021). Trata-se da oitava região metropolitana mais populosa do Brasil e a segunda maior em extensão.

Figura 20. Mapa Político da Região Metropolitana de Curitiba (RMC), com destaque em vermelho aos municípios onde se localizam as cavernas foco de estudo deste trabalho – Colombo e Rio Branco do Sul.

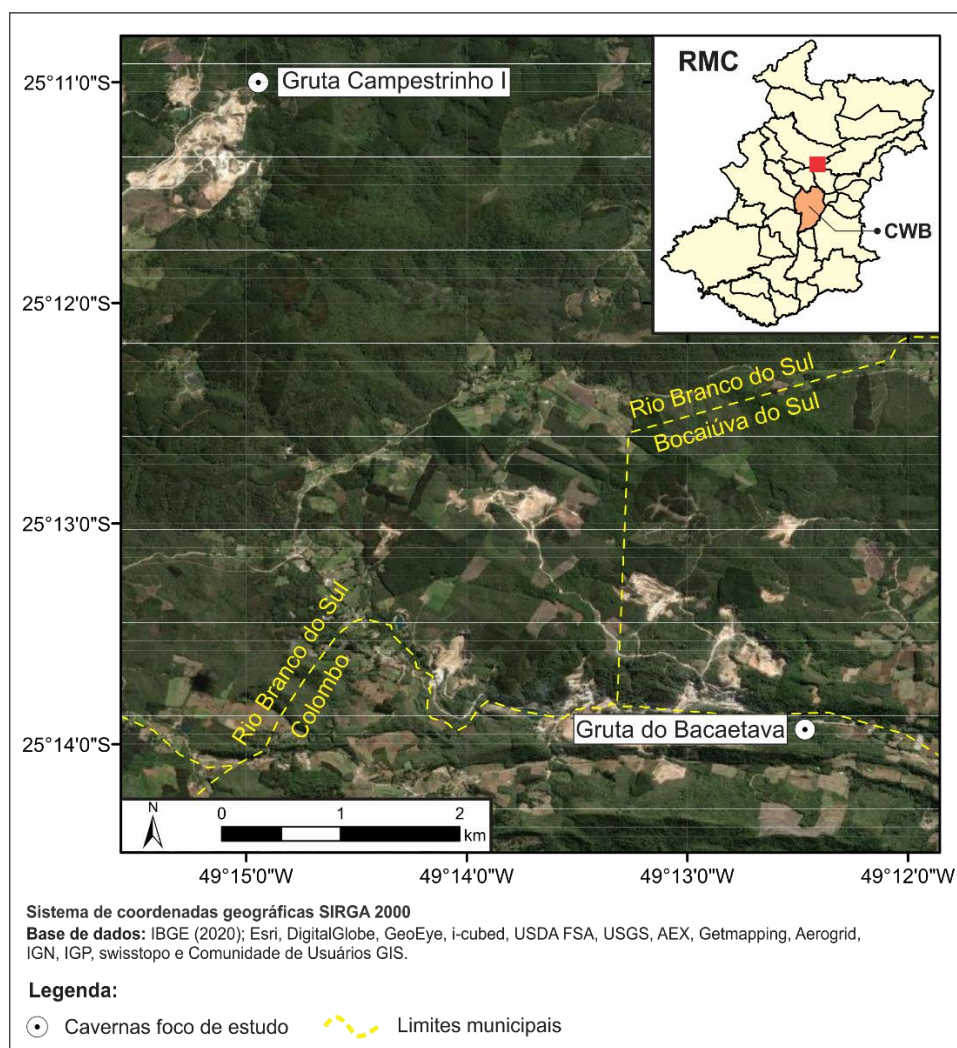


Fonte: Elaborado pelo autor.

Relativo às cavidades foco deste trabalho, as grutas do Bacaetava e Campestrinho I se localizam, respectivamente, no limítrofe norte do município de Colombo e na zona sul do município de Rio Branco do Sul (Figura 21). A distância entre ambas é de aproximadamente 7 km. No caso da Gruta do Bacaetava, esta se situa em uma unidade de conservação municipal, denominada Parque Natural Municipal Gruta do Bacaetava.

As atividades econômicas dos municípios da RMC são bastante diversificadas, variando desde as atividades do setor primário (mineração e agropecuária), até o setor industrial e de serviços. Ressaltam-se como principais atividades econômicas: papel e celulose, frigoríficos, laticínios, alimentícios, curtumes e abatedouros, destacando-se também o ramo automobilístico na RMC (SEMA, 2013). Além disso, dentre as metrópoles brasileiras, a RMC é a que possui a maior área rural (cerca de dois terços do seu território), e por isso possui amplo e desenvolvido setor primário.

Figura 21. Localização das grutas onde houve amostragem, porção centro norte da RMC.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Quanto aos municípios onde se localizam as grutas, as economias de Colombo e Rio Branco do Sul se baseiam na agricultura e na indústria extrativa mineral, sobretudo pela extração calcário (PINTO; PASSOS, 2011). Vale ressaltar que Colombo é considerado um dos maiores produtores de calcário do estado do Paraná (DIAS, 2013). A indústria de fabricação de produtos de minerais não metálicos, sobretudo as cimenteiras, também é destaque em escala estadual em ambos os municípios (DIAS, 2013). O PIB per capita de Colombo, em 2018, foi de R\$ 21.682,44 para uma população de 246 mil habitantes (IBGE, 2018b), enquanto o de Rio Branco do Sul foi R\$ 34.623,86 para 32 mil habitantes (IBGE, 2018c).

4.2.2 Aspectos fisiográficos e climáticos

O relevo da RCM é compartimentado em 5 unidades geomorfológicas: Serra do Mar, Planalto de Curitiba, Planalto do Ribeira, Escarpa do Purunã e Planalto de Ponta Grossa (DIAS; SANTOS, 2004; MAACK, 2002; MINEROPAR, 2006). A Serra do Mar, ou Cinturão Orogênico do Atlântico, corresponde ao cinturão de morros e encostas, com vertentes abruptas, que margeia a costa atlântica sudeste brasileira e parte da costa sul, até Santa Catarina (MINEROPAR, 2006). Trata-se do conjunto de serras marginais onde se localiza o divisor de águas para o planalto interior do estado do Paraná, atingindo altitudes de até 1.250 m (DIAS; SANTOS, 2004; MAACK, 2002).

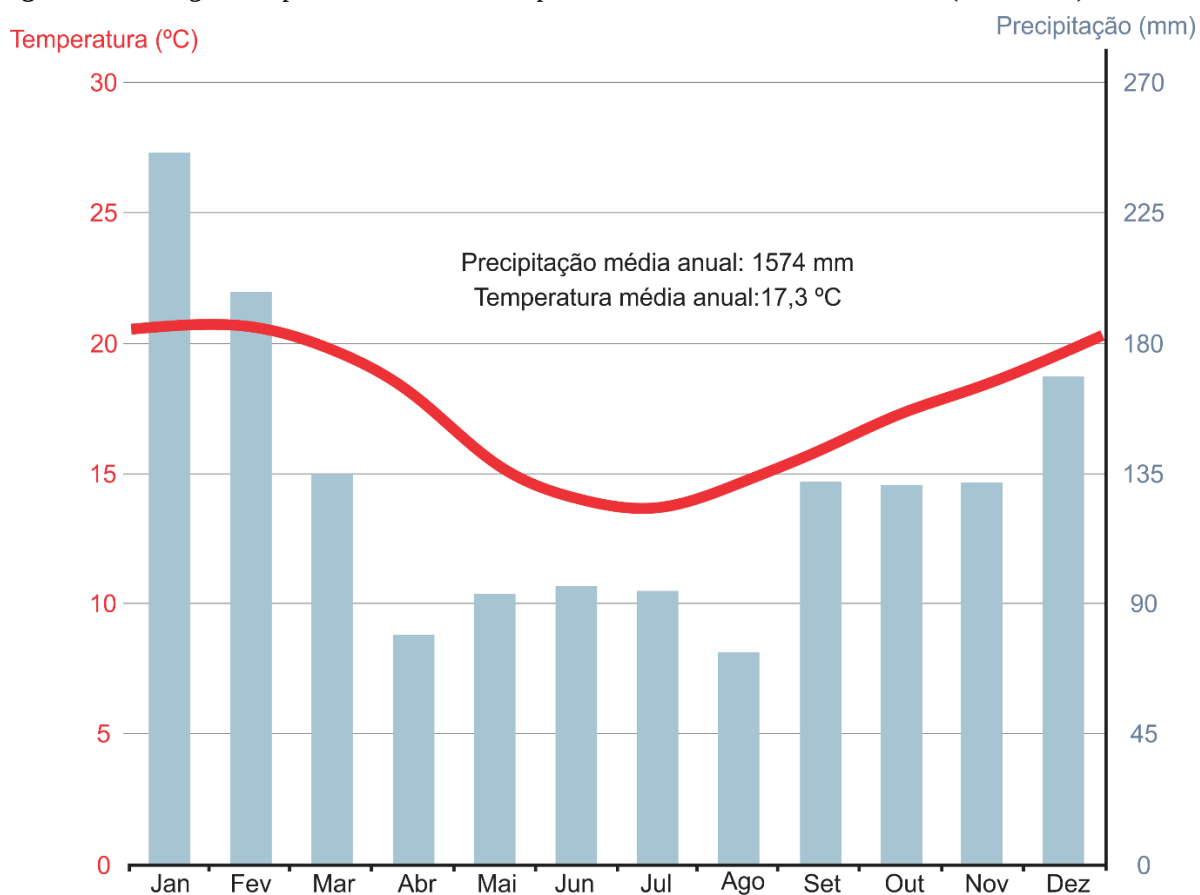
O Planalto de Curitiba, que compreende a maior área da RMC, sobretudo na porção central e centro sul, é caracterizado por uma paisagem suavemente ondulada, uniforme e de baixa amplitude topográfica (cotas entre 600 e 700 m), com planícies de várzeas intercaladas (DIAS; SANTOS, 2004; MAACK, 2002). O Planalto do Ribeira, por sua vez, caracteriza-se por uma topografia montanhosa entalhada pelos tributários do rio Ribeira (MAACK, 2002), e compreende a porção centro norte e nordeste da RMC – sobretudo nos municípios de Colombo e Rio Branco do Sul (MINEROPAR, 2006). Trata-se de um conjunto de morros em que se predominam declividades superiores a 20%, com algumas zonas aplainadas, cuja altitude varia de 700 a 1000 m (DIAS; SANTOS, 2004; MAACK, 2002). Ocorrem também feições de relevo cárstico como dolinas, sumidouros e ressurgências.

Por fim, a Escarpa do Purunã e o Planalto de Ponta Grossa representam porções menos expressivas da área total da RMC, sendo a faixa limítrofe a oeste e noroeste e a porção sudoeste, respectivamente (DIAS; SANTOS, 2004). O primeiro corresponde a um relevo de transição denominada *cuesta*, em cujas vertentes predominam declividades superiores a 45%; enquanto o segundo é caracterizado por superfícies aplainadas de baixa amplitude topográfica (MINEROPAR, 2006).

De acordo com a classificação proposta por Köppen-Geiger, o clima predominante na RMC é definido como Cfb: temperado úmido (IBGE, 2002). Trata-se de uma região cuja pluviosidade é regularmente distribuída em todas as estações do ano, totalizando uma precipitação média anual cerca de 1570 mm (Figura 22) (CLIMATA DATA-ORG, c2021b, c2021c). A precipitação máxima ocorre no mês de janeiro (240 mm), e a mínima, no mês de agosto (75 mm) (Figura 22) (CLIMATA DATA-ORG, c2021b, c2021c). A temperatura média anual da região é cerca de 16 °C, sendo 21 °C a temperatura média do mês mais quente (fevereiro), e 13 °C a do mês mais frio (julho) (Figura 22) (INMET, c2021).

Nos municípios mais ao norte da RMC (Doutor Ulisses, Cerro Azul, Adrianópolis, Tunas do Paraná e Bocaiúva do Sul), entretanto, o tipo climático vigente é Cfa: subtropical úmido (IBGE, 2002). Similar ao clima temperado úmido (Cfb), esta porção setentrional da RCM, próxima à divisa ao estado de São Paulo, difere-se com verões levemente mais quentes (temperatura média entre 22 e 25 °C) e geadas pouco frequentes, onde a temperatura média do mês mais frio é cerca de 15 °C (INMET, c2021). A precipitação média anual varia de 1200 a 1400 mm nesses municípios (INMET, c2021).

Figura 22. Climograma representativo dos municípios de Colombo e Rio Branco do Sul (RMC – PR).

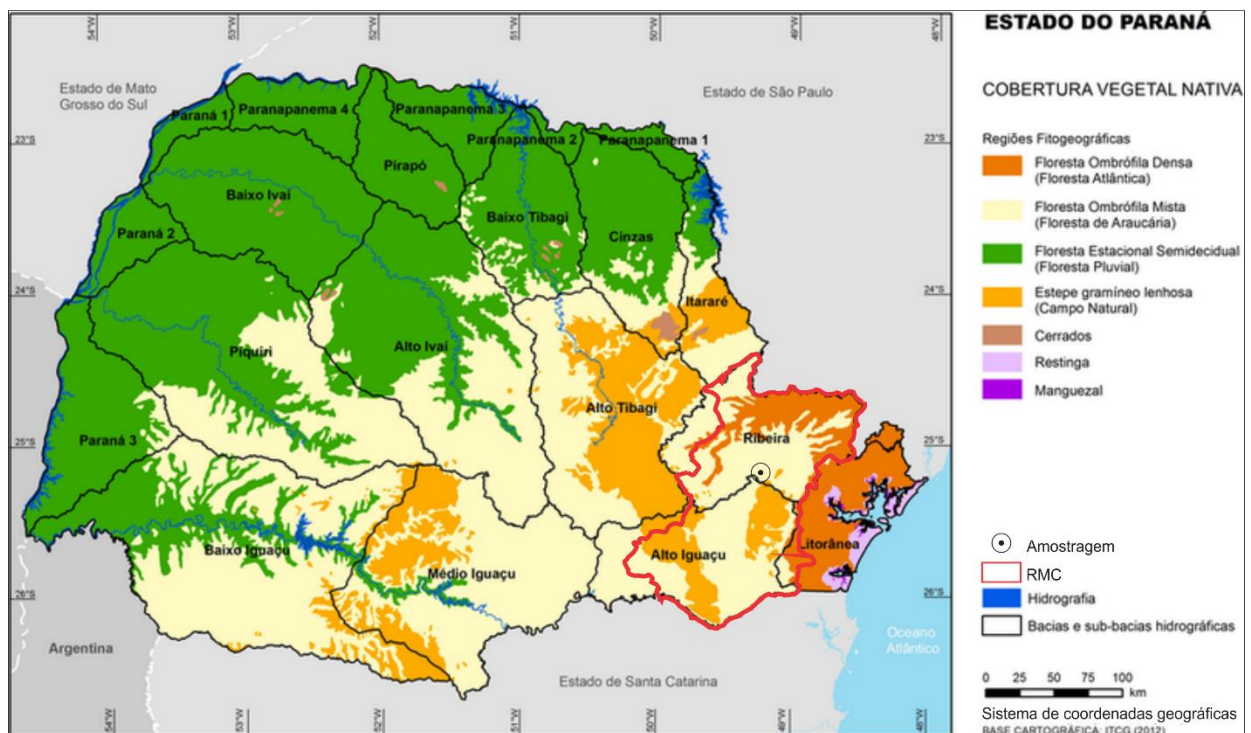


Fonte: Modificada de Climate Data-org (c2021b, c2021c).

Quanto à hidrografia, duas grandes bacias brasileiras estão representadas na RMC: a Bacia Atlântica, porção norte e central da RMC, e a Bacia do Rio Paraná, parcela meridional da região. A Bacia Atlântica é composta, nesta região, pela bacia do rio Ribeira, enquanto a do rio Paraná engloba a bacia do Alto Iguaçu (Figura 23). As duas cavernas locais de amostragem da RCM pertencem à bacia hidrográfica do rio Ribeira (Figura 23), sendo a Gruta do Bacaetava localizada na sub-bacia do rio Capivari, e Gruta Campestre I, na sub-bacia do rio Açungui (MARTINHAGO, 2015; SESSEGOLO; THEULEN, 2001).

A bacia do rio Ribeira ocupa cerca de 50% da RMC e possui padrões de drenagem regulares e paralelos, vales em “V” retorcidos com bruscos desvios de direção, profundos e estreitos, densidade de drenagem elevada (DIAS; SANTOS, 2004; FRITZSONS *et al.*, 2009). Esta bacia é composta principalmente pela bacia do Açungui a oeste, e a do Capivari, a leste. Destaca-se também a ocorrência de rios subterrâneos, sumidouros e ressurgências, típicas de relevos cársticos (FRITZSONS *et al.*, 2009; HINDI *et al.*, 2002). Compondo a outra metade em área da RMC, a bacia do Alto Iguaçu representa a nascente do rio Iguaçu e as sub-bacias dos principais afluentes que o compõem à montante. Apresenta uma rede de drenagem de padrão dendrítico caracterizada por baixa densidade, baixas declividades, extensas áreas alagadiças e meandros de curvas amplas e extensas várzeas (DIAS; SANTOS, 2004).

Figura 23. Mapa da cobertura vegetal nativa e das principais bacias hidrográficas do estado do Paraná, com destaque para a Região Metropolitana de Curitiba.



Fonte: Modificada de Maack (1950).

Relativo à cobertura vegetal, a RMC se insere no bioma Mata Atlântica (IBGE, 2004). Na região, tal bioma ocorre em 3 diferentes classes vegetais: Floresta Atlântica, Floresta de Araucária e Campo Natural (Figura 23) (MAACK, 1950). A Floresta Atlântica, mais comum na porção norte da RMC, na divisa com o estado de São Paulo, se caracteriza pela Mata Atlântica propriamente dita, isto é, mata densa de árvores de grande porte com folhas largas e perenes (ombrófilas latifoliadas). A Floresta de Araucária é predominante por toda área da RMC, principalmente nos municípios de amostragem deste trabalho (Figura 23), e corresponde a uma vegetação de transição entre a Floresta Atlântica e a predominância de pinheiros, sobretudo a araucária (MAACK, 1950). O Campo Natural, por sua vez, compreende extensas áreas cobertas por gramíneas, sem presença de arbustos, e usualmente ocorre nas planícies da porção central da RMC ou em áreas de maior altitude da porção sudoeste (Figura 23) (DIAS; SANTOS, 2004; MAACK, 1950).

4.2.3 Contexto geológico regional

A Região Metropolitana de Curitiba (RMC) se situa, predominantemente, sobre a unidade geológica do Escudo Paranaense, o embasamento cristalino da Plataforma Sul-americana delimitado ao estado do Paraná (Figura 24) (MINEROPAR, 2001). Trata-se de um mega cinturão composto por rochas ígneas e metamórficas, com idades variando do Arqueano ao Neoproterozoico, e localmente recoberto por sequências sedimentares, vulcanossedimentares e sedimentos cenozoicos inconsolidados (Figura 24) (CAMPANHA; SADOWSKI, 1999; MINEROPAR, 2001).

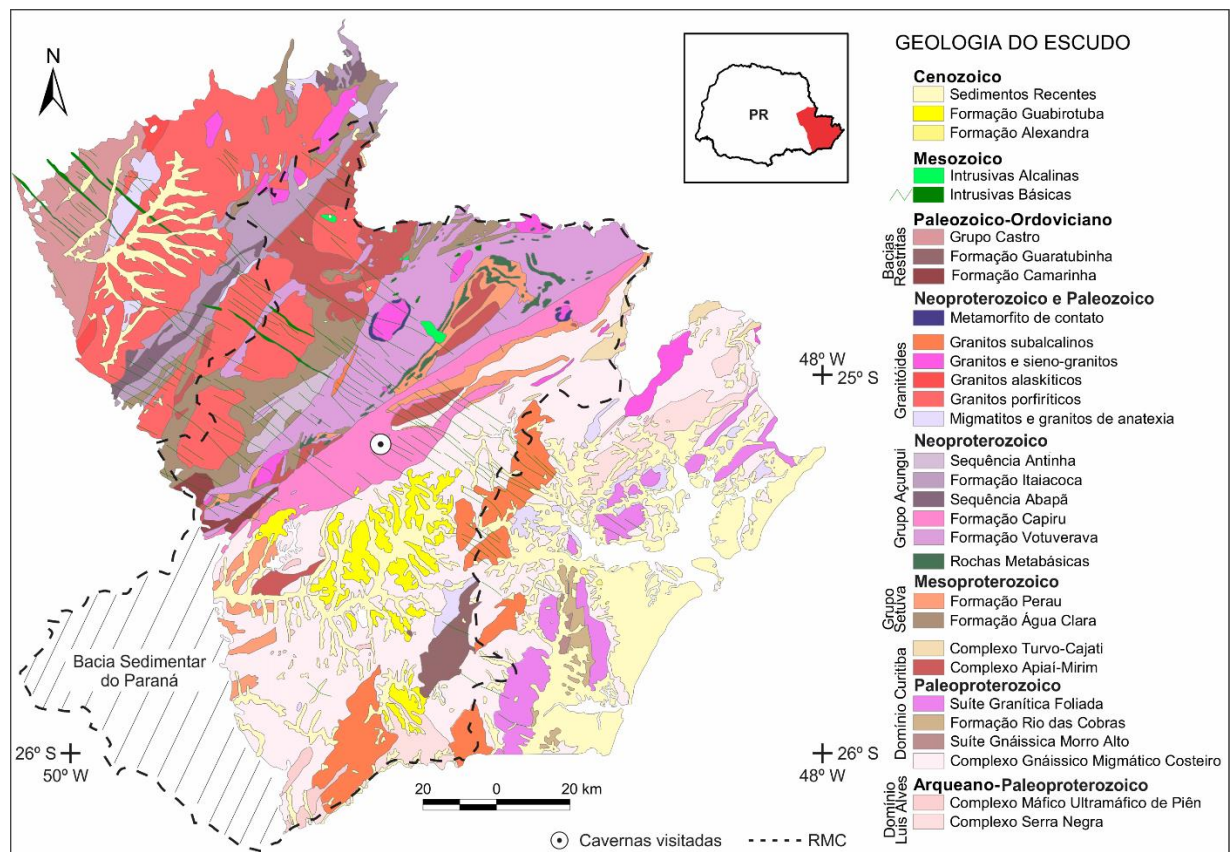
A porção sudeste da Plataforma Sul-Americana é definida pela Província Mantiqueira, uma unidade geotectônica à costa do Oceano Atlântico que perfaz grande parte do litoral brasileiro, desde o sul da Bahia até o território uruguaio (ALMEIDA, 1967). Conforme a subdivisão de Heilbron *et al.* (2004), o Escudo Paranaense se localiza no Segmento Central da Província Mantiqueira, mais precisamente na porção meridional da Faixa Ribeira (CAMPANHA; SADOWSKI, 1999). A Faixa Ribeira representa um orógeno acrecionário de extenso sistema de cavalgamento com dobramentos associado, do Ciclo Brasileiro (950 – 500 Ma), cuja disposição espacial, posteriormente, foi perturbada por grandes zonas de cisalhamento subverticais de direção NW/SE que cortam toda a crosta continental (CAMPANHA; BRITO NEVES, 2004; HASUI, 2010; HEILBRON *et al.*, 2004).

Desta forma, os principais domínios geológicos do Escudo Paranaense são: Domínio Luís Alves e Domínio Curitiba (Figura 24) (MINEROPAR, 2001). Compreendendo as rochas mais antigas do escudo, aflorantes na porção sudeste da RMC (Figura 24), o Domínio Luís

Alves corresponde a rochas gnáissico-granulíticas metamorfizadas a alto grau, cuja idade é arqueana a paleoproterozoica (2,7 a 2,0 Ga) (BASEI; MCREATH; SIGA JÚNIOR, 1998; HARARA, 2001; SIGA JÚNIOR; BASEI; MACHIAVELLI, 1993). Trata-se da única exposição cratônica em relação à Orogenia Brasileira na porção meridional da Faixa Ribeira (HASUI, 2010; SIGA JÚNIOR; BASEI; MACHIAVELLI, 1993), abrangendo os complexos Serra Negra e Máfico Ultramáfico de Piên (Figura 24) (MINEROPAR, 2001).

O Domínio Curitiba, por sua vez, consiste em segmentos de faixa móvel paleoproterozoica (2,2 a 2,1 Ga) retrabalhada no Neoproterozoico, na porção meridional da Faixa Ribeira (SATO *et al.*, 2003, 2009; SIGA JÚNIOR; BASEI; MACHIAVELLI, 1993). Aflorante nas porções centro sudeste e noroeste da RMC (Figura 24), tal domínio corresponde à base das rochas dos Grupos Setuva e Açungui, deslocadas sobre o Domínio Luís Alves, onde predominam as rochas ortognáissicas e migmatíticas, associadas a anfibolitos, gnaisses graníticos, núcleos de gnaisses granulíticos e rochas máfica-ultramáfica toleíticas (FALEIROS; MORAIS; COSTA, 2012; SIGA JÚNIOR; BASEI; MACHIAVELLI, 1993).

Figura 24. Mapa geológico simplificado do Escudo Paranaense, com destaque para a área da RMC e a localização das cavernas onde houve amostragem.



Fonte: Modificada de MINEROPAR (2001).

Representado pelas formações Água Clara e Pereau, aflorantes no norte e noroeste da RMC (Figura 24) (MINEROPAR, 2001), o Grupo Setuva é constituído por associações metassedimentares e metavulcanossedimentares com metarenitos, metapelitos, metacalcários manganésíferos, metatufos, vulcânicas andesíticas a basálticas e metachert ferrífero entre outras, originados em bacia tipo retro arco durante o Mesoproterozoico (SOARES, 1987; WEBER *et al.*, 2004). Já o Grupo Açungui apresenta ampla ocorrência nas regiões norte e oeste da RMC, sob um *trend* estrutural de falhas transcorrentes cuja direção é NE/SW (Figura 24) (FIORI, 1992). Englobando as formações de idade neoproterozoica Capiru e Votuverava, e Sequência Abapã, Fm. Itaoca e Sequência Antinha, o ambiente tectônico do Grupo Açungui é interpretado como margem continental passiva cujos litotipos são constituídos por metassedimentos de baixo grau metamórfico, representados por metarenitos, metapelitos, metarritmitos, metacalcários e metadolomitos, provenientes de diversos sistemas deposicionais, tais como fluviais, litorâneos, de plataformas carbonáticas e terrígenas (CAMPANHA; SADOWSKI, 1999; FIORI, 1992; SOARES, 1987).

Ao todo, há 42 corpos graníticos mapeados no Estado do Paraná, de formas e dimensões variadas, cuja maioria está sob controle tectônico de direção NE/SW (MINEROPAR, 2001). De acordo com Faleiros *et al.* (2012), o magmatismo neoproterozoico nessa região é constituído por vários corpos graníticos, essencialmente de idade ediacarana, com dimensões e formas variadas (diques, *stocks* e batólitos), cujas intrusões se relacionam às fases de evolução da tectônica colisional proterozoica do setor meridional da Faixa Ribeira.

Recobrando esses domínios constituintes do Escudo Paranaense, ainda há bacias sedimentares e vulcanossedimentares restritas, de idade ordoviciana, representadas pelo Grupo Castro, Fm. Camarinha e Fm. Guaratubinha (Figura 24) (MINEROPAR, 2001).

Além disso, ocorrem por toda área do Escudo Paranaense rochas ígneas, de idade mesozoica, representadas por enxame de diques básicos, subparalelos e orientados para N45°W (Figura 24) possivelmente cronocorrelatos ao magmatismo Serra Geral (MINEROPAR, 2001). Outra associação de rochas mesozoicas da região é formada pelos complexos alcalinos e carbonatíticos (intrusões alcalinas) que ocorrem sobretudo no Vale do Ribeira (ALMEIDA, 1983; VASCONCELLOS, 1995).

Por fim, de idade cenozoica, recobrando todas as unidades anteriores, tem-se a Bacia Sedimentar de Curitiba, que perfaz o substrato geológico de quase toda área da capital paranaense e área limítrofe de seus municípios vizinhos. É representada pela Fm. Guabirotuba, que é constituída por areias imaturas (comumente subarcosianas) e argilitos, com intercalações de cascalhos nas borda (BIGARELLA; SALAMUNI, 1958; SALAMUNI *et al.*, 2003).

Fora do domínio do Escudo Paranaense, na porção sudoeste da RMC, representando cerca de 18% de sua área total, afloram rochas da borda leste Bacia Sedimentar do Paraná (Figura 15) (MINEROPAR, 2001), uma bacia sedimentar intracratônica estabelecida na Plataforma Sul-Americana durante o Neo-ordoviciano (MILANI; RAMOS, 1998).

4.2.4 Contexto geológico local: Colombo e Rio Branco do Sul

A Figura 25 representa um mapa geológico com enfoque na ocorrência da Fm. Capiiru nos municípios de Colombo e Rio Branco do Sul, unidade geológica em que se situam as cavidades naturais onde houve amostragem: grutas do Bacaetava e Campestrinho I, respectivamente. Localizada ao sul da Zona de Cisalhamento Transcorrente da Lancinha, a área de estudo insere-se no Domínio Curitiba, onde afloram unidades supracrustais – grupos Setuva e Açungui – sobre o Complexo Migmatítico Gnáissico deste domínio (Figura 25) (FIORI, 1992; MINEROPAR, 2001).

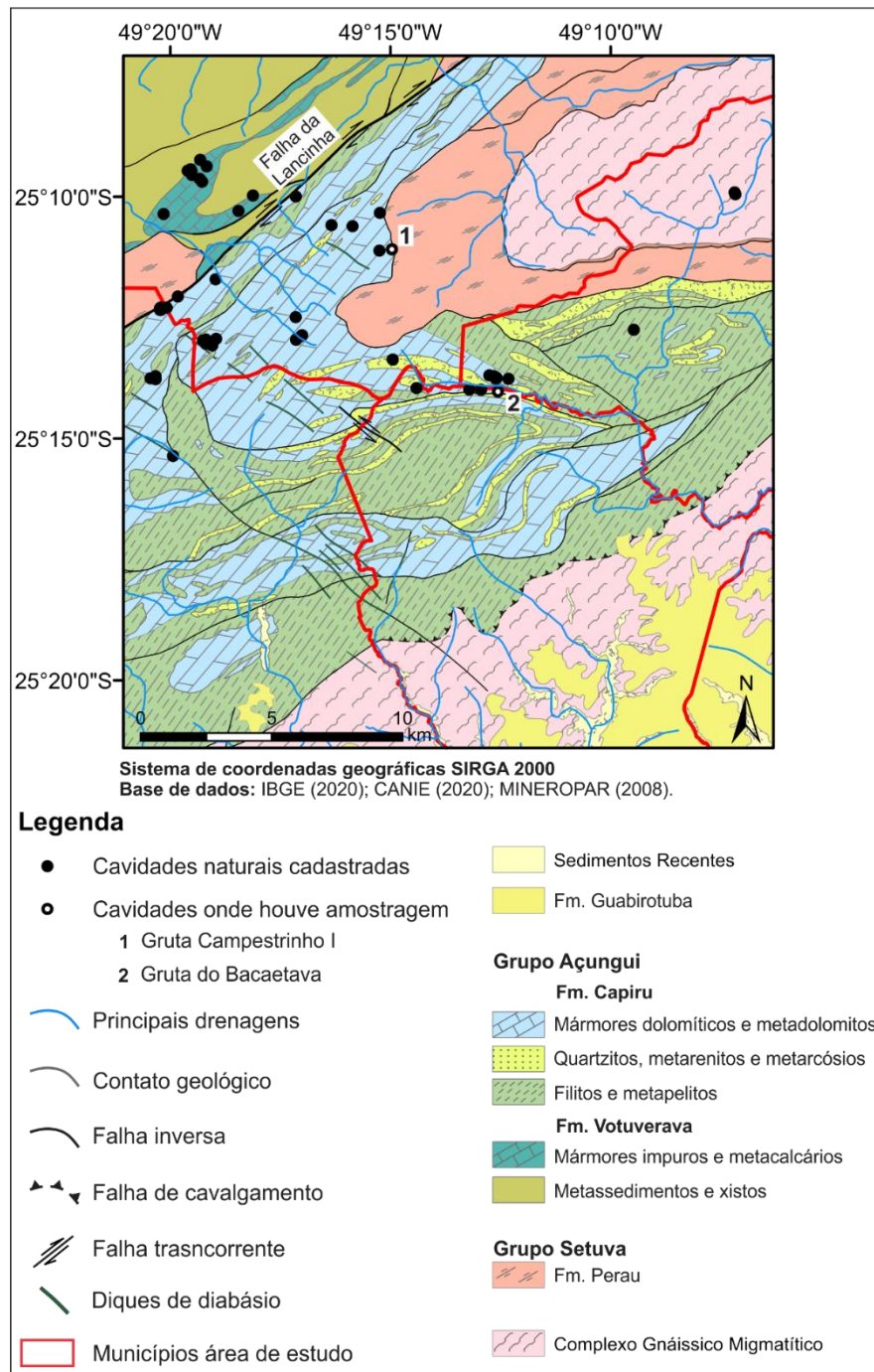
A leste da Gruta Campestrinho I, afloram rochas do Grupo Setuva, representado localmente pela Fm. Pereau ao sul e sudeste da área de Rio Branco do Sul (Figura 25) (MINEROPAR, 2001). Trata-se de uma unidade constituída por uma sequência vulcanossedimentar metamorfozizada de baixo a médio grau (fácies xisto verde a anfibolito), cujos litotipos englobam quartzitos, rochas calcossilicatadas, mármore, quartzo-mica xistos, xistos carbonosos, rochas metavulcânicas e formações ferríferas (CAMPANHA; SADOWSKI, 1999; MINEROPAR, 2001).

As feições cársticas, por sua vez, ocorrem sobretudo nas rochas carbonáticas do Grupo Açungui, representadas pelos mármore impuros da Fm. Votuverava e os metadolomitos e mármore dolomíticos da Fm. Capiiru (Figura 25). Tais unidades, separadas pela Falha da Lancinha (Figura 25), ocorrem em conjuntos litológicos em disposição de cunha alongada com direção NE/SW separados por falhas cavalgamento (BASEI *et al.*, 2003; CAMPANHA; SADOWSKI, 1999; FALEIROS; MORAIS; COSTA, 2012).

A Fm. Votuverava é composta por filitos, calcários, quartzitos e metaconglomerados, seguido de espesso pacote de carbonatos de águas mais rasas representados por mármore impuros e metacalcários (FALEIROS; MORAIS; COSTA, 2012; MINEROPAR, 2001). Já a Fm. Capiiru também é constituída por rochas metassedimentares siliciclásticas e carbonáticas, porém metamorfozizadas em condições de fácies xisto-verde inferior. Definida originalmente por Bigarella e Salamuni (1956), essa unidade é representada por três litotipos principais, mapeáveis em escala 1:100.000: Micaxisto, Metapelitos (filito rítmico, ardósia) e Mármore. Na área estudo de ambos municípios predominam os litotipos de metapelitos e mármore, sendo

este último constituído por mármore dolomíticos impuros e metadolomitos cinza-claro a branco, em geral calcarenítico, com acamamento sedimentar de espessura centimétrica a métrica, com intercalações frequentes de bandas e lentes de quartzito, muscovita-quartzito e metarenitos, geralmente em contatos bruscos (FALEIROS; MORAIS; COSTA, 2012; FIORI, 1992; GUIMARÃES, 2016).

Figura 25. Mapa geológico da área onde houve amostragem, nos municípios de Colombo e Rio Branco do Sul, centro norte da RMC (PR), com destaque para as cavidades naturais cadastradas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Representando a Bacia de Sedimentar de Curitiba, ao sul e sudeste do município de Colombo, ocorre a Fm. Guabirota (Figura 25), constituída predominantemente por argilitos e areias arcossianas (BIGARELLA; SALAMUNI, 1958). Também ocorrem sedimentos recentes, caracterizados por cascalhos e areias inconsolidadas, nos depósitos aluvionares nas planícies das principais drenagens da região, sobretudo ao sul de Colombo na bacia do Alto Iguaçu (MINEROPAR, 2001).

4.2.5 Aspectos espeleológicos

O carste na RMC está inserido na Província Espeleológica Alto Ribeira, caracterizada por abranger a região do rio Ribeira e seus tributários (KARMANN; SÁNCHEZ, 1979). Parte dessa província ocorre nas porções centro norte, norte e nordeste da RCM, abrangendo ao todo 11 municípios: Adrianópolis, Almirante Tamandaré, Bocaiúva do Sul, Campo Largo, Campo Magro, Cerro Azul, Colombo, Doutor Ulisses, Itaperuçu, Rio Branco do Sul e Tunas do Paraná (CAMARGO; SPOLADORE, 2009).

Localmente, é caracterizada por três faixas de rochas carbonáticas dispostas na direção NE-SW, constituindo conjuntos diferenciados litologicamente e estruturalmente: Faixa Capiçu (Faixa Sudeste), Faixa Votuverava (Faixa Central), Faixa Itaiacoca (Faixa Noroeste) (CAMARGO; SPOLADORE, 2009). Tais faixas seguem os alinhamentos tectônicos segundo as falhas a que são condicionadas: Falha da Lancinha, Morro Agudo e Itapirapuã, respectivamente (FIORI, 1992).

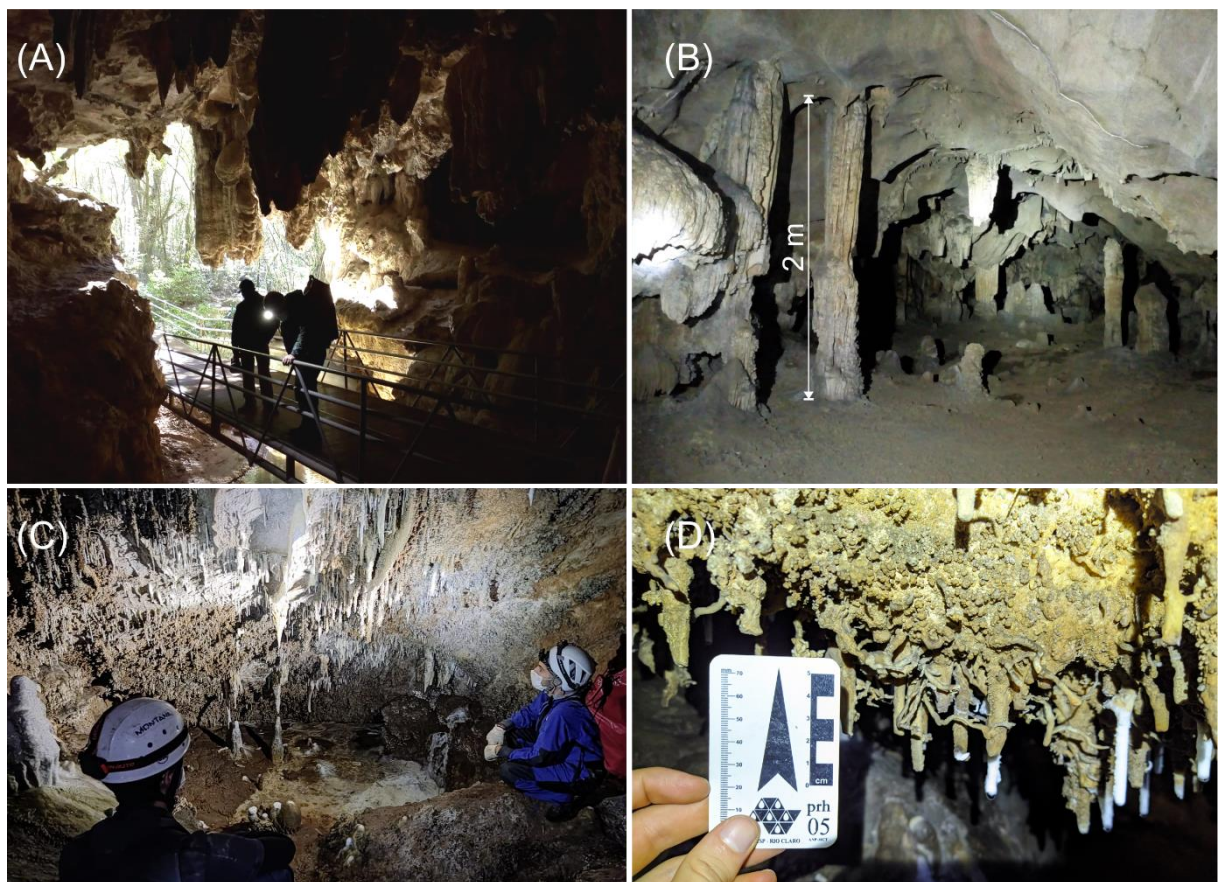
Ao todo, o município de Colombo possui 4 cavidades naturais cadastradas, ao passo que Rio Branco do Sul apresenta 50 (CNC, c2021). Dentre as dezenas de cavernas na região, destacam-se a Gruta do Bacaetava (em Colombo) e a Gruta Campestrinho I (em Rio Branco do Sul) por estarem dentre as maiores em extensão do estado do Paraná, cujos valores são aproximadamente 670 m e 600 m, respectivamente (ARCHELA; SPOLADORE, 2007). Tais cavidades se situam na Faixa Capiçu, caracterizada pela ocorrência de mármore dolomítico e metadolomitos, alternados a níveis metassedimentares, da formação geológica homônima pertencente ao Grupo Açungui (Figura 25) (MINEROPAR, 2001).

A Gruta do Bacaetava se situa em uma unidade de conservação de jurisdição municipal voltada ao turismo – Parque Natural Municipal Gruta do Bacaetava, em Colombo (PR) – e, desta forma, possui infraestruturas para apoio ao visitante (Figura 26A). A cavidade apresenta um amplo salão por onde percorre o rio Bacaetava de 670 m de extensão linear, cuja altura varia de 15 a 20 m (SESSEGOLO; THEULEN, 2001; SILVA DA ROCHA; GENTHNER; RABELO, 2001), com exuberantes espeleotemas métricos no teto e paredes (Figura 26A). Há

também um salão superior fora do trajeto turístico, situado 20 m acima do sumidouro da cavidade, onde ocorrem formas de espeleotemas de dimensões decimétricas a métricas (Figura 26B).

A Gruta Campestrinho I, por sua vez, se localiza na área rural de Rio Branco do Sul e se caracteriza por um conduto único, contínuo, que acompanha a drenagem ao longo dos 600 m de extensão linear, com um desnível total de 40 m (CNC, c2021). Esta cavidade exibe uma alta densidade de espeleotemas por área de ocorrência (Figura 26C), cujo espaçamento entre tais depósitos secundários é da ordem de centímetros, ou ainda, ocorrem em contato lateral adjacente. Há centenas de espeleotemas dos mais variados tipos: estalactites, canudos, cortinas, escorrimentos, estalagmites, colunas e exóticos – este último, sobretudo helictites (Figura 26D).

Figura 26. Espeleotemas característicos das grutas objeto de estudo, localizadas na RMC. (A) Passarela metálica sobre o rio Bacaetava na entrada da Gruta do Bacaetava, em Colombo (PR); com destaque para os exuberantes escorrimentos e estalactites. (B) Salão superior da Gruta do Bacaetava, caracterizado pelo teto variando de 1 a 2 m de altura com ocorrência de estalactites, estalagmites, colunas métricas e escorrimentos. (C) Salão da Gruta Campestrinho I, localizada em Rio Branco do Sul (PR), onde há alta densidade de espeleotemas decimétricos, tais como estalactites, canudos, cortinas e estalagmites. (D) Ocorrência de helictites, na Gruta Campestrinho I.



Fonte: Acervo pessoal.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais objetos do trabalho e os métodos de investigação e de pesquisa foram divididos em etapas que consistem em: pesquisa bibliográfica, coleta de amostras, análises radioquímicas laboratoriais e posterior organização, tratamento e interpretação dos dados.

5.1 Pesquisa bibliográfica

A pesquisa bibliográfica é imprescindível não só no início do projeto de pesquisa, para conhecer os trabalhos precursores desse método geocronológico, mas também ao longo de todo o seu desenvolvimento. Ela tem o propósito de buscar um melhor entendimento sobre a aplicação do Pb-210 na determinação das taxas de crescimento recente de espeleotemas, assim de como tais taxas se distribuem espacialmente em diferentes condições hidrogeoquímicas e climáticas. Além disso, essa etapa foi essencial para estipular preliminarmente quais cavernas seriam foco de amostragem. Para tal, considerou-se a ornamentação química, dando preferência para registros de estalactite canudo com gotejamento ativo.

O levantamento bibliográfico relacionado à temática deste trabalho contou com a consulta de livros, artigos, periódicos, mapas, dissertações, teses, trabalhos acadêmicos e *sites*.

5.2 Amostragem

Realizaram-se duas campanhas de campo para as localidades de coleta: uma primeira viagem para o município de Pains (MG), a fim de se visitar as grutas do Brega e do Baú (Figura 13); e uma segunda viagem para as grutas do Bacaetava e de Campestrinho I, localizadas respectivamente nos municípios de Colombo (PR) e Rio Branco do Sul (PR) (Figura 21). A primeira campanha de campo ocorreu durante os dias 20 a 23 de janeiro de 2021, enquanto a segunda campanha, durante os dias 20 a 22 de julho de 2021.

Coletaram-se dois espeleotemas por caverna, totalizando 8 amostras para serem analisadas (Tabela 4). A escolha de duas unidades por cavidade foi devida ao tempo hábil de realização do projeto, uma vez que as análises radioquímicas são laboriosas. Como as análises são decorrentes da digestão química, isto é, da destruição total da amostra para quantificação isotópica, esse número estipulado é mais do que necessário para se fazerem as estimativas das taxas de crescimento vertical representativas de cada localidade.

A amostragem se deu em diferentes pontos de um mesmo salão, quando este era de extensão na ordem de dezenas de metros, ou em diferentes salões de cada cavidade. Para aplicação do método geocronológico do Pb-210, tem-se preferência por estalactites do tipo canudo com dimensões centimétricas de comprimento (BASKARAN; ILIFFE, 1993; BONOTTO; KARMANN; BASKARAN, 2012). Na ausência de canudos com fácil amostragem, como no caso da Gruta do Brega, opta-se por estalactites centimétricas relativamente simétricas (Figura 27 A e B).

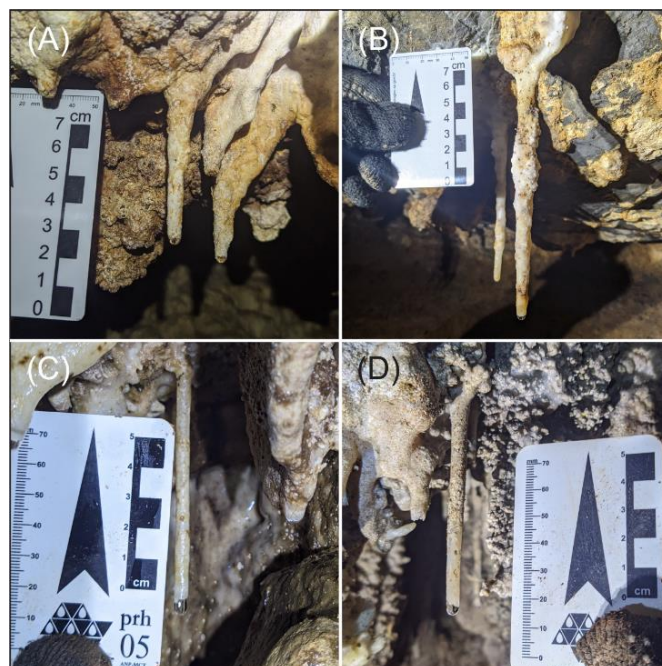
A coleta dos espeleotemas é realizada manualmente na caverna, retirando-se o material *in situ* (Figuras 27 e 28) de maneira representativa para as demais formas existentes no salão da cavidade e de local de menor impacto visual. Como critérios de representatividade, escolhem-se espeleotemas que tenham um tamanho próximo à média dos comprimentos dos demais no salão e que representem a morfologia dominante no local. Desse modo, evita-se a coleta de exemplares exuberantes/exóticos ou mais desenvolvidos. As amostras devem ser devidamente protegidas e transportadas por embalagens adequadas, devido a sua delicadeza, e armazenadas em sacolas com lacres superiores.

Conforme o Art. 20 da Constituição Federal (BRASIL, 1988), as cavidades naturais são consideradas bens da União e, segundo o Art. 216 desta mesma, elas são consideradas patrimônios culturais de valor histórico, paisagístico, artístico, arqueológico, paleontológico, ecológico e científico. Portanto, ficam expressamente proibidas a coleta e retirada de quaisquer tipos de materiais, orgânicos ou inorgânicos, destes locais sem a devida permissão do órgão ambiental fiscalizador. A coleta dos espeleotemas objetos de estudo desta pesquisa é legalmente garantida pela “Autorização para atividades com finalidade científica Nº 77225-1” (ANEXO 1), expedida pelo Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade (ICMBio) via Sistema de Autorização e Informação em Biodiversidade (SISBIO), com validade até o término do mês de março de 2022.

Rochas carbonáticas também foram coletadas próximas à entrada de cada cavidade visitada, no afloramento onde as cavernas se alojavam, totalizando 4 amostras (Figura 29). Trata-se de dois calcarenitos dolomíticos maciços procedentes dos afloramentos que hospedam as grutas do Brega (PRGZ) e do Baú (PRGB), ambas localizadas em Pains (MG), e de dois metadolomitos maciços das grutas Bacaetava (CRGB) e Campestrinho I (RBRC), localizadas em Colombo (PR) e Rio Branco do Sul (PR), respectivamente. O intuito dessas coletas é determinar tanto a concentração de atividade de Pb-210 como também a razão isotópica de urânio das rochas, como forma de se avaliar o *background* de radiação natural.

Tabela 4. Principais características morfológicas dos espeleotemas carbonáticos amostrados.

Procedência	Amostra	Tipo de espeleotema	Comprimento	Diâmetro externo	Morfologia interna
Gruta do Brega	PEGZ1	Estalactite	57 mm	5 mm (topo) a 13,5 mm (base)	Sem conduto interno definido, é completamente cristalizado
	PEGZ2	Estalactite	139 mm	4 mm (topo) a 15 mm (em 81,5 mm), e diminui até 9 mm na base	Sem conduto interno definido, é completamente cristalizado
Gruta do Baú	PEGB1	Canudo	85 mm	Homogêneo em 6 mm	Conduto interno bem definido, cujo diâmetro varia de 5,7 a 3 mm
	PEGB2	Canudo	67 mm	Homogêneo em 6 mm	Conduto interno bem definido, cujo diâmetro varia de 4 a 0,5 mm
Gruta do Bacaetava	CEGB1	Canudo	27 mm	Homogêneo em 6 mm	Conduto interno bem definido, cujo diâmetro varia de 4 a 3 mm
	CEGB2	Canudo	51 mm	Homogêneo em 6 mm	Conduto interno bem definido, cujo diâmetro varia de 5 a 3 mm
Gruta Campestrinho I	RBEC1	Canudo	109 mm	Homogêneo em 5 mm	Conduto interno bem definido, cujo diâmetro varia de 3 a 0,5 mm
	RBEC2	Canudo	79 mm	Homogêneo em 6 mm	Sem conduto interno definido, é completamente cristalizado

Figura 27. Espeleotemas procedentes do município de Pains, centro oeste de Minas Gerais. Coleta *in situ* das estalactites (A) PEGZ1 e (B) PEGZ2 em diferentes salões na Gruta do Brega. Local de amostragem dos canudos (C) PEGB1 e (D) PEGB2, no salão principal da Gruta do Baú.

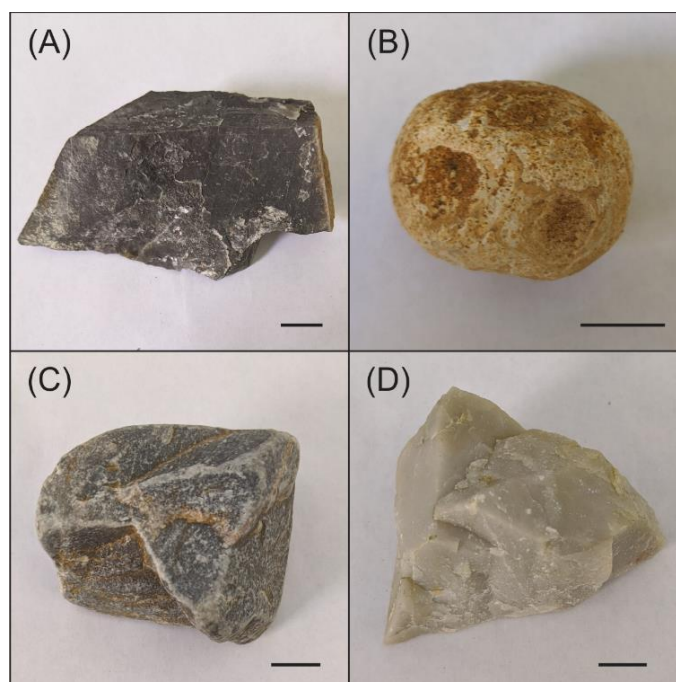
Fonte: Acervo pessoal.

Figura 28. Espeleotemas procedentes da Região Metropolitana de Curitiba, leste do Paraná. Coleta *in situ* de (A) CEGB1 e (B) CEGB2 no salão superior da Gruta do Bacaetava, localizada no extremo norte de Colombo (PR). Local de amostragem dos espeleotemas (C) RBEC1 e (D) RBEC2 na Gruta Campestre I, situada em Rio Branco do Sul (PR).



Fonte: Acervo pessoal.

Figura 29. Rochas carbonáticas coletadas nos afloramentos onde se alojavam as cavernas. (A) PRGZ (Gruta do Brega, Pains – MG); (B) PRGB (Gruta do Baú, Pains – MG); (C) CRGB (Gruta do Bacaetava, Colombo – PR); (D) RBRC (Gruta Campestre I, Rio Branco do Sul – PR). A barra preta indica a escala de 1 cm.



Fonte: Acervo pessoal.

5.3 Análises radioquímicas

Para a quantificação sequencial da atividade do Pb-210 dos espeleotemas coletados, adotou-se o método analítico indireto via contagem de partículas alfa do Po-210. Tal escolha foi devido ao procedimento bem-sucedido adotado por Bonotto, Karmann e Baskaran (2012), o único registro de taxas de crescimento recente de espeleotemas carbonáticos, pelo método do Pb-210, na América do Sul. O mesmo método analítico também foi adotado para as amostras de rochas calcárias.

O método analítico indireto consiste na digestão de segmentos dos espeleotemas por processos químicos a fim de se extrair o Po-210. Em seguida, preparam-se as soluções para que haja a deposição do Po-210 em uma lâmina de cobre para, então, realizar sua quantificação através de espectrometria alfa. Uma vez que há a condição de equilíbrio radioativo, é possível determinar os teores de Pb-210 presentes nas amostras utilizando os valores medidos para o Po-210 ($A_{Po} = A_{Pb}$).

Todos os procedimentos laboratoriais e de leituras analíticas foram realizados no Laboratório de Isótopos e Hidroquímica (LABIDRO) do Departamento de Geologia do Instituto de Geociências e Ciências Exatas (IGCE) da UNESP – Campus de Rio Claro.

5.3.1 Digestão química

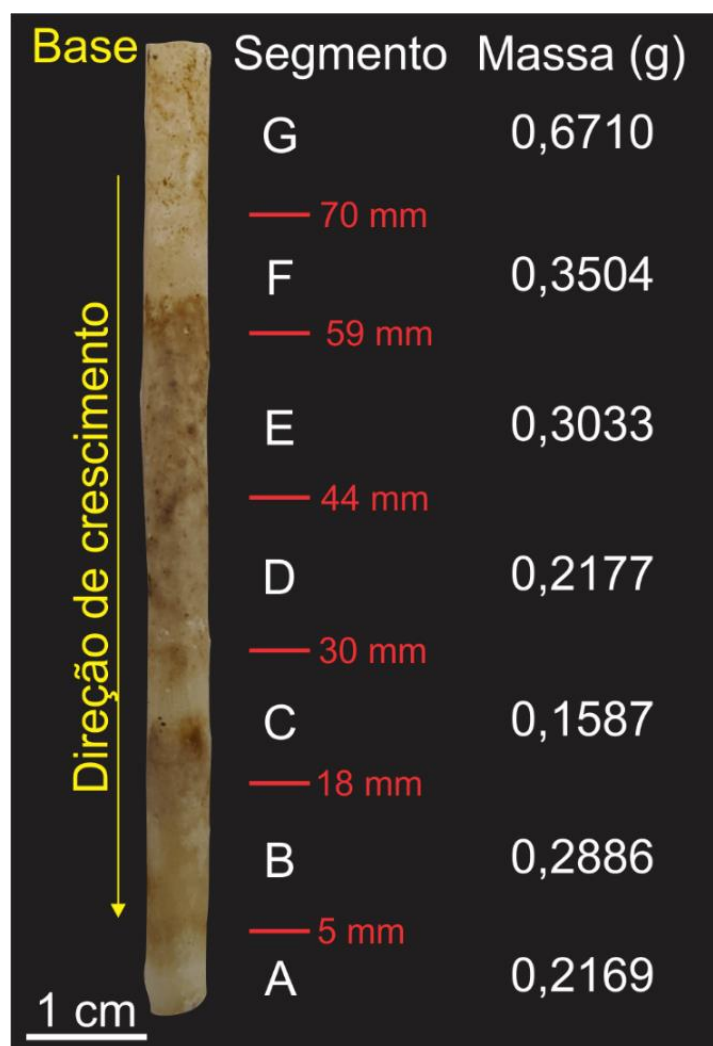
A digestão química corresponde ao ataque químico das amostras com o objetivo de separar o Po-210 e depositá-lo em lâmina de cobre para ser submetido à espectrometria alfa. Neste processo utilizou-se a digestão parcial com o emprego de água régia – solução concentrada de três partes de ácido clorídrico (HCl) para uma parte de ácido nítrico (HNO₃). Em comparação à digestão total, além de diminuir o tempo de análise e a descarga de efluente laboratorial perigoso, a digestão parcial permite caracterizar a geoquímica de metais em sedimentos/minerais de forma eficiente utilizando misturas ácidas menos agressivas (AGUIAR; MARINS; ALMEIDA, 2007; SASTRE *et al.*, 2002), e, por isso, foi a técnica aqui adotada.

Para que a análise isotópica sequencial ocorra, cada espeleotema amostrado foi seccionado em, no mínimo, 5 partes, cujos comprimentos e massa foram determinados (Figura 30). A preferência por um mínimo de 5 segmentos é devido a um melhor fornecimento gráfico de pontos sequenciais no perfil longitudinal do espeleotema, para que se estipule com maior confiabilidade o ajuste à curva de decaimento (Equação 28), pelos métodos dos mínimos quadrados. Seguindo a abordagem de Bonotto, Karmann e Baskaran (2012), a segmentação é feita do topo (porção mais recente) para a base do espeleotema sem considerar/seguir critérios

de fácies ou de morfologia (Figura 30). Desta forma, os segmentos não precisam ter uma espessura homogênea entre si, apenas foca-se em obter um mínimo de 5 unidades. Vale ressaltar que quanto maior o número de segmentos, mais acurado será o ajuste gráfico.

O corte foi feito cautelosamente com um estilete de precisão fabricado em alumínio, sem que houvesse contaminação no material amostrado. Embora o comprimento de cada segmento possa ser variável, a massa deles não pode ser inferior a 6 mg, uma vez que é quantidade mínima necessária para que haja um bom rendimento na contagem alfa-espectrométrica. A pesagem foi feita em balança analítica Mettler Toledo® modelo ME104, que possui capacidade de 120 g e legibilidade de 0,1 mg.

Figura 30. Representação esquemática em escala da secção da amostra de espeleotema canudo PEGB1, coletado na Gruta do Baú (sudeste de Pains – MG), em 7 partes (A a G), com suas devidas medições de massa e comprimento do topo para a base.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Cada segmento foi separado em um béquer de *teflon*, onde adicionaram-se 1 mL de água deionizada e 2 mL de água régia (3:1-HCl:HNO₃). Em seguida, o béquer foi aquecido em chapa aquecedora por aproximadamente 10 minutos, à temperatura de 50 °C. A solução obtida foi resfriada à temperatura ambiente e transferida para outro béquer de *teflon* por meio de um funil com papel de filtro. O papel de filtro foi bem lavado com água deionizada para completar a transferência. No caso das amostras de rocha, separou-se uma alíquota representativa de aproximadamente 1 g. Cada alíquota foi transferida a um béquer de *teflon* e esmagada até que se obtivesse pó do material, para, então, se iniciar a digestão parcial com água régia.

Para possibilitar a identificação do Po-210 através de espectrometria alfa, adicionaram-se 200 µL do traçador radioativo (*spike*) Po-209 com atividade de 8 dpm/200 µL. A energia de emissão alfa do Po-209 corresponde a 4,98 MeV, enquanto que a do Po-210 é de 5,4 MeV (KARRAKER; GHIORSO; TEMPLETON, 1951). Em seguida adicionaram-se 15 mL de HCl, com intuito de finalizar a digestão. Nenhum resíduo permaneceu na solução após o ataque ácido, o que constata a composição pura de carbonato dos espeleotemas.

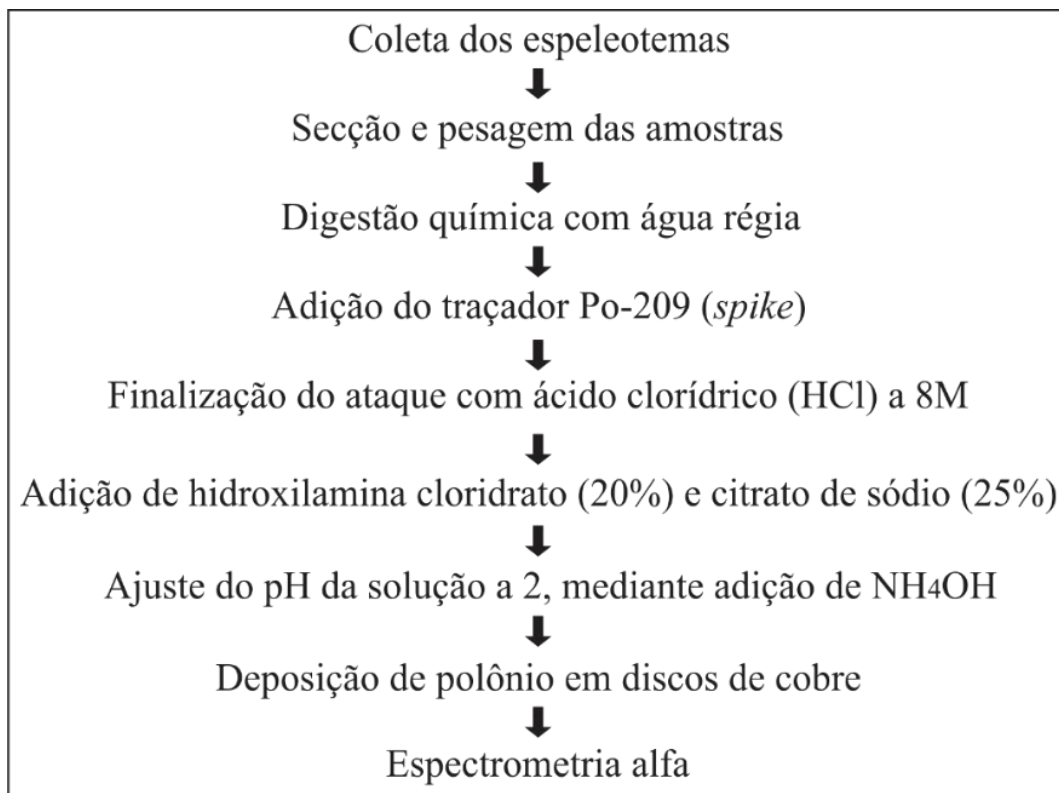
5.3.2 Deposição do polônio em lâminas de cobre

Os procedimentos anteriores resultaram em uma solução contendo polônio em ácido clorídrico 8M. Conforme descreveu Flynn (1968), para que haja a deposição do polônio, adicionaram-se 5 mL de hidroxilamina cloridrato 20% e 2 mL de citrato de sódio 25% com posterior ajuste do pH para cerca de 2, por meio de solução concentrada de amônia (NH₄OH).

Em seguida, introduziu-se na solução um disco contendo uma das faces recoberta por uma lâmina de cobre polida e a outra vedada por resina, de modo que a face de cobre ficasse voltada para cima a fim de possibilitar a deposição do polônio. A deposição em apenas uma das faces do disco permite o aumento da sensibilidade da medida e reduz o tempo de contagem (FLYNN, 1968). A solução contendo o disco de cobre foi mantida sob agitação constante em uma chapa aquecedora magnética a uma temperatura entre 85 e 90 °C, durante 90 minutos.

Decorrido o tempo, retirou-se o disco da solução. A seguir o disco foi lavado com água deionizada e seco sob lâmpada infravermelho de secagem. Ao término desses procedimentos, a deposição do polônio está concluída e sua quantificação pode ser realizada por espectrometria alfa. A Figura 31 sintetiza esquematicamente todas as etapas desta metodologia analítica aplicada aos espeleotemas amostrados. No caso das rochas carbonáticas, seguiram-se as mesmas etapas para cada alíquota de amostra.

Figura 31. Esquema da sequência metodológica adotada para mensuração do Po-210 em espeleotemas carbonáticos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

5.3.3 Espectrometria alfa

Levando em consideração a existência de equilíbrio radioativo, realizou-se indiretamente a quantificação do Pb-210 por meio da espectrometria alfa do Po-210 (radionuclídeo “neto”) depositado nas lâminas de cobre. Utilizou-se o sistema espectrométrico instalado no LABIDRO (IGCE/UNESP - Campus de Rio Claro).

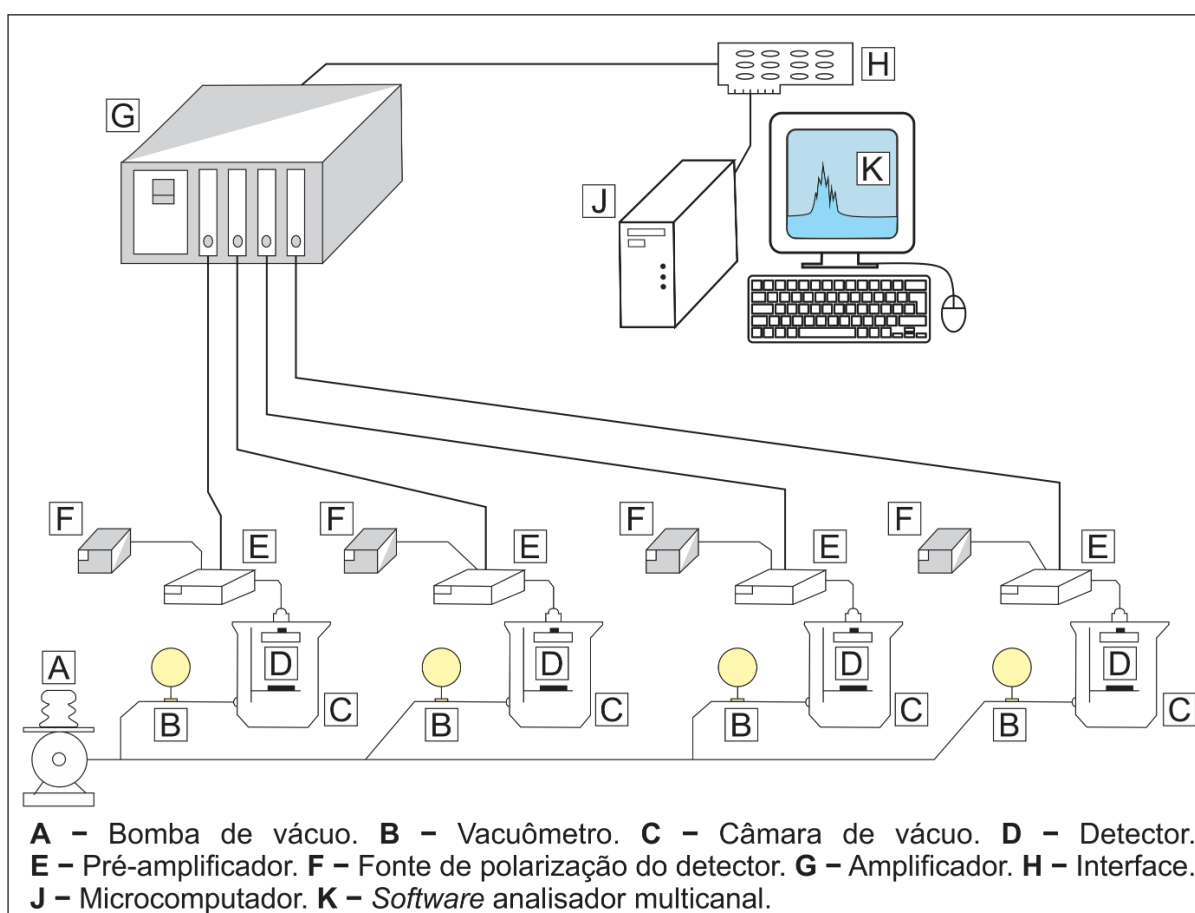
Uma vez obtido o disco de cobre contendo Po-210, efetuou-se a quantificação deste radionuclídeo a partir da caracterização de sua emissão alfa através de um detector de radiação, dentre os quatros disponíveis no sistema espectrométrico. Trata-se de detectores de Si(Au) da ORTEC®: modelo BA-025-200-100 e com 200 mm² de área ativa, 100 µm de profundidade de depleção, 25 keV de resolução no pico de 5,48 MeV, e modelo BA-026-450-300, com 450 mm² de área ativa, 300 µm de profundidade de depleção e 26 keV de resolução no pico de 5,48 MeV.

Os detectores operam sob polarização reversa de 50 ou 130 volts, sendo inseridos em câmaras de formato cilíndrico com duas saídas conectadas a um vacuômetro e bomba de vácuo. Cada câmara possui tampa com rosca, na qual se encontra instalado um conector BNC-Microdot e um porta amostra onde é colocado cada disco contendo o polônio extraído. O conector BNC está ligado diretamente a um pré-amplificador que converte os pulsos detectados

num formato adequado para o amplificador. Este último amplifica o sinal até o nível requerido pela interface ACE 2k EG&G ORTEC® acoplada a um microcomputador que utiliza um *software* analisador multicanal (MAESTRO II da ORTEC®), composto de 1024 canais, responsável pela aquisição dos dados (Figura 32).

A contagem de partículas alfas foi realizada de acordo com o procedimento descrito por Bonotto *et al.* (2009). Para analisar os espectrogramas alfa obtidos através do sistema espectrométrico foi necessário determinar a radiação de fundo (*background*) nas regiões dos picos do Po-210 e do traçador (*spike*) Po-209 para se ter a certeza de registrar somente as contagens líquidas referentes a esses radionuclídeos, sem o acúmulo da radiação natural do ambiente. A radiação de *background* é aquela presente no ambiente devida aos raios cósmicos, aos minérios radioativos naturais presentes na crosta terrestre, a elementos radioativos naturais suspensos na atmosfera e, ainda, em razão de explosões nucleares ocorridas nas últimas décadas por testes e acidentes nucleares.

Figura 32. Diagrama esquemático do sistema espectrométrico utilizado na espectrometria alfa para quantificação do Po-210.



Fonte: Modificada de Lima (2000).

5.3.4 Desvio Padrão das Contagens

Ao se analisar um pico de energia em um espectrograma alfa, o número total de contagens registrado (N') engloba as contagens da radiação emitida pelo elemento analisado acrescido das contagens referentes à radiação de *background* (B). Desta forma, as contagens “líquidas” (N), referentes à radiação do elemento analisado são obtidas por:

$$N = N' - B \quad (30)$$

Ao considerar que o número de contagens observadas obedece à distribuição de Poisson, o desvio padrão σN de um número finito N de contagens é expresso por $\sqrt{N}$ (MEYER, 1975). Por outro lado, se uma grandeza Z é função de diversas outras grandezas determinadas experimentalmente, o erro individual de cada grandeza é propagado no resultado dos cálculos para se determinar Z . Portanto, se $Z = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_i, \dots, x_n)$, a variância de Z é dada por:

$$\sigma^2(Z) = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial Z}{\partial x_i} \right)^2 \sigma^2(x_i) \quad (31)$$

isto é,

$$\sigma^2(Z) = \left(\frac{\partial Z}{\partial x_1} \right)^2 \sigma^2(x_1) + \left(\frac{\partial Z}{\partial x_2} \right)^2 \sigma^2(x_2) + \left(\frac{\partial Z}{\partial x_3} \right)^2 \sigma^2(x_3) + \dots + \left(\frac{\partial Z}{\partial x_n} \right)^2 \sigma^2(x_n) \quad (32)$$

Logo, o desvio padrão das contagens N pode ser determinado através da aplicação da propagação de erros à Equação (30), resultando:

$$\sigma(N) = \sqrt{N + 2B} \quad (33)$$

5.3.5 Princípio de diluição isotópica

A diluição isotópica compreende a adição de quantidades conhecidas de substância enriquecida isotopicamente à amostra analisada.

Após a determinação do número de contagens (N) referente à radiação do Po-210, via interpretação dos espectrogramas, a atividade desse elemento pode ser determinada em função da atividade conhecida do traçador (*spike*) Po-209 através do princípio de diluição isotópica. Por este princípio, quando um número de átomos de um elemento X , cuja atividade corresponde a A_X , é misturado com uma outra quantidade de um isótopo Y , de atividade A_Y , a razão entre as contagens N_X e N_Y , obtidas para os isótopos X e Y , respectivamente, após a completa homogeneização da mistura, é dada por:

$$\frac{N_X}{N_Y} = \frac{A_X}{A_Y} \quad (34)$$

Logo:

$$\frac{N_{210}}{N_{209}} = \frac{A_{210}}{A_{209}} \quad (35)$$

onde N é a taxa de contagem medida e A é a atividade do isótopo; os índices 209 e 210 se referem, respectivamente, aos radionuclídeos Po-209 e Po-210. Portanto, pode-se determinar a atividade de Po-210 total contido na amostra, por:

$$A_{210} = A_{209} \left(\frac{N_{210}}{N_{209}} \right)_{medido} \quad (36)$$

em que A_{209} é um valor previamente conhecido.

A propagação de erros, calculada por intermédio da Equação (32), resulta:

$$\left(\frac{\sigma_{A_{210}}}{A_{210}} \right)^2 = \left(\frac{\sigma_{A_{209}}}{A_{209}} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_{N_{210}}}{N_{210}} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_{N_{209}}}{N_{209}} \right)^2 \quad (37)$$

onde:

$$\sigma_{N_{209}} = \sqrt{N_{209} + 2B_{209}} \quad (38)$$

$$\sigma_{N_{210}} = \sqrt{N_{210} + 2B_{210}} \quad (39)$$

5.4 Concentração de urânio e razão de atividade ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) nas rochas

Separou-se uma outra alíquota de aproximadamente 1 g das amostras de rochas carbonáticas para as análises de urânio. Para tal, adotou-se a técnica de espectrometria alfa a fim de se determinar as concentrações de atividade dos isótopos de urânio presentes na composição do material, bem como para determinar a razão de atividade ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$). Todos os procedimentos laboratoriais e de leituras analíticas aqui descritos também foram realizados no LABIDRO (IGCE/UNESP - Campus de Rio Claro).

Inicialmente, cada alíquota foi transferida a um béquer de *teflon* e esmagada até que se obtivesse pó do material. Adicionou-se ácido clorídrico (HCl) 8M a cada alíquota, estabelecendo o pH a 2. Após o ataque ácido, houve a dissolução completa das amostras rochosas, indicando a composição pura de carbonato. Adicionaram-se 100 μL do traçador ^{232}U – ^{228}Th (cuja atividade é de 3,39 dpm), agitando-se vigorosamente para que houvesse a dissolução completa dos radionuclídeos adicionados.

Em seguida, acrescentou-se 1 mL de cloreto férrico (FeCl_3) e, para induzir a floculação do material, elevou-se o pH da solução para a faixa de 8 a 10, a partir da adição de hidróxido de amônio (NH_4OH). Nessa faixa de pH ocorre a precipitação de hidróxido férrico (KRESSLN, 1977). A precipitação do ferro é essencial nesta etapa, pois se trata de um elemento não

radioativo contaminante que pode gerar interferência de auto absorção das partículas alfa durante a análise espectrométrica (KRESSLN, 1977). Após a formação do precipitado, as soluções contendo as amostras ficaram em repouso por 3 dias para que, assim, ocorresse a floculação e posterior decantação completa do precipitado, no qual se encontram o urânio e outros elementos. Após a total decantação, retirou-se e desprezou-se, cautelosamente, por via mecânica, o máximo de sobrenadante.

Transferiu-se o precipitado, juntamente com o que sobrou do sobrenadante, para um novo e limpo frasco, identificado com etiqueta numerada e lacrada. Para a extração de urânio, recuperou-se o precipitado acondicionado em frasco, centrifugando-o durante 15 minutos a 2000 rotações por minuto (rpm). O precipitado foi transferido para um béquer, onde se avolumou até 80 mL com adição de HCl 8M e 4 gotas de HClO₄, conduzindo-se a uma chapa aquecedora para ser evaporado e seco. Após a secagem, o material foi redissolvido com HCl 8M, para que ocorresse a conversão de diuranato de amônio (DUA – (NH₄)₂U₂O₇) para cloreto de uranila (UO₂Cl).

A fim de se separar o ferro do urânio e demais elementos, efetuou-se extração com solvente orgânico (éter diisopropílico). Em seguida, a fase etérea foi descartada, estando o urânio na forma dos íons complexos (UO₂Cl₄)²⁻ e (UO₂ Cl₃)⁻ e o ferro residual na forma de íons FeCl₄⁻ numa solução de HCl 8M. Para a separação do urânio, utilizou-se coluna de troca iônica com a resina UTEVA® da Eichrom. A resina acidificada com HCl 8M retém o ferro e o urânio, deixando passar os alcalino-terrosos e outros elementos (BONOTTO, 1996). Para se retirar o ferro, é necessário eluir a resina com HNO₃ 7M, de forma que Fe³⁺ é retirado e o urânio permanece adsorvido (BONOTTO, 1996). Com a adição de HCl 0,1 M à coluna ocorre a eluição do urânio, uma vez que os íons (UO₂Cl₄)²⁻ não são estáveis nessa solução (BONOTTO, 1996).

A solução resultante é transferida para uma chapa aquecedora para evaporação até secagem, onde, ao resíduo seco, acrescentam-se ácido sulfúrico (H₂SO₄) 2M e o eletrólito (NH₄)₂SO₄ 2M. Posteriormente, transferiu-se a solução para célula de eletrodeposição (BONOTTO, 1996), sendo o pH ajustado para 2,4 por intermédio de H₂SO₄ e NH₄OH 2M. Depois, submeteu-se a solução a uma corrente contínua constante de 300 mA, durante 3 horas, adicionando-se algumas gotas de NH₄OH antes de se desligar o circuito. Após a remoção do ânodo de platina, ocorreu a deposição do urânio em cátodo consistindo de disco de aço inoxidável, o qual foi lavado com água destilada e seco em lâmpada infravermelho.

Todos os discos preparados foram analisados por intermédio de dois detectores semicondutores de barreira de superfície do sistema alfa-espectrométrico. Assim como nas análises de Po-210, os resultados foram obtidos e tratados pelo programa computacional

MAESTRO II da ORTEC®. Por permitir um registro de um valor de energia correspondente para cada canal, os dois sistemas utilizados foram calibrados por intermédio de um padrão de urânio, de acordo com Bonotto (1986), que consiste em uma mistura de urânio natural com atividade para U-238 de 54,6 dpm e para ^{232}U – ^{228}Th (traçador) de 10 dpm. Efetuou-se a obtenção do teor de urânio na composição das rochas analisadas com base no princípio de diluição isotópica, conforme descrito por Bonotto (1982), ao passo que a quantificação da razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ foi efetuada a partir da taxa de contagem nos picos do U-238 e U-234 nos espectrogramas alfa obtidos. Como forma de se obter somente as contagens líquidas, monitorou-se periodicamente a taxa de contagem da radiação de fundo (*background*) para cada sistema em uso.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Taxa de crescimento longitudinal

6.1.1 Município de Pains (MG)

As Tabelas 5 e 6 reportam, respectivamente, os resultados de concentração de atividade de Pb-210 ($A_{Po} = A_{Pb}$) obtidos por espectrometria alfa dos espeleotemas procedentes das grutas do Brega e do Baú, ambas localizadas em Pains (MG). Valores como massa e comprimento de cada segmento de espeleotema seccionado também se encontram nessas tabelas.

Tabela 5. Massa, comprimento e concentração de atividade de Pb-210 ($A_{Po} = A_{Pb}$) dos segmentos de espeleotemas carbonáticos coletados na Gruta do Brega, extremo sudoeste de Pains (MG).

Amostra	Comprimento (mm) ^A	Massa (g)	Tempo de contagem (min)	Taxa de contagem Po-209 (cps) ^B	Taxa de contagem Po-210 (cps) ^B	Atividade Po-210 (dpm) ^{C*}	Atividade/massa Pb-210 (dpm/g) ^{D*}
PEGZ1-A	0 – 7	0,2457	1250,68	0,00826	0,00223	2,16 ± 0,19	8,77 ± 0,77
PEGZ1-B	7 – 15	0,3590	962,63	0,00819	0,00135	1,32 ± 0,16	3,67 ± 0,45
PEGZ1-C	15 – 25	0,4676	4337,71	0,00520	0,00258	3,97 ± 0,19	8,49 ± 0,40
PEGZ1-D	25 – 33	0,6295	1429,36	0,01119	0,00323	2,31 ± 0,16	3,67 ± 0,25
PEGZ1-E	33 – 37	0,5753	643,74	0,00821	0,00507	4,94 ± 0,45	8,59 ± 0,78
PEGZ1-F	37 – 47	0,9092	1436,68	0,00772	0,00790	8,19 ± 0,45	9,00 ± 0,49
PEGZ1-G	47 – 57	0,9750	782,97	0,00332	0,00294	7,07 ± 0,83	7,25 ± 0,85
PEGZ2-A	0 – 10	0,7006	1233,99	0,00892	0,00585	5,24 ± 0,32	7,48 ± 0,46
PEGZ2-B	10 – 14	0,3814	560,08	0,00706	0,00354	4,01 ± 0,45	10,51 ± 1,18
PEGZ2-C	14 – 23	0,7468	806,90	0,00715	0,00568	6,36 ± 0,51	8,51 ± 0,69
PEGZ2-D	23 – 35	1,5578	660,92	0,00677	0,00792	9,36 ± 0,78	6,01 ± 0,50
PEGZ2-E	35 – 46	1,6390	789,99	0,00703	0,00842	9,58 ± 0,71	5,85 ± 0,43
PEGZ2-F	46 – 62	1,1916	673,85	0,00315	0,00289	7,35 ± 0,94	6,17 ± 0,79
PEGZ2-G	62 – 71	1,0048	764,88	0,00944	0,00512	4,34 ± 0,35	4,32 ± 0,35
PEGZ2-H	71 – 86	1,1460	587,41	0,00946	0,00576	4,87 ± 0,43	4,25 ± 0,38
PEGZ2-I	86 – 106	1,0086	843,22	0,00563	0,00534	7,58 ± 0,64	7,51 ± 0,64
PEGZ2-J	106 – 117	1,3212	2031,84	0,00235	0,00281	9,57 ± 0,77	7,24 ± 0,58
PEGZ2-K	117 – 128	1,6016	896,85	0,00842	0,01234	11,73 ± 0,72	7,32 ± 0,45
PEGZ2-L	128 – 132	0,7156	1745,56	0,00639	0,00321	4,02 ± 0,27	5,61 ± 0,38
PEGZ-M	132 – 139	1,0094	1764,28	0,00702	0,00437	4,98 ± 0,30	4,94 ± 0,29

^AMedição em relação ao segmento mais jovem do espeleotema (topo = 0 mm); ^Bcps = contagens por segundo;

^Cdpm = desintegração por minuto; ^DConcentração de atividade; *Incerteza analítica de ±10% correspondente a um desvio padrão de 1σ.

Tabela 6. Massa, comprimento e concentração de atividade de Pb-210 ($A_{Po} = A_{Pb}$) dos segmentos de espeleotemas carbonáticos coletados na Gruta do Baú, sudeste de Pains (MG).

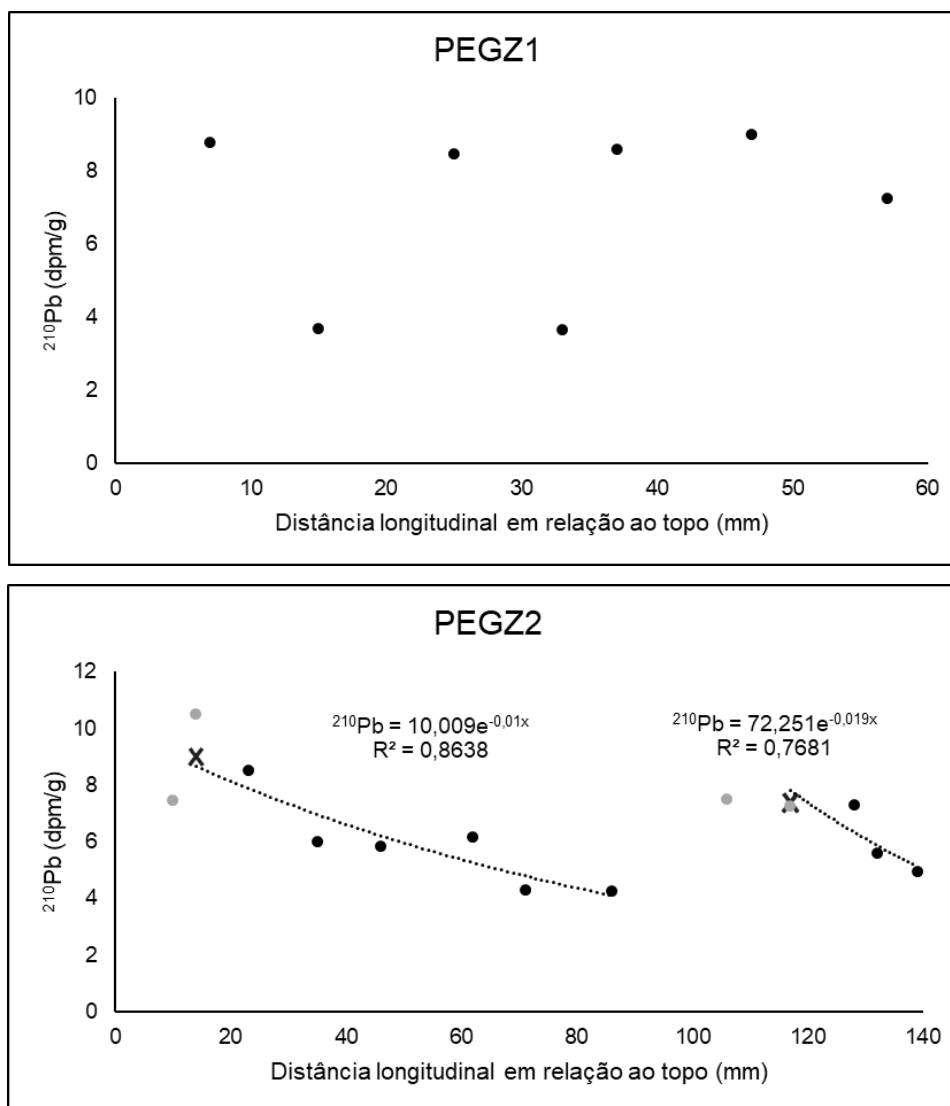
Amostra	Comprimento (mm) ^A	Massa (g)	Tempo de contagem (min)	Taxa de contagem Po-209 (cps) ^B	Taxa de contagem Po-210 (cps) ^B	Atividade Po-210 (dpm) ^{C*}	Atividade/massa a Pb-210 (dpm/g) ^{D*}
PEGB1-A	0 – 5	0,2169	749,88	0,00787	0,00369	3,75 ± 0,35	17,29 ± 1,63
PEGB1-B	5 – 18	0,2886	3633,4	0,01090	0,01330	9,76 ± 0,27	33,82 ± 0,94
PEGB1-C	18 – 30	0,1587	637,72	0,00787	0,00557	5,66 ± 0,51	35,64 ± 3,19
PEGB1-D	30 – 44	0,2177	1340,1	0,01241	0,01316	8,48 ± 0,37	38,98 ± 1,72
PEGB1-E	44 – 59	0,3033	740,70	0,01069	0,01379	10,32 ± 0,63	34,03 ± 2,08
PEGB1-F	59 – 70	0,3504	2108,1	0,00587	0,00290	3,95 ± 0,25	11,28 ± 0,72
PEGB1-G	70 – 85	0,6710	1395,8	0,00513	0,00276	4,30 ± 0,35	6,41 ± 0,52
PEGB2-A	0 – 6	0,2676	775,81	0,00812	0,00320	3,15 ± 0,30	11,78 ± 1,14
PEGB2-B	6 – 18	0,5159	2216,0	0,00183	0,00117	5,12 ± 0,53	9,93 ± 1,02
PEGB2-C	18 – 32	0,5711	784,16	0,00993	0,00306	2,47 ± 0,24	4,32 ± 0,41
PEGB2-D	32 – 42	0,4330	708,81	0,01054	0,00179	1,36 ± 0,17	3,13 ± 0,39
PEGB2-E	42 – 55	0,6853	1442,5	0,00969	0,00705	5,82 ± 0,31	8,49 ± 0,45
PEGB2-F	55 – 67	0,5865	666,80	0,00918	0,00565	4,92 ± 0,42	8,39 ± 0,71

^AMedição em relação ao segmento mais jovem do espeleotema (topo = 0 mm); ^Bcps = contagens por segundo; ^Cdpm = desintegração por minuto; ^DConcentração de atividade; *Incerteza analítica de ±10% correspondente a um desvio padrão de 1 σ .

Nas figuras 33 e 34 constam os valores de concentração de atividade do Pb-210 plotados em função da distância longitudinal (do topo para a base) de cada espeleotema procedente de Pains (MG). A taxa de crescimento longitudinal é estimada a partir do melhor ajuste à curva exponencial de decaimento (Equação 28), pelo método dos mínimos quadrados.

Para o espeleotema PEGZ1, coletado na Gruta do Brega, os dados não permitiram estimar a taxa de crescimento longitudinal recente (Figura 33). Trata-se de uma estalactite de 57 mm de comprimento, cujo diâmetro externo varia ascendentemente de 5 mm (topo) a 13,5 mm (base) (Figura 35), que não apresenta um conduto interno bem definido, sendo completamente cristalizado. Infere-se que houve uma cristalização disforme, isto é, priorizou-se o crescimento lateral ao invés do vertical em certos períodos e, por isso, os valores de concentração de atividade de Pb-210 não se comportam conforme a tendência de decaimento exponencial da Equação (28) (Figura 33). Fatores como interrupção e perturbação da precipitação de carbonato de cálcio também podem contribuir para tal perfil de comportamento dos dados nos segmentos da amostra (BASKARAN; ILIFFE, 1993).

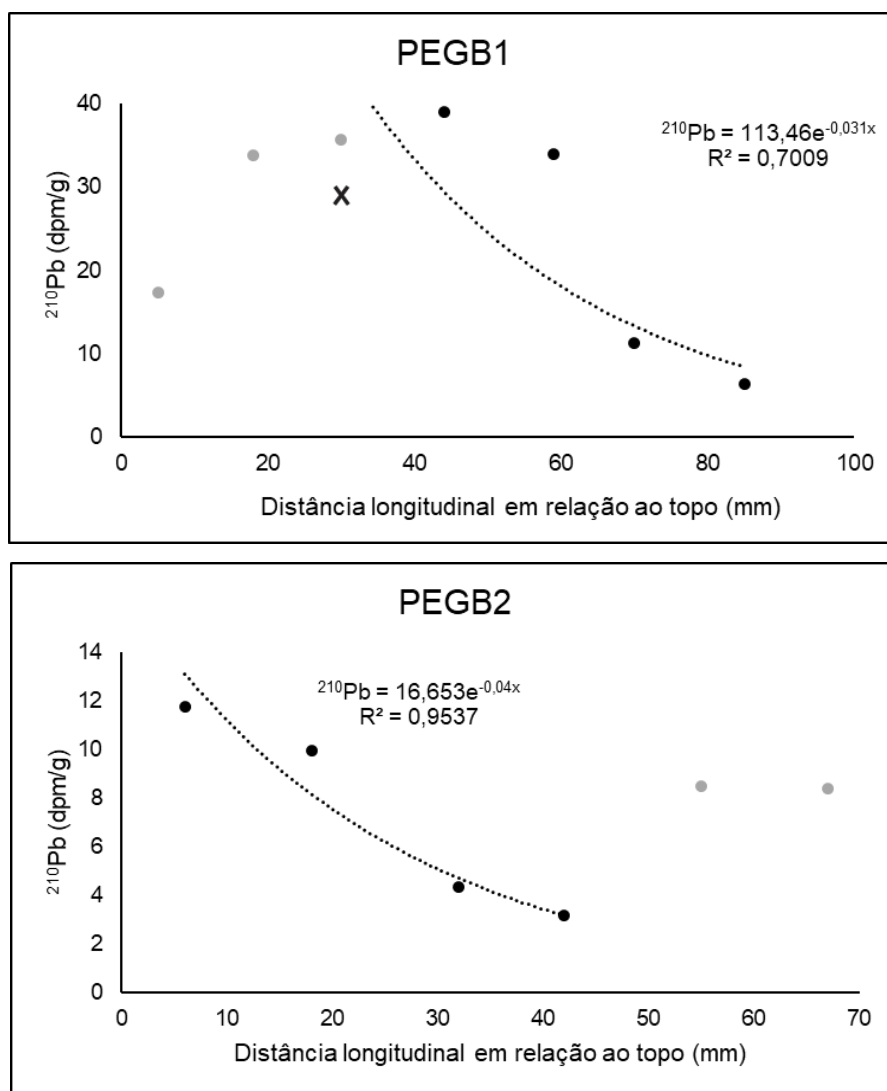
Figura 33. Concentração de atividade de Pb-210 de cada segmento dos espeleotemas carbonáticos procedentes da Gruta do Brega, extremo sudoeste de Pains (MG), plotada em função da distância longitudinal do topo à base. Somente para os valores plotados da estalactite PEGZ2 é possível estimar duas taxas de crescimento vertical conforme o melhor ajuste à curva de decaimento exponencial da concentração de atividade de Pb-210 (linhas pontilhadas), segundo a Equação (28). A letra “X” no gráfico da amostra PEGZ2 corresponde à média dos valores de concentração de atividade de Pb-210 dos segmentos anteriores mais próximos ao topo, plotados em cinza.



Em contrapartida, para a amostra PEGZ2, também coletada na Gruta do Brega, foi ainda possível obter 2 taxas de crescimento: 3,1 e 1,6 mm/ano para porções mais recentes e mais próximas ao teto da caverna, respectivamente (Figura 33). Os coeficientes de correlação de Pearson para tais taxas são de $r = 0,93$ para 3,1 mm/ano e $r = 0,88$ para a de 1,6 mm/ano, o que corresponde a correlações muito forte e forte, respectivamente. A maior taxa de crescimento é observada nos primeiros 81 mm (a partir da ponta) de precipitação mais recente, enquanto a taxa de 1,6 mm/ano é referente aos últimos 58 mm da estalactite, que corresponde à primeira

porção a se precipitar (Figura 35). A distância de mudança das taxas de crescimento longitudinal corresponde ao ponto de maior crescimento lateral concêntrico da estalactite, uma vez que ele possui o maior valor de diâmetro externo (15 mm), aos 81,5 mm em relação ao topo do espeleotema (Figura 35). Possivelmente houve um aumento do aporte de solução supersaturada gotejante que permitiu a exuberância da estalactite a partir deste ponto.

Figura 34. Concentração de atividade de Pb-210 de cada segmento dos espeleotemas carbonáticos procedentes da Gruta do Baú, sudeste de Pains (MG), plotada em função da distância longitudinal do topo à base. As linhas pontilhadas representam o melhor ajuste à curva de decaimento exponencial da concentração de atividade de Pb-210, conforme a Equação (28). A letra “X” no gráfico da amostra PEGB1 corresponde à média dos valores de concentração de atividade de Pb-210 dos segmentos anteriores mais próximos ao topo, plotados em cinza. Os pontos cinzas no gráfico do canudo PEGB2 correspondem aos valores descartados (*outliers*) para a obtenção da taxa de crescimento longitudinal.

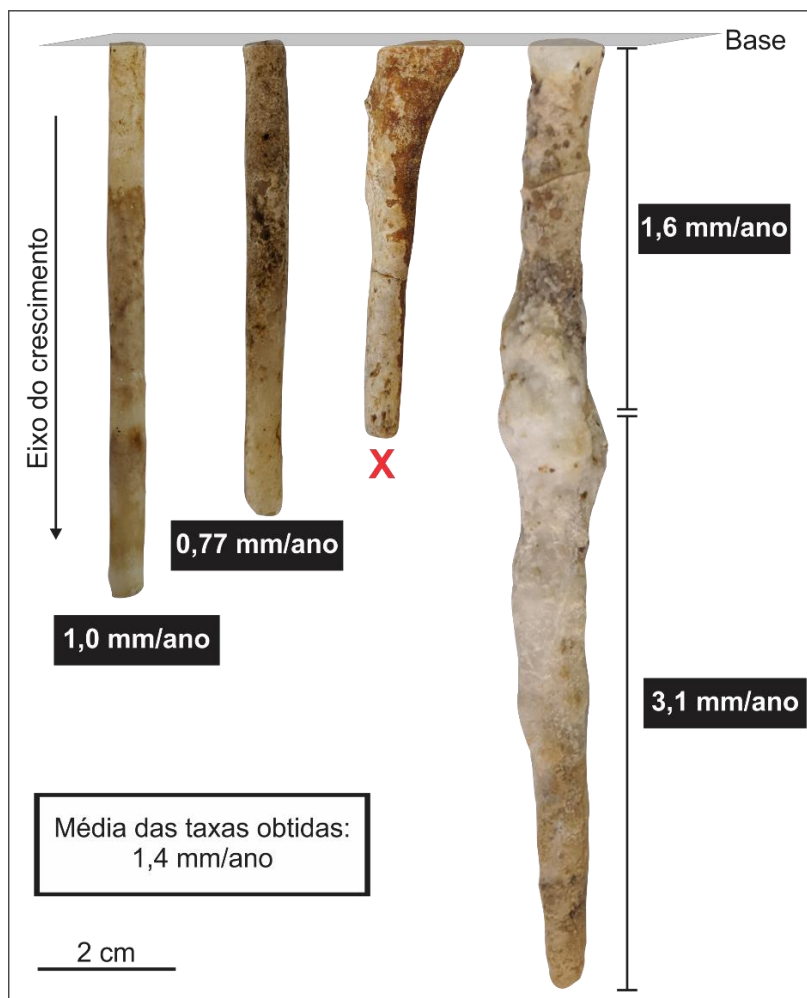


Para os espeleotemas da Gruta do Baú, as curvas de decaimento de concentração de atividade de Pb-210 em função do comprimento das amostras PEGB1 e PEGB2 apresentam ajustes significativos à Equação (28) (Figura 34), cujos coeficientes de correlação de Pearson equivalem a $r = 0,84$ e $r = 0,98$, respectivamente. Trata-se, portanto, de correlações fortes e muito fortes, respectivamente, que permitem estimar a taxa de crescimento longitudinal desses canudos, cujos valores obtidos foram 1,0 mm/ano para PEGB1 e 0,77 mm/ano para PEGB2 (Figura 35). As idades aproximadas de PEGB1 e PEGB2 são, portanto, 85 anos e 87 anos, respectivamente. Embora sejam oriundos da mesma cavidade natural (salão principal da Gruta do Baú), o valor da taxa de crescimento do canudo PEGB1 é 30% maior do que o obtido para PEGB2. Tal diferença pode ser explicada pelas taxas singulares de gotejamento e infiltração do local onde ocorria a precipitação mineral desses espeleotemas, uma vez que tais valores são oscilatórios dentro de um mesmo salão de caverna conforme a estruturação da rocha (JO *et al.*, 2010; NAVAS *et al.*, 2011; PERRETTE; JAILLET, 2010; TANAHARA *et al.*, 1998).

Apesar de haver uma correlação significativa para a determinação da taxa de crescimento longitudinal do canudo PEGB1, pode-se inferir que houve perturbações no crescimento contínuo. Isso é particularmente evidenciado pelos dados oscilatórios de concentração de atividade de Pb-210 obtidos ao longo do eixo longitudinal do espeleotema, sobretudo nas porções próximas ao topo, onde o primeiro segmento exibe um valor menor do que os quatro segmentos subsequentes (Tabela 6). A adoção de um valor médio para os três segmentos iniciais, todavia, permite encontrar ajustes significativos para a curva de decaimento exponencial (Figura 34).

Já no caso da amostra PEGB2, a concentração de atividade de Pb-210 foi a maior no segmento mais jovem (ponta do canudo) em relação aos segmentos subsequentes (Tabela 5). Tal tendência é compatível com o fato de que, como a água ainda gotejava desses espeleotemas, eles ainda estavam crescendo verticalmente do teto da caverna em direção à ponta (topo) do canudo. Entretanto, valores de concentração de atividade do Pb-210 dos dois segmentos finais foram descartados (*outliers*) para a análise gráfica da curva, pois exibiam valores maiores do que os dois segmentos prévios a eles (Figura 33). Devido ao fato de o diâmetro do conduto interno do canudo PEGB2 diminuir ascendentemente de 4 mm (topo) para 0,5 mm (base), provavelmente houve precipitação de carbonato de cálcio na parede do canal concomitantemente à precipitação vertical dos segmentos mais recentes e, portanto, houve aumento da atividade de Pb-210 nesses segmentos finais.

Figura 35. Espeleotemas amostrados em Pains (MG), em escala, e suas respectivas taxas de crescimento longitudinal obtidas. Da esquerda para a direita: PEGB1, PEGB2, PEGZ1 e PEGZ2. A média das taxas obtidas em Pains (MG) é de 1,4 mm/ano. A letra “X” em vermelho indica a ausência do valor referente à taxa de crescimento da estalactite PEGZ1, que não foi possível estimar via análises da atividade de Pb-210 ($= A_{Pb0}$) no perfil longitudinal.



Fonte: Elaborado pelo autor.

6.1.2 Região Metropolitana de Curitiba (RMC)

As Tabelas 7 e 8 reportam, respectivamente, os resultados de concentração de atividade de Pb-210 ($A_{Pb0} = A_{Pb}$) obtidos por espectrometria alfa dos espeleotemas procedentes das grutas do Bacaetava (Colombo – PR) e Campestrinho I (Rio Branco do Sul – PR). Valores como massa e comprimento de cada segmento de espeleotema seccionado também estão nessas tabelas.

Nas figuras 36 e 37 constam, respectivamente, os valores de concentração de atividade do Pb-210 plotados em função da distância longitudinal (do topo para a base) dos espeleotemas amostrados nas grutas Bacaetava e Campestrinho I. A partir do melhor ajuste da curva

exponencial de decaimento (Equação 28), pelo método dos mínimos quadrados, foi possível estimar a taxa de crescimento longitudinal somente das amostras CEGB1 e RBEC1 (Figura 38).

Para o canudo CEGB1 de 27 mm de comprimento, amostrado na Gruta do Bacaetava (Colombo – PR), estimou-se a taxa de crescimento longitudinal equivalente a 1,1 mm/ano, o que confere uma idade aproximada de 24 anos para tal espeleotema. Ao adotar o valor médio de concentração de atividade de Pb-210 entre os antepenúltimo e penúltimo segmentos, em relação do topo para a base, obtém-se uma curva de decaimento ideal à Equação 28 (coeficiente de correlação de Pearson $\cong 1$) no eixo vertical (Figura 36). Trata-se de um ajuste gráfico considerado perfeito que indica um crescimento uniforme sem qualquer interrupção no desenvolvimento contínuo do canudo.

Os valores de concentração de atividade de Pb-210 em perfil longitudinal do espeleotema CEGB2, por sua vez, não exibem um comportamento ideal que possibilite um ajuste à curva de decaimento da Equação 28 (Figura 36). Isso é evidente pelos maiores valores de concentração de atividade de Pb-210 nos segmentos da base do canudo, enquanto que o topo apresenta os menores valores (Tabela 7). Tal comportamento indica que houve uma precipitação mais recente de carbonato nas porções basais, provavelmente associada à diminuição ascendente do conduto interno, uma vez que tal canudo possui um canal principal interno bem definido, cujo diâmetro varia de 5 a 3 mm à medida que se aproxima da base.

Tabela 7. Massa, comprimento e concentração de atividade de Pb-210 ($A_{Po} = A_{Pb}$) dos segmentos de espeleotemas carbonáticos coletados na Gruta do Bacaetava, extremo norte de Colombo (PR).

Amostra	Comprimento (mm) ^A	Massa (g)	Tempo de contagem (min)	Taxa de contagem Po-209 (cps) ^B	Taxa de contagem Po-210 (cps) ^B	Atividade Po-210 (dpm) ^{C*}	Atividade/massa Pb-210 (dpm/g) ^{D*}
CEGB1-A	0 – 4	0,0617	2040,22	0,00748	0,00204	2,19 ± 0,16	35,46 ± 2,57
CEGB1-B	4 – 9	0,0984	2040,20	0,00666	0,00259	3,11 ± 0,21	31,66 ± 2,10
CEGB1-C	9 – 14	0,1535	791,69	0,01024	0,00321	2,51 ± 0,23	16,35 ± 1,53
CEGB1-D	14 – 21	0,2291	791,68	0,00822	0,00669	6,51 ± 0,49	28,39 ± 2,15
CEGB1-E	21 – 27	0,2347	715,06	0,00788	0,00447	4,54 ± 0,41	19,36 ± 1,76
CEGB2-A	0 – 8	0,1159	715,45	0,00868	0,00118	1,09 ± 0,16	9,40 ± 1,42
CEGB2-B	8 – 16	0,1158	2319,94	0,00514	0,00121	1,89 ± 0,17	16,31 ± 1,43
CEGB2-C	16 – 26	0,2196	2320,31	0,00734	0,00339	3,70 ± 0,21	16,83 ± 0,94
CEGB2-D	26 – 36	0,2587	1663,38	0,00826	0,00420	4,07 ± 0,24	15,73 ± 0,95
CEGB2-E	36 – 43	0,2155	1539,77	0,00572	0,00348	4,87 ± 0,35	22,58 ± 1,61
CEGB2-F	43 – 51	0,1467	2745,31	0,00586	0,00197	2,69 ± 0,18	18,32 ± 1,19

^AMedição em relação ao segmento mais jovem do espeleotema (topo = 0 mm); ^Bcps = contagens por segundo;

^Cdpm = desintegração por minuto; ^DConcentração de atividade; *Incerteza analítica de ±10% correspondente a um desvio padrão de 1 σ .

Tabela 8. Massa, comprimento e concentração de atividade de Pb-210 ($A_{Po} = A_{Pb}$) dos segmentos de espeleotemas carbonáticos coletados na Gruta Campestre I, sul de Rio Branco do Sul (PR).

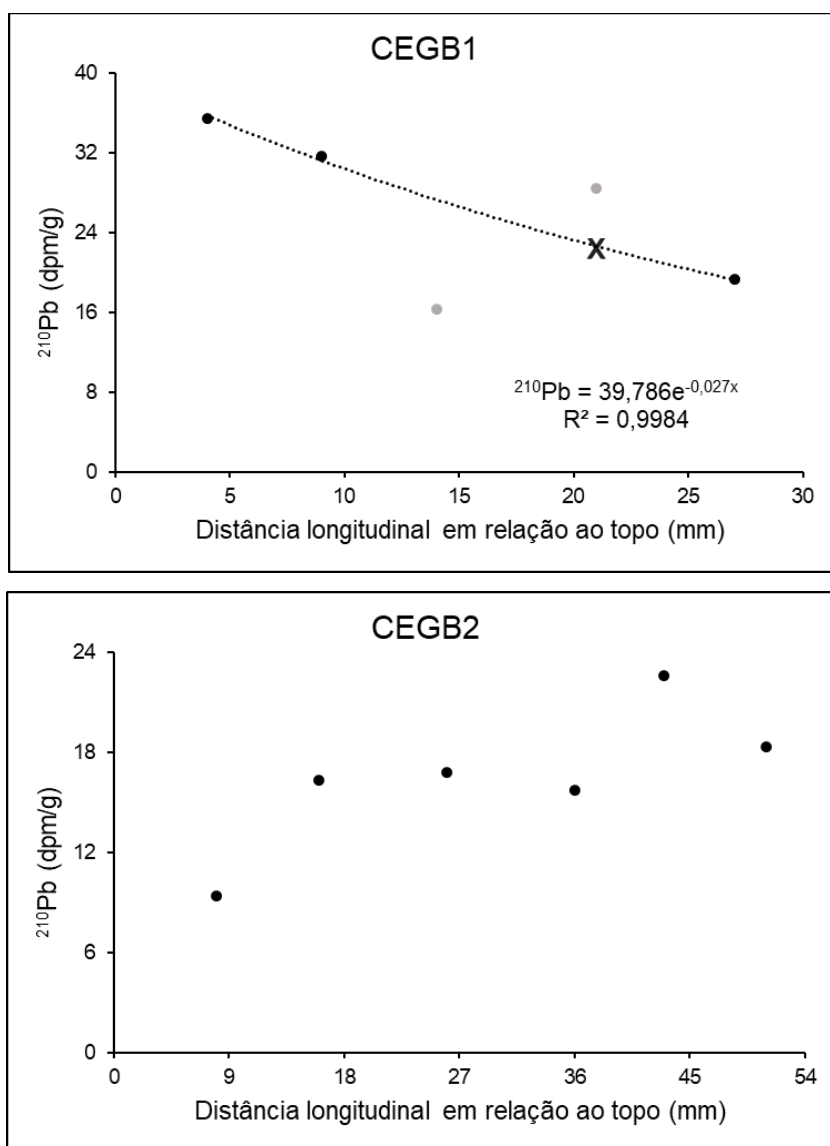
Amostra	Comprimento (mm) ^A	Massa (g)	Tempo de contagem (min)	Taxa de contagem Po-209 (cps) ^B	Taxa de contagem Po-210 (cps) ^B	Atividade Po-210 (dpm) ^{C*}	Atividade/massa a Pb-210 (dpm/g) ^{D*}
RBEC1-A	0 – 9	0,4588	636,71	0,00518	0,00128	1,98 ± 0,32	4,31 ± 0,69
RBEC1-B	9 – 19	0,5389	803,83	0,00538	0,00084	1,25 ± 0,21	2,32 ± 0,40
RBEC1-C	19 – 29	0,2963	3026,57	0,00755	0,00030	0,31 ± 0,05	1,06 ± 0,15
RBEC1-D	29 – 38	0,5101	890,87	0,00581	0,00031	0,42 ± 0,11	0,83 ± 0,22
RBEC1-E	38 – 48	0,2998	1446,15	0,00734	0,00013	0,15 ± 0,05	0,48 ± 0,16
RBEC1-F	48 – 59	0,4071	668,57	0,00546	0,00037	0,54 ± 0,15	1,34 ± 0,37
RBEC1-G	59 – 67	0,3124	2314,21	0,00920	0,00039	0,34 ± 0,05	1,08 ± 0,16
RBEC1-H	67 – 80	0,3424	1325,80	0,00822	0,00034	0,33 ± 0,07	0,96 ± 0,20
RBEC1-I	80 – 86	0,3350	682,56	0,00578	0,00039	0,54 ± 0,14	1,60 ± 0,43
RBEC1-J	86 – 100	0,2709	1390,53	0,00543	0,00026	0,38 ± 0,09	1,41 ± 0,33
RBEC1-K	100 – 109	0,2680	2318,91	0,00490	0,00014	0,24 ± 0,06	0,88 ± 0,22
RBEC2-A	0 – 8	0,2766	1326,31	0,00483	0,00024	0,40 ± 0,11	1,46 ± 0,38
RBEC2-B	8 – 21	0,4273	2392,99	0,00600	0,00058	0,78 ± 0,11	1,82 ± 0,25
RBEC2-C	21 – 34	0,4657	1323,30	0,00488	0,00133	2,18 ± 0,25	4,69 ± 0,53
RBEC2-D	34 – 45	0,4815	2393,00	0,00766	0,00162	1,69 ± 0,12	3,52 ± 0,26
RBEC2-E	45 – 54	0,4077	3021,45	0,00471	0,00128	2,18 ± 0,17	5,35 ± 0,43
RBEC2-F	54 – 65	0,4225	3021,44	0,00714	0,00278	3,11 ± 0,16	7,36 ± 0,39
RBEC2-G	65 – 79	0,6073	1306,64	0,00556	0,00259	3,72 ± 0,32	6,13 ± 0,52

^AMedição em relação ao segmento mais jovem do espeleotema (topo = 0 mm); ^Bcps = contagens por segundo;

^Cdpm = desintegração por minuto; ^DConcentração de atividade; *Incerteza analítica de ±10% correspondente a um desvio padrão de 1σ.

No caso da Gruta Campestre I (Colombo – PR), amostraram-se os espeleotemas RBEC1 e RBEC2, que são canudos de 109 mm e 79 mm de comprimento, respectivamente. Para os valores de concentração de atividade de Pb-210 ao longo do perfil vertical de RBEC1, é possível estimar 3 taxas de crescimento longitudinais: 0,55, 2,1 e 1,2 mm/ano. O primeiro dado corresponde aos 48 mm iniciais do comprimento, em relação ao topo; enquanto que o segundo e o terceiro valores compreendem à porção média da marca de 48 a 80 mm de comprimento e aos últimos 23 mm até a base, respectivamente (Figura 38). Os coeficientes de correlação de Pearson são $r = 0,99$ para 0,55 mm/ano; $r = 0,95$ para 2,1 mm/ano; e $r = 0,90$ para 1,2 mm/ano (Figura 37). Embora as duas últimas taxas correspondem a ajustes gráficos estipulados por apenas 3 pontos, ambas forneceram correlações muito fortes à curva de decaimento (Figura 37). Trata-se, portanto, de ajustes significativos que indicam prováveis mudanças das condições físicas e ambientais da caverna durante o desenvolvimento do canudo RBEC1.

Figura 36. Concentração de atividade de Pb-210 de cada segmento dos espeleotemas carbonáticos procedentes da Gruta do Bacaetava, localizada no Parque Natural Municipal Gruta do Bacaetava, extremo norte de Colombo (PR), plotada em função da distância longitudinal do topo à base. Somente a partir dos valores plotados do canudo CEGB1 é possível estimar taxa de crescimento vertical conforme o melhor ajuste à curva de decaimento exponencial da concentração de atividade de Pb-210 (linha pontilhada), segundo a Equação (28). A letra “X” no gráfico da amostra CEGB1 corresponde à média dos valores de concentração de atividade de Pb-210 dos dois segmentos anteriores, plotados em cinza.



Já para a amostra RBEC2 não foi possível estimar taxa de crescimento longitudinal, uma vez que os dados de concentração de atividade de Pb-210 não exibiram um comportamento adequado para o ajuste gráfico à Equação 28 (Figura 37). Trata-se de valores que aumentam em relação do topo para a base (Tabela 8), o que indica uma cristalização mais recente de carbonato nas porções mais próximas à base do canudo ao invés do topo. Tal comportamento dos valores isotópicos pode ser associado ao fato de o canudo ser completamente cristalizado

em seu interior, o que possivelmente indica uma precipitação do topo para a base nas paredes de seu conduto interno. Prováveis interrupções/perturbações na precipitação de carbonato de cálcio também podem estar relacionadas ao comportamento isotópico no perfil dos canudos RBEC2 e CEBG2.

Figura 37. Concentração de atividade de Pb-210 de cada segmento dos espeleotemas carbonáticos procedentes da Gruta Campestrinho I, zona sul de Rio Branco do Sul (PR), plotada em função da distância longitudinal do topo à base. As linhas pontilhadas ao longo do perfil vertical do canudo RBEC1 representam os melhores ajustes às curvas de decaimento exponencial da concentração de atividade de Pb-210, conforme a Equação (28). Para tal amostra, é possível estimar 3 taxas de crescimento vertical. O canudo RBEC2, por sua vez, não apresenta o comportamento ideal para a determinação da taxa de crescimento.

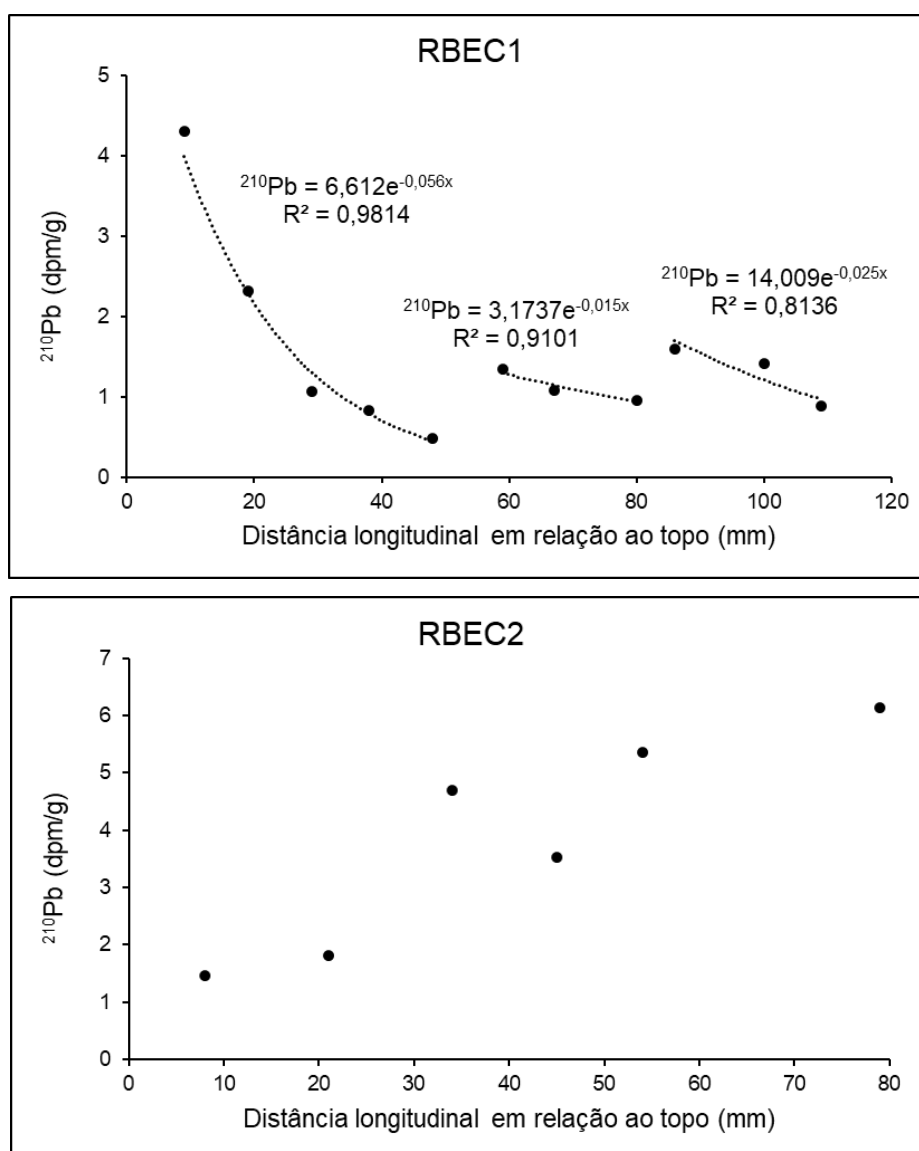
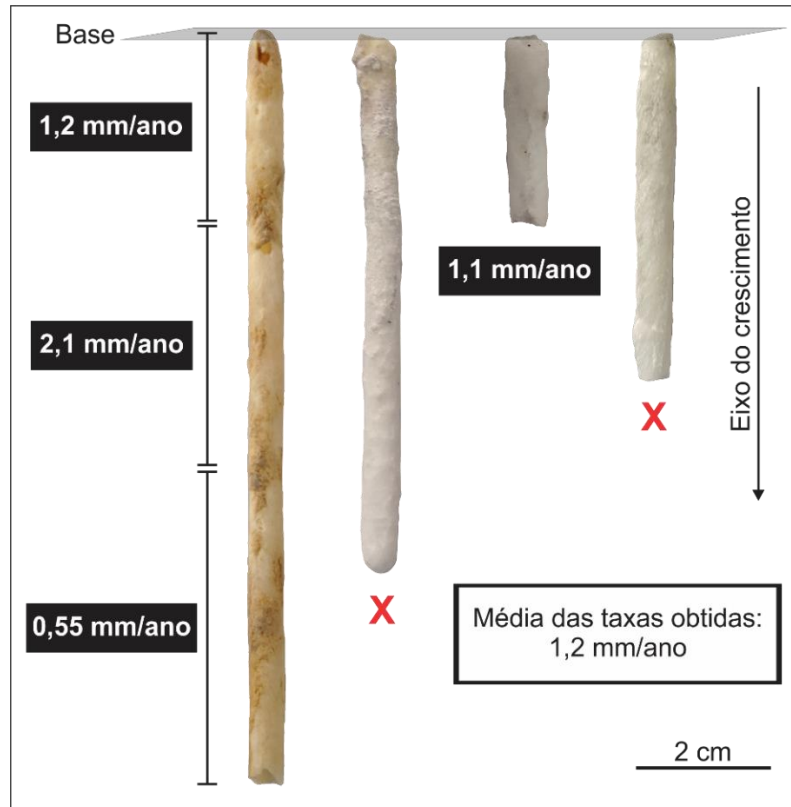


Figura 38. Espeleotemas amostrados na Região Metropolitana de Curitiba (RMC), em escala, e suas respectivas taxas de crescimento longitudinal obtidas. Da esquerda para a direita: RBEC1, RBEC2, CEGB1 e CEGB2. A média das taxas obtidas para RMC equivale a 1,2 mm/ano. A letra “X” em vermelho indica a ausência do valor referente à taxa de crescimento dos canudos CEGB2 e RBEC2, que não foi possível estimar via análises da atividade de Pb-210 ($= A_{p0}$) no perfil vertical



Fonte: Elaborado pelo autor.

6.1.3 Contextualização dos valores obtidos

Seguindo o modelo CIC (APPLEBY; OLDFIELD, 1978), o método geocronológico do Pb-210 aplicado a espeleotemas é baseado em duas premissas básicas: taxa ligeiramente estável de Pb-210 no suprimento da solução e deposição em um sistema fechado. Em ambientes lacustres e glaciais não modificáveis, por exemplo, tais condições ideais são usualmente atendidas; enquanto que em sistemas complexos dificilmente são. No entanto, a cronologia pode ser bem estabelecida pelo modelo CIC em uma caverna fechada, e esse modelo pode ser usado como um método confiável para a datação de depósitos secundários de cavernas em escala de tempo de até 120 anos (BASKARAN; ILIFFE, 1993).

Todos os espeleotemas aqui analisados exibiram quantificável atividade de Pb-210 em seus segmentos sequenciais, o que evidencia a cristalização recente de carbonato de cálcio nesses espécimes. Contudo, dentre todos os oito amostrados, somente para cinco espeleotemas

foi possível estimar taxas de crescimento vertical. Por mais que o modelo geocronológico se mostre eficaz em datar espeleotemas, ele possui limitações hipotéticas que podem não ser atendidas pelo ambiente onde se desenvolvem tais depósitos, como visto no comportamento da concentração de atividade de Pb-210 em função do perfil longitudinal das amostras PEGZ1, CEBG2 e RBEC2 (Figuras 33, 36 e 37). Isso denota a complexidade de fatores envolvidos na precipitação da calcita em cavernas. Em contrapartida, o número satisfatório de amostras que se adequaram à aplicação do método constata a eficácia deste.

A interação entre água da chuva, atmosfera e crosta continental controla o intemperismo químico e a erosão física sob diferentes condições climáticas. No caso de rochas carbonáticas, vários parâmetros interferem na dissolução e consequente precipitação dessas rochas, tais como: pH da solução de percolação, composição química, tempo, temperatura, efeito da força iônica da solução, pressão de CO₂ etc. (FORD; WILLIAMS, 2007). Além disso, parâmetros climáticos e geológicos, como variações de temperatura do ar e solo, tipo de vegetação, porosidade e permeabilidade do substrato rochoso, podem influenciar as taxas de crescimento de espeleotemas recentes (AYLIFFE; VEER, 1988; BAKER *et al.*, 1998; TREBLE; CHAPPELL; SHELLEY, 2005). No caso da calcita (CaCO₃), por exemplo, uma solução saturada desse mineral em equilíbrio com CO₂ a 3×10^{-3} atm contém cerca de 75 mg/L de Ca²⁺ a 5 °C, mas a uma temperatura de 30 °C a solução possui apenas 40 mg/L (FAURE, 1991), denotando que a cinética de reação de dissolução é favorecida em baixas temperaturas, enquanto a reação de precipitação, em altas (BUHMANN; DREYBRODT, 1985; DREYBRODT *et al.*, 1996; LETTERMAN, 1995). Desta forma, a deposição de calcita também é variável ao longo das estações do ano conforme esses parâmetros da solução supersaturada mudam ao longo do ano (TANG *et al.*, 2020).

Quanto às amostras PEGZ2 (Gruta do Brega, Pains) e RBEC1 (Gruta Campestrinho I, Rio Branco do Sul), possíveis condições ambientais distintas das atuais ou modificações na direção do fluxo de água causada pela vedação e/ou abertura de fissuras e fraturas na matriz da rocha podem ter sido as causas para que tais espeleotemas apresentassem duas e três taxas de crescimento, respectivamente. Como a principal fonte potencial de Pb-210 no crescimento de cristais de carbonato de cálcio é o Rn-222 dissolvido na água que goteja, quaisquer modificações no fluxo de água infiltrante da caverna podem resultar em aumento ou diminuição da taxa de gotejamento onde se forma o espeleotema. Desta forma, tais fatores alteram a velocidade de crescimento, mudança a qual é refletida nos valores de atividade de Pb-210. Para uma estalactite silicática oriunda da Gruta Paredão (Ipeúna – SP), Figols e Bonotto (2022) também obtiveram duas taxas de crescimento a partir da concentração de atividade de Pb-210

ao longo do perfil longitudinal do espeleotema: 0,13 e 0,48 mm/ano para os segmentos mais próximos ao topo e mais próximos ao teto da caverna, respectivamente. Além disso, há outros estudos referentes à determinação da taxa de sedimentação em lagos e estuários, pelo método do Pb-210, que relatam dois valores distintos em um mesmo perfil vertical de sedimentos (BONOTTO; VERGOTTI, 2015; FERNEX *et al.*, 2001; NERY; BONOTTO, 2011), indicando que as tendências verificadas nas amostras PEGZ2 e RBEC1 aqui estudadas não são únicas.

No Hemisfério Sul, há uma carência de dados referentes à aplicação do método geocronológico do Pb-210 para a estimação de taxas de crescimento de espeleotemas (Tabela 3). Como únicas exceções, têm-se os registros de Bonotto, Karmann e Baskaran (2012) e Figols e Bonotto (2022). A partir de uma estalactite tipo canudo de 91 mm de comprimento coletada no Salão das Flores, Caverna de Santana, município de Iporanga (Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira – SP, Brasil), Bonotto, Karmann e Baskaran (2012) obtiveram uma taxa de crescimento longitudinal de 1,3 mm/ano, o que forneceu uma idade de 71 anos para esse canudo. Embora seja um resultado isolado, tal dado é coerente com medidas obtidas em outras localidades do Hemisfério Norte de clima temperado, cujas taxas variam de 0,1 a 1 mm/ano (PERRETTE; JAILLET, 2010). A taxa mais elevada obtida por Bonotto, Karmann e Baskaran (2012) é devido ao clima subtropical úmido do local (Cfa) (IBGE, 2002), com densa cobertura vegetal, o que produz soluções vadosas com altas concentrações saturadas de CaCO_3 que precipitam, consequentemente, mais rápidas (KARMANN, 2016).

Figols e Bonotto (2022), por sua vez, estimaram a taxa de crescimento recente de cinco estalactites silicáticas procedentes de duas cavernas de quartzo-arenito da Fm. Botucatu, localizadas na Serra de Itaqueri, município de Ipeúna (SP). Trata-se de uma aplicação inédita do método, que até então só havia registros em espeleotema de composição exclusivamente carbonática. A média obtida pelos autores foi de 0,47 mm/ano, 2,8 vezes menor do que a taxa registrada por Bonotto, Karmann e Baskaran (2012). Tal valor é devido à composição essencialmente silicática dos espeleotemas, uma vez que a sílica possui uma solubilidade inferior em comparação ao carbonato de cálcio. No entanto, a ausência de outros dados de Pb-210 aplicado para estimar taxas de crescimento em espeleotemas de quartzo-arenito não permite realizar alguma avaliação adicional quanto aos fatores que influenciam tais processos químicos.

Neste trabalho, as médias de taxas de crescimento longitudinal obtidas nos espeleotemas procedentes de Pains (MG) e da RMC equivalem, respectivamente, a 1,6 e 1,2 mm/ano (Figuras 35 e 38). Conforme a classificação geoestatística de Perrette e Jailliet (2010), as taxas de crescimento longitudinal determinadas para os espeleotemas amostrados no município de Pains (MG) são consideradas rápidas, uma vez que todos os valores são acima de 0,70 mm/ano. Com

exceção de uma taxa estimada para a porção mais recente da amostra RBEC1, considerada moderada (0,55 mm/ano), as taxas obtidas para os canudos procedentes da RMC também se enquadram como rápidas. Vale ressaltar, entretanto, que a classificação de Perrette e Jailliet (2010) foi pautada em contexto morfoclimático temperado, numa caverna no sudeste da França, e não incluiu dados radiométricos, somente morfológicos. Devido às diferenças climáticas, pedológicas e bióticas das áreas de amostragem com localidades temperadas, é possível afirmar que as taxas aqui obtidas são rápidas apenas em relação às demais obtidas no Hemisfério Norte, uma vez que não há critérios de comparação para taxas de crescimento de espeleotemas oriundos de ambientes tropicais como os aqui descritos.

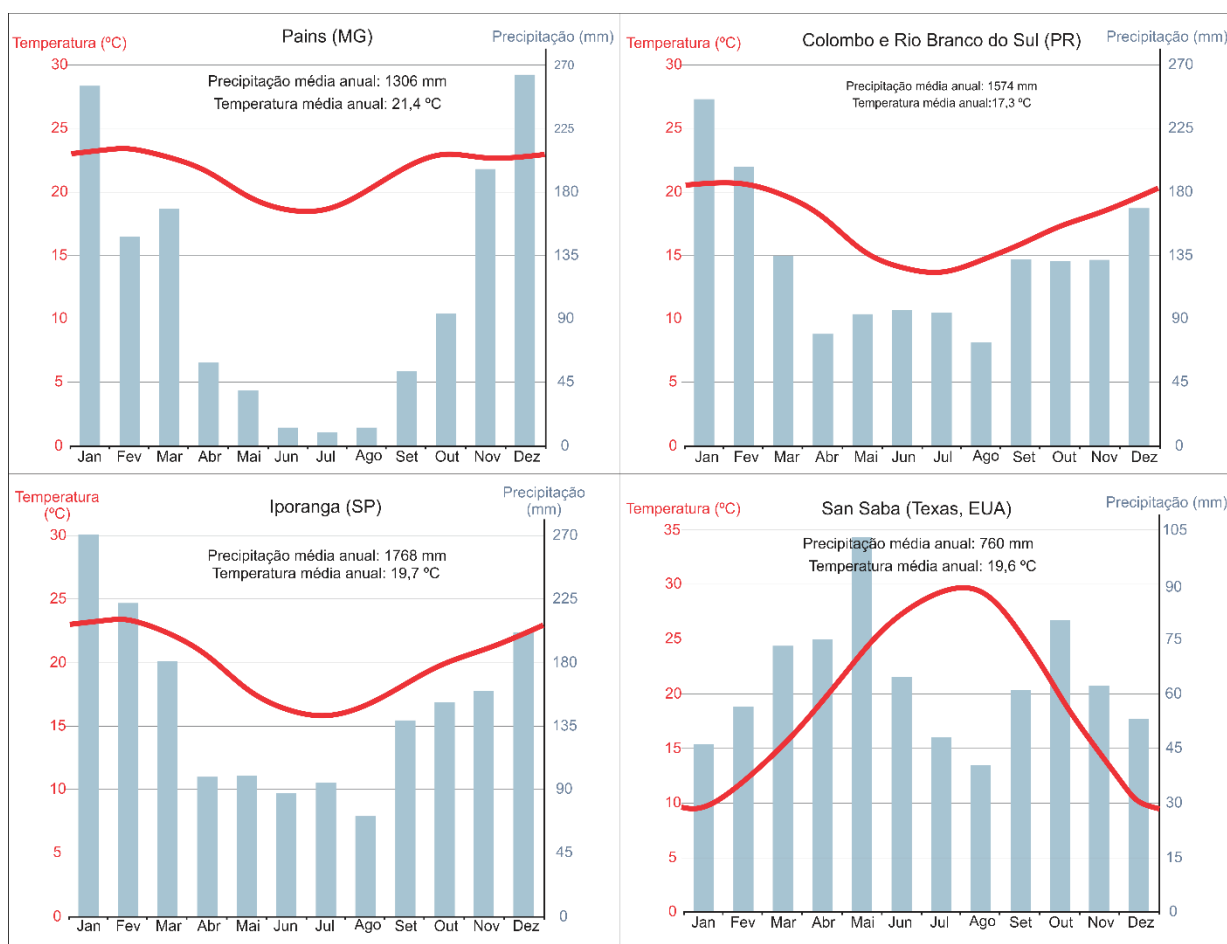
O valor médio obtido para as amostras de RMC é praticamente similar à taxa de 1,3 mm/ano obtida por Bonotto, Baskaran e Illife (2012) na estalactite canudo oriunda da Caverna de Santana, em Iporanga (SP). Isso se deve ao fato de ambas estarem inseridas à mesma província espeleológica, Província Espeleológica Alto Ribeira (KARMANN; SÁNCHEZ, 1979), sob biomas e regimes morfoclimático e hidrogeológico semelhantes. Entretanto, as rochas carbonáticas aflorantes na Caverna de Santana pertencem à Fm. Bairro da Serra, caracterizada por metacalcarenitos e metacalcilutitos impuros calcíticos e dolomíticos (KARMANN; FERRARI, 2002; LOBO, 2011). Trata-se de uma unidade estratigráfica inclusa no Subgrupo Lajeado, pertencente à Sequência Antinha, do Grupo Açungui (CAMPANHA; BISTRICHI; ALMEIDA, 1987; FIORI, 1992; PIRES, 1991). Corresponde, portanto, a um litotipo mais jovem que os mármore impuros a metadolomitos da Fm. Capiru, unidade onde se alojam as cavidades objeto de estudo da RMC.

A taxa de crescimento de 1,1 mm/ano obtido por Baskaran e Illife (1993) para um canudo da Caverna de Harrel, no Condado de San Saba (região central do estado do Texas, EUA), também se aproxima dos valores estimados para as cavernas da Província Espeleológica do Alto Ribeira. O clima do Condado de San Saba é classificado como subtropical (Cfa), cujas médias anuais de precipitação e temperatura são 769 mm e 19,6 °C, respectivamente (CLIMATE DATA-ORG, c2021e). Contudo, quando comparado ao clima da RMC e de Iporanga (SP), a menor taxa obtida pelos autores em San Saba é possivelmente devido à maior amplitude térmica anual e ao menor volume de precipitação anual deste local (Figura 39). Tais diferenças devem afetar a precipitação de carbonatos em cavernas, cujo mecanismo é muito sensível às mudanças de temperatura nas águas de percolação/gotejamento.

Já no caso dos espeleotemas procedentes de Pains (MG), a média das taxas de crescimento é 33% e 23% a mais daquelas obtidas na RMC e em Iporanga (SP), respectivamente. Apesar de Iporanga ter uma média anual de precipitação 35% maior do que o

município de Pains (Figura 39) (CLIMATE DATA-ORG, c2021a, c2021d), a maior taxa de crescimento obtida neste trabalho pode estar relacionada a temperaturas médias anuais mais elevadas em Pains em comparação ao município da caverna Santana (Figura 39). A temperatura interna de uma caverna costuma ser constante e usualmente reflete a temperatura média anual da localidade onde se situa (BADINO, 2004; SMITHSON, 1991), e, portanto, influencia na velocidade de precipitação do carbonato de cálcio. Assim, a média de temperatura anual de 21,4 °C em Pains (MG) provavelmente permite uma maior velocidade de precipitação da solução supersaturada de CaCO_3 gotejante nas cavidades onde houve amostragem deste trabalho em comparação à caverna Santana. As diferenças de bioma, tipo de solo e regime hidrogeológico entre as duas localidades também podem contribuir para tal discrepância.

Figura 39. Comparação, da esquerda para a direita, entre os climogramas dos municípios de Pains (MG); Colombo e Rio Branco do Sul (PR); Iporanga (SP); e San Saba (Texas, EUA).



Fonte: Modificada de Climate Data-org (c2021a, b, c, d, e).

Além disso, o valor médio de 1,6 mm/ano aqui obtido é similar à taxa de crescimento longitudinal de 1,7 mm/ano registrada por Woo *et al.* (2005) para uma estalactite tipo canudo

procedente de Província Gangwon, nordeste da Coreia do Sul (Tabela 3), onde o clima é continental úmido de verão quente (Dfa). O local da caverna calcária sul-coreana possui precipitação média anual e temperatura média anual de 1400 mm e 14 °C, respectivamente (JO *et al.*, 2011; WOO *et al.*, 2005). Embora futuros estudos investigativos sejam necessários nas áreas de estudo, isso denota que outros fatores exercem uma maior influência na precipitação de CaCO_3 em cavernas além dos parâmetros climáticos, como temperatura e umidade, por exemplo. Estruturas em calcários, como fissuras, porosidade primária, microestruturas e deformidades do cristal, garantem uma maior área de superfície de contato para a solução de dissolução que penetra nas rochas e, conseqüentemente, aumentam taxas de dissolução (FORD; WILLIAMS, 2007; HAJNA, 2003; MARTINEZ; WHITE, 1999; WILLIAMS, 2008). Outro fator relevante nesse contexto é a assembleia mineralógica, uma vez que a presença de minerais de sílica como impurezas também pode afetar o desempenho cinético da reação de dissolução (HAJNA, 2003; LETTERMAN, 1995). Para uma determinada quantidade de Ca^{2+} dissolvido por unidade de área de superfície da rocha, por exemplo, a magnitude da redução percentual na taxa de dissolução aumenta conforme o maior conteúdo mínimo de ferro e alumínio na composição (LETTERMAN, 1995). Portanto, apesar de serem áreas em diferentes domínios climáticos, o padrão de estruturação regional do aquífero cárstico da Província do Alto São Francisco, aliado à composição essencialmente carbonática pura das rochas (CPRM, 2008), é o que possivelmente garante similaridades correlacionáveis às condições geológicas de onde Woo *et al.* (2005) realizou a amostragem.

Constata-se também que estalactites tipo canudos são preferencialmente o melhor tipo de espeleotema para a aplicação do método do Pb-210 com intuito de estimar a taxa de crescimento. A morfologia disforme da estalactite PEGZ1, por exemplo, demonstrou que os valores de concentração de atividade de Pb-210 nem sempre seguem um comportamento de decaimento exponencial quando analisadas longitudinalmente do topo em direção à base, provavelmente devido à cristalização em outros eixos preferenciais além do vertical. Para tanto, é preferível como objeto de estudo espeleotemas tipo canudo devido à uniformidade simétrica em seu crescimento, evitando interrupções nas atividades de Pb-210 ao longo do perfil vertical.

Estalactites tipo canudo são capazes de reter um sinal químico isotópico modificado devido a alterações das condições ambientais durante o período de deposição e, conseqüentemente, têm sido utilizadas com sucesso para pesquisas paleoclimáticas e monitoramento de cavernas devido às suas lâminas de crescimento distintas, crescimento contínuo e taxa de crescimento relativamente mais rápida (DESMARCHELIER; HELLSTROM; MCCULLOCH, 2006; WENDT; LI; EDWARDS, 2021). Indicadores como

isótopos estáveis ($\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$) e elementos traços também se modificam com alterações nos regimes de umidade e temperatura de uma área e, assim, são considerados *proxies* climáticos úteis (JO *et al.*, 2010; WOO *et al.*, 2005). Logo, a obtenção de taxas de crescimento longitudinais, dentro de uma escala secular, aliada a demais dados isotópicos pode proporcionar um complemento importante para reconstruções paleoclimáticas baseadas em datações por C-14 e U-Th que abrangem até o Pleistoceno Tardio.

6.2 Concentração de atividade de Pb-210, concentração de urânio e razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ nas rochas

A Tabela 9 reporta os resultados obtidos, por espectrometria alfa, de concentração de atividade de Pb-210 ($A_{\text{Po}} = A_{\text{Pb}}$) das amostras rochosas coletadas. Trata-se de calcarenitos dolomíticos procedentes dos maciços rochosos que hospedam as grutas do Brega (PRGZ) e do Baú (PRGB), ambas localizadas em Pains (MG), e de metadolomitos dos maciços das grutas Bacaetava (CRGB) e Campestrinho I (RBRC), localizadas em Colombo (PR) e Rio Branco do Sul (PR), respectivamente. Já na Tabela 10 têm-se os dados referentes à concentração de urânio e à razão de atividade de $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ dessas mesmas amostras.

Constata-se que a média de concentração de atividade de Pb-210 das amostras de rochas procedentes da Fm. Sete Lagoas, município de Pains (MG), é equivalente a 2,45 dpm/g (40,8 Bq/kg). Os segmentos dos espeleotemas amostrados no mesmo município, por sua vez, apresentam valores que variam de 3,67 a 38,98 dpm/g (Tabelas 5 e 6). Entretanto, a origem do Pb-210 nesses depósitos secundários é referente ao gás radônio dissolvido nas águas subterrâneas supersaturadas que os originaram, enquanto nas rochas o Pb-210 é derivado do Rn-222 via decaimento do Ra-226 presente na rede cristalina dos minerais, devido à série radioativa natural do U-238 em matriz de rochas carbonáticas.

Já para os metadolomitos da Fm. Capiuru, oriundos da RMC, a média de concentração de atividade de Pb-210 corresponde a 1,71 dpm/g (28,5 Bq/kg), cerca de 28% menor daquela obtida em Pains (MG). RBRC exhibe uma concentração cerca de 10 menor do que a amostra CRGB (Tabela 9). Embora seja a mesma unidade geológica aflorante na Gruta do Bacaetava, variações mineralógicas do litotipo e/ou diferenças nas taxas de lixiviação são possíveis fatores que podem explicar tais diferenças de concentração de atividade de Pb-210. No caso dos segmentos dos espeleotemas coletados nessa mesma região, tais valores obtidos variam de 0,48 a 35,46 dpm/g (Tabelas 7 e 8). Contudo, os valores determinados para as amostras procedentes de Rio Branco do Sul (PR) não ultrapassam valores de 7,36 dpm/g, enquanto que os segmentos

de espeleotemas coletados em Colombo (PR) exibem dados na ordem de dezenas de dpm/g (Tabelas 7 e 8). Provavelmente o aporte de solução supersaturada na Gruta do Bacaetava seja mais enriquecido em radônio do que na Campestrinho I, uma vez que a atividade do Pb-210 nos espeleotemas é dependente da atividade de Rn-222 nas águas que infiltram essas cavidades.

Tabela 9. Concentração de atividade de Pb-210 ($A_{Po} = A_{Pb}$) das rochas carbonáticas coletadas próximas às grutas do Brega (PRGZ), do Baú (PRGB), do Bacaetava (CRGB) e Campestrinho I (RBRC).

Amostra	Massa (g)	Tempo de contagem (min)	Taxa de contagem Po-209 (cps) ^A	Taxa de contagem Po-210 (cps) ^A	Atividade Po-210 (dpm) ^{B*}	Atividade/massa Pb-210 (dpm/g) ^{C*}
PRGZ	0,9214	2094,03	0,00128	0,00034	2,17 ± 0,37	2,35 ± 0,41
PRGB	0,9456	633,35	0,00429	0,00129	2,42 ± 0,39	2,55 ± 0,42
CRGB	0,9897	1317,81	0,00842	0,00317	3,02 ± 0,22	3,05 ± 0,23
RBRC	1,0400	4292,61	0,00527	0,00024	0,37 ± 0,05	0,36 ± 0,05

^Acps = contagens por segundo; ^Bdpm = desintegração por minuto; ^CConcentração de atividade;

*Incerteza analítica de ±10% correspondente a um desvio padrão de 1σ.

Tabela 10. Concentração de urânio e razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ para as amostras de rochas carbonáticas coletadas próximas às grutas do Brega (PRGZ), do Baú (PRGB), do Bacaetava (CRGB) e Campestrinho I (RBRC).

Amostra	Massa (g)	Tempo de contagem (min)	Razão de Atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ [*]	Concentração de U (µg/g ou ppm) [*]
PRGZ	1,1731	2133,7	1,33	0,169
PRGB	1,0416	2751,3	^A N.C.	< 0,1
CRGB	1,0105	2580,5	^A N.C.	< 0,1
RBRC	1,1531	1728,2	1,38	0,314

^A N.C. = Não calculado.

*Incerteza analítica de ±10% correspondente a um desvio padrão de 1σ.

De acordo com o Conselho Nacional de Proteção e Medições de Radiação (NCRP – sigla em inglês, 1994), o valor médio de U-238 presente em rochas carbonáticas é cerca de 1,5 dpm/g (equivalente a 25 Bq/kg), que é superior aos determinados neste trabalho (máximo de 0,23 dpm/g de acordo com os dados da Tabela 10).

Estudos sobre a concentração de Pb-210 em rochas são escassos na literatura, sobretudo para amostras procedentes do Brasil. Com exceção, há os registros de Santos *et al.* (2006) e

Silva *et al.* (2009) para rochas fosfáticas usadas na produção nacional de fertilizantes, que possuem concentrações de Pb-210 variando de 300 a ordem de dezenas de milhares de Bq/kg (equivalente ao intervalo de 18 a milhares de dpm/g). Quanto a carbonatos, contudo, não há valores regionais referentes a tais concentrações no Brasil, o que não permite comparações mais detalhadas a respeito dos valores aqui obtidos.

Relativo à concentração de urânio na composição das rochas amostradas, tal medida variou de <0,1 a 0,314 ppm ($\mu\text{g/g}$) (Tabela 10). Trata-se de valores dentro da faixa global de ocorrência desse elemento para carbonatos (Tabela 1), que usualmente são menores que 1 ppm (BELL, 1963). As concentrações baixas de urânio obtidas estão atreladas à composição mineralógica essencialmente carbonática (pouca impureza) dos litotipos aflorantes em Pains (MG) (CPRM, 2008) e na RMC (FALEIROS; MORAIS; COSTA, 2012), além da intensa lixiviação resultante da interação água-rocha subsuperficial, sobretudo nessas áreas de relevo cárstico. Embora RBRC apresente a menor concentração de atividade de Pb-210 dentre todas as rochas (Tabela 9), trata-se da amostra que exhibe a maior concentração de urânio, sendo 0,314 ppm (Tabela 10).

Ribeiro e Roque (2001) calcularam a concentração de urânio para rochas sedimentares do Grupo Bambuí, em Minas Gerais e Goiás, e obtiveram valores entre 1,0 a 2,4 ppm nas rochas da Fm. Sete Lagoas, com a maioria no intervalo de 1,5 a 2,0 ppm. Os maiores valores de concentração de urânio nessa unidade litoestratigráfica, principalmente daqueles amostrados na porção sul da Bacia do São Francisco, estão associados à predominância de litotipos pelíticos (RIBEIRO; ROQUE, 2001), que usualmente contêm minerais de urânio como acessórios na matriz. Calcários localmente enriquecidos em pirita e calcopirita do Grupo Bambuí também exibem altos índices de concentração de urânio em relação à média das demais rochas do mesmo grupo litoestratigráfico (PEIXOTO *et al.*, 2016). No caso da RMC, todavia, não há estudos que quantificam a ocorrência de urânio nos litotipos carbonáticos da Fm. Capiru.

Quanto a seus radioisótopos, o U-234 é produzido na natureza pela desintegração radioativa do U-238, e, devido ao fato de aquele possuir um tempo de meia-vida menor do que este, é esperado que ambos estivessem em equilíbrio radioativo secular (razão de atividade = 1,0). No entanto, por causa dos processos físicos e químicos intempéricos, ocorre um desequilíbrio geoquímico entre tais radioisótopos, uma vez que o U-234 é mais susceptível à lixiviação preferencial (IVANOVICH; HARMON, 1982). Como resultado, a razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ é geralmente maior do que 1,0 em águas superficiais e subterrâneas, enquanto em solos e rochas superficiais alteradas é menor do que 1,0.

As razões de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ aqui obtidas, contudo, correspondem a valores acima de 1,0 (Tabela 10). Com exceção das amostras PRGB e CRGB, que não foi possível determinar devido à baixa concentração de urânio presente no material, as razões calculadas para PRGZ e RBRC equivalem a, respectivamente, 1,33 e 1,38. Embora as razões de atividade dessas rochas confirmem o desequilíbrio desses radioisótopos, esses dados superiores a 1,0 indicam que não houve depleção de U-234 em relação ao seu isótopo-pai, isto é, o intenso intemperismo químico aliado à erosão favoreceu a lixiviação de U-238 e/ou incorporação de U-234.

Interação de carbonatos com fluidos contendo excesso de U-234 pode contribuir para a razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ maior que 1,0 caso haja incorporação desse radioisótopo aos minerais da rocha. Potenciais fontes de fluidos enriquecidos são água superficial, água subterrânea e fluidos metamórficos. Singh, Dalai e Krishnaswami (2003), por exemplo, determinaram a razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ de carbonatos pré-cambrianos procedentes da Cordilheira do Baixo Himalaia, extremo norte da Índia, e averiguaram que a maioria das amostras se encontravam em equilíbrio isotópico (razão $\cong 1,0$), com exceção de algumas com valores superiores a 1,0. Embora um maior detalhamento hidroquímico seja necessário, os autores assimilaram tais valores maiores que 1,0 a dados de água subterrânea na região onde há um enriquecimento de U-234, e, assim, a possível contribuição desta via interação água-rocha subsuperficial.

Além disso, experimentos laboratoriais com soluções de carbonato, a uma temperatura de 120 °C e pressão de 350 kg/cm², mostram que U-234 pode ser lixiviado preferencialmente de granitos cuja razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ seja de 1,4 a 2,2 (ZIELINSKI *et al.*, 1981). Futuros estudos sobre a quantificação de urânio dissolvido em águas superficiais e subterrâneas das cavernas de Pains (MG) e da RMC são, portanto, necessários para se avaliar o desequilíbrio de U-234 e seu enriquecimento nas rochas desses complexos cársticos.

7 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Coletou-se um par de estalactites carbonáticas por caverna visitada, totalizando oito espeleotemas amostrados: Gruta do Brega (PEGZ1 e PEGZ2), Gruta do Baú (PEGB1 e PEGB2), ambas em Pains (MG); Gruta do Bacaetava (CEGB1 e CEGB2), em Colombo (PR), e Gruta Campestrinho I (RBEC1 RBEC2), em Rio Branco do Sul (PR). Cada amostra foi seccionada em segmentos sequenciais de comprimentos variáveis, os quais seguiram para a digestão química a fim de se extrair o Po-210. A partir da aquisição de contagens alfa-espectrométricas de Po-210 ($A_{Po} = A_{Pb}$), constatou-se que todas as amostras exibem excesso de Pb-210 em suas composições, indicando que esses espeleotemas tiveram crescimento ativo nos últimos 120 anos. Embora a taxa de crescimento dos espeleotemas possa variar em diferentes épocas devido à mudança do ambiente da caverna, à hidroquímica da água de gotejamento e à quantidade de chuva, o método geocronológico do Pb-210 se mostrou válido para datar tais depósitos secundários na maioria dos casos, sendo possível estimar as taxas de crescimento longitudinal de cinco dentre as oito totais amostras. Trata-se de aplicações relevantes não só para o Brasil, mas para a América do Sul, que carece de dados como esses.

O comportamento da concentração de atividade de Pb-210 em função do perfil vertical da amostra CEGB1 apresentou o melhor ajuste à curva de decaimento, com coeficiente de correlação de Pearson $\cong 1$. Para tal estimou-se a taxa de crescimento longitudinal equivalente a 1,1 mm/ano, o que confere uma idade aproximada de 24 anos para esse canudo de 27 mm. A estalactite tipo canudo PEGB1 de 85 mm propiciou uma taxa de 1,0 mm/ano, o que fornece uma idade de 85 anos para tal espeleotema. Para o canudo PEGB2 de 67 mm de comprimento, por sua vez, a partir de sua taxa de crescimento 0,77 mm/ano estima-se uma idade de 87 anos.

Para aquelas amostras cujo comprimento excede 100 mm, foi ainda possível estimar mais de uma taxa de crescimento ao longo do perfil longitudinal. O espeleotema PEGZ2 exibiu duas taxas de crescimento: 3,1 e 1,6 mm/ano para os 81 mm mais recentes em relação ao topo e os 59 mm mais próximos ao teto da caverna, respectivamente. Já para o canudo RBEC1 estimaram-se três taxas: 0,55, 2,1 e 1,2 mm/ano para os 48 mm iniciais do comprimento (em relação ao topo), a porção média da marca de 48 a 80 mm de comprimento e os últimos 23 mm até a base, respectivamente. Possíveis condições ambientais distintas das atuais ou modificações na direção do fluxo de solução gotejante podem ter resultado em alterações na velocidade de crescimento dos espécimes.

Em contrapartida, os segmentos mais basais das amostras PEGZ1, CEGB2 e RBEC2 exibiram maior concentração de atividade de Pb-210 do que as porções próximas ao topo, não

permitindo, portanto, o cálculo da taxa de crescimento vertical. Prováveis interrupções/perturbações na precipitação de cristais de carbonato de cálcio sejam uma das causas para tal comportamento. No caso da estalactite assimétrica PEGZ1, pode-se levar em conta também um possível crescimento disforme em outro eixo preferencial além do vertical. Constata-se, ainda, a melhor performance de estalactites canudo como objeto de estudo para tal aplicação do método de Pb-210, devido à sua morfologia simétrica e a seu crescimento contínuo.

Os processos que controlam a dissolução de CaCO_3 e sua precipitação em sistemas cársticos são dependentes de vários parâmetros de difícil incorporação em modelos simples baseados na evolução desses sistemas. Contudo, preliminarmente pode-se concluir que tanto fatores climáticos (sobretudo temperatura e umidade) como geológicos (composição química e estruturação regional, por exemplo) exercem influência relevante na taxa de crescimento de espeleotemas recentes em cavernas.

Avaliações dessas taxas de crescimento seculares são, portanto, importantes nas investigações espeleológicas para melhorar o conhecimento dos mecanismos que afetam a precipitação da calcita. Além disso, a obtenção de taxas de crescimento longitudinais detecta potenciais amostras de espeleotemas que gravam isotopicamente eventos de mudanças ambientais em escala secular. Trata-se de um dado que, aliado às análises de isótopos estáveis, pode proporcionar um complemento importante para reconstruções paleoclimáticas baseadas em datações por radiocarbono (C-14) e U-Th na escala de dezenas de milhares de anos e centenas de milhares de anos, respectivamente.

É evidente que há uma complexidade e variedade de fatores que influenciam a velocidade de precipitação da calcita, os quais devem ser identificados e avaliados por futuras pesquisas. Ao aumentar a base de dados por novas aplicações da datação por Pb-210, espera-se um melhor entendimento de quais são os principais parâmetros físicos que regem tal processo químico e como suas inter-relações ocorrem. Embora já haja um sistema de classificação quanto à velocidade de crescimento de espeleotemas em cavernas, este é pautado no contexto temperado do Hemisfério Norte e não inclui dados radiométricos. A partir da expansão da técnica do Pb-210 em espeleotemas de localidades do Hemisfério Sul, é possível elaborar uma classificação geoestatística própria de ambientes tropicais, sendo possível melhor enquadrar as taxas de crescimento obtidas no Brasil. Sugere-se ainda a comparação dos dados aqui obtidos com novas determinações de taxas de crescimento longitudinal nas mesmas regiões de amostragem por outros métodos de datação de espeleotemas, sobretudo por C-14, como forma de se entender a cristalização de CaCO_3 em cavernas além da escala secular.

A partir de análises alfa-espectrométricas de rochas carbonáticas da Fm. Sete Lagoas procedentes das cavernas de estudo em Pains (MG), obteve-se a média de 2,45 dpm/g (40,8 Bq/kg) para Pb-210, enquanto que para as rochas da Fm. Capiru da RMC a média determinada foi de 1,71 dpm/g (28,5 Bq/kg). Os teores de urânio na composição de tais rochas variaram de <0,1 a 0,314 ppm ($\mu\text{g/g}$), os quais também estão dentro da faixa de ocorrência global. As razões de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, por sua vez, apresentaram desequilíbrio, com valores de 1,33 e 1,38 devido a uma maior lixiviação de U-238 e/ou incorporação de U-234 nas rochas. Futuras investigações hidroquímicas nas áreas de estudo das cavernas são, pois, importantes para uma melhor avaliação desse desequilíbrio isotópico.

REFERÊNCIAS

- AGUIAR, J. E.; MARINS, R. V.; ALMEIDA, M. D. Comparação de metodologias de digestão de sedimentos marinhos para caracterização da geoquímica de metais-traço na plataforma continental nordeste oriental brasileira. **Geochimica Brasiliensis**, [s. l.], v. 21, n. 3, p. 304–323, 2007.
- ALKMIM, F. F.; MARTINS-NETO, M. A. A Bacia Intracratônica do São Francisco: arcabouço estrutural e cenários evolutivos. In: PINTO, C. P.; MARTINS-NETO, M. A. (Eds.) **Bacia do São Francisco: Geologia e Recursos Naturais**. Belo Horizonte (MG): SBG-MG, p. 9 – 30. 2001.
- ALKMIM, F. F. *et al.* Kinematic evolution of the Araçuaí-West Congo orogen in Brazil and Africa: Nutcracker tectonics during the Neoproterozoic assembly of Gondwana. **Precambrian Research**, [s. l.], v. 149, n. 1–2, p. 43–64, 2006.
- ALMEIDA F. F. M.; HASUI, Y. **O Pré-Cambriano do Brasil**. 1ª ed. São Paulo: Edgard Blücher, 378p. 1984.
- ALMEIDA, F. F. M. O Cráton do São Francisco. **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo (SP), v. 7, n. 4, p. 349 – 364. 1977.
- ALMEIDA, F. F. M. **Origem e evolução da plataforma brasileira**. DNPM, 1967.
- ALMEIDA, F. F. M. Relações tectônicas das rochas alcalinas Mesozóicas da região meridional da Plataforma Sul-Americana. **Revista Brasileira de Geociências**, [s. l.], v. 13, n. 3, p. 139–158, 1983.
- ANA – AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. **Região Hidrográfica São Francisco**. c2021. Disponível em: < <https://www.ana.gov.br/as-12-regioes-hidrograficas-brasileiras/sao-francisco>>. Acesso em: 05 de maio de 2021.
- ANDREWS, A. H. *et al.* Growth rate and age determination of bamboo corals from the northeastern Pacific Ocean using refined 210Pb dating. **Marine Ecology Progress Series**, [s. l.], v. 397, n. 2009, p. 173–185, 2009.
- ANM – Agência Nacional de Mineração. **Anuário Mineral 2010: Ano base 2000**. Brasília, 2001. Disponível em: <<https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/anuario-mineral/anuario-mineral-brasileiro/anuario-mineral-brasileiro-2010>>. Acesso em: 20 abril de 2021.
- APPLEBY, P. G. Radiometric dating of sediment records in European mountain lakes. **Journal of Limnology**, [s. l.], v. 59, n. SUPPL. 1, p. 1–14, 2000.
- APPLEBY, P. G. *et al.* The transport and mass balance of fallout radionuclides in Brotherswater, Cumbria (UK). **Journal of Paleolimnology**, [s. l.], v. 29, n. 4, p. 459–473, 2003.
- APPLEBY, P. G. Three decades of dating recent sediments by fallout radionuclides: A review. **Holocene**, [s. l.], v. 18, n. 1, p. 83–93, 2008.

APPLEBY, P. G.; OLDFIELD, F. Applications of lead-210 to sedimentation studies. In: IVANOVICH, M.; HARMON, R. S (org.). **Uranium-series disequilibrium: applications to earth, marine, and environmental sciences**. 2. ed. [S. l.]: Oxford: Oxford Sciences Publications, 1992. v. 103, p. 731–778. *E-book*.

APPLEBY, P. G.; OLDFIELD, F. The calculation of lead-210 dates assuming a constant rate of supply of unsupported 210Pb to the sediment. **Catena**, Braunschweig, Alemanha, v. 5, n. 1, p. 1–8, 1978.

APPLEBY, P. G.; OLDFIELDZ, F. The assessment of 210Pb data from sites with varying sediment accumulation rates. **Hydrobiologia**, Países Baixos, v. 103, n. 1, p. 29–35, 1983.

AQUINO, K. A. S.; AQUINO, F. S. **Radioatividade e Meio Ambiente: Os átomos instáveis da natureza**. 1. ed. São Paulo (SP): Sociedade Brasileira de Química, 2012.

ARCHELA, E.; SPOLADORE, Â. Tipologia gênica de cavidades naturais e sua ocorrência no estado do Paraná. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ESPELEOLOGIA, 29., 2007, Ouro Preto (MG). **Anais...** Ouro Preto (MG): Sociedade Brasileira de Espeleologia, 2007. p. 13–17.

AYLIFFE, L. K.; VEER, H. H. Uranium-series dating of speleothems and bones from victoria cave, naracoorte, South Australia. **Chemical Geology: Isotope Geoscience Section**, [s. l.], v. 72, n. 3, p. 211–234, 1988.

BADINO, G. Cave temperatures and global climatic change. **International Journal of Speleology**, [s. l.], v. 33, n. 1/4, p. 103–113, 2004.

BAKER, A. *et al.* Testing theoretically predicted stalagmite growth rate with Recent annually laminated samples: Implications for past stalagmite deposition. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [s. l.], v. 62, n. 3, p. 393–404, 1998.

BALDINI, J. U. L. The geochemistry of cave calcite deposits as a record of past climate. **The Sedimentary Record**, Tulsa (OK), Estados Unidos, v. 8, n. 2, p. 4–9, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.2110/sedred.2010.2.4>. Acesso em: 16 jun. 2021.

BASEI, M. A. S. *et al.* Geochronology and isotope geochemistry of Votuverava and Perau mesoproterozoic basins, southern Ribeira belt, Brazil. In: SOUTH AMERICAN SYMPOSIUM ON ISOTOPE GEOLOGY, 4., 2003, Salvador. **Anais...** Salvador: CBPM, 2003. p. 501–504.

BASEI, M. A. S.; MCREATH, I.; SIGA JÚNIOR, O. The Santa Catarina Granulite Complex of Southern Brazil: A Review. **Gondwana Research**, [s. l.], v. 1, n. 3–4, p. 383–391, 1998.

BASKARAN, M. Dating of Biogenic and Inorganic Carbonates Using 210Pb-226Ra Disequilibrium Method: A Review. In: BASKARAN M. (org.). **Handbook of Environmental Isotope Geochemistry**. 1. ed. Alemanha: Springer, Berlin, Heidelberg, 2012.

BASKARAN, M. Po-210 and Pb-210 as atmospheric tracers and global atmospheric Pb-210 fallout: A Review. **Journal of Environmental Radioactivity**, [s. l.], v. 102, n. 5, p. 500–513, 2011.

BASKARAN, M. *et al.* Pu, ^{137}Cs and excess ^{210}Pb in Russian Arctic sediments. **Earth and Planetary Science Letters**, [s. l.], v. 140, n. 1–4, p. 243–257, 1996.

BASKARAN, M. *et al.* Reconstructing seawater column ^{90}Sr based upon $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ disequilibrium dating of mollusk shells. **Applied Geochemistry**, [s. l.], v. 20, n. 10, p. 1965–1973, 2005.

BASKARAN, M.; ILIFFE, T. M. Age determination of recent cave deposits using excess ^{210}Pb - A new technique. **Geophysical Research Letters**, Estados Unidos, v. 20, n. 7, p. 603–606, 1993.

BASKARAN, M.; SHAW, G. E. Residence time of arctic haze aerosols using the concentrations and activity ratios of ^{210}Po , ^{210}Pb and ^7Be . **Journal of Aerosol Science**, [s. l.], v. 32, n. 4, p. 443–452, 2001.

BASKARAN, M.; SWARZENSKI, P. W. Seasonal variations on the residence times and partitioning of short-lived radionuclides (^{234}Th , ^7Be and ^{210}Pb) and depositional fluxes of ^7Be and ^{210}Pb in Tampa Bay, Florida. **Marine Chemistry**, [s. l.], v. 104, n. 1–2, p. 27–42, 2007.

BELL, K. G. Uranium in carbonate rocks. **U. S. Geological Survey Professional Paper**, Washington (EUA), v. 474A, p. A1–A29, 1963.

BIGARELLA, J. J.; SALAMUNI, R. Estudos preliminares na série Açungui. V – Estruturas organógenas nos dolomitos da Formação Capiru (estado do Paraná). **Dusenía**, Curitiba, v. 7, p. 317–323, 1956.

BIGARELLA, J. J.; SALAMUNI, R. Contribuição à Geologia da Região Sul Da Série Açungui (Estado do Paraná). **Boletim Paulista de Geografia**, São Paulo (SP), v. 29, n. 9, p. 1689–1699, 1958.

BONOTTO, D. M. **Aplicação dos dados do fracionamento isotópico $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ nos problemas geoquímicos dos aquíferos de Águas da Prata (SP)**. 161f. 1982. Dissertação (Mestrado) – Instituto Astronômico e Geofísico, Universidade de São Paulo, São Paulo (SP), 1982.

BONOTTO, D. M. **Aplicações hidrogeoquímicas dos isótopos naturais das séries do U ($4n+2$) e Th ($4n$) no Morro do Ferro, Poços de Caldas (MG)**. 377 f. 1986. Tese (Doutorado) – Instituto Astronômico e Geofísico, Universidade de São Paulo, São Paulo (SP), 1986.

BONOTTO, D. M. **Comportamento hidrogeoquímico do ^{222}Rn e isótopos de urânio ^{238}U e ^{234}U sob condições controladas de laboratório e em sistemas naturais**. 223f. 1996. Tese (Livre Docência) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro (SP), 1996.

BONOTTO, D. M. *et al.* Dissolved ^{210}Po and ^{210}Pb in Guarani aquifer groundwater, Brazil. **Radiation Measurements**, Grã-Bretanha, v. 44, n. 3, p. 311–324, 2009.

BONOTTO, D. M.; KARMANN, I.; BASKARAN, M. M. Growth rates in modern speleothems from Santana Cave, Brazil, by the 210Pb-method. **Radiation Measurements**, Grã-Bretanha, v. 47, n. 2, p. 168–177, 2012.

BONOTTO, D. M.; VERGOTTI, M. 210Pb and compositional data of sediments from Rondonian lakes, Madeira River basin, Brazil. **Applied Radiation and Isotopes**, [s. l.], v. 99, p. 5–19, 2015.

BRASIL. Constituição (1988). **Constituição da República Federativa do Brasil**. Disponível em: < http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/constituicao/constituicao.htm>. Acesso em: 14 de dezembro de 2020.

BREISCH, R. L. Natural radiation in caves. **The Southwest Caver**, [s. l.], v. 7, p. 81–110, 1968.

BUHMANN, D.; DREYBRODT, W. The kinetics of calcite dissolution and precipitation in geologically relevant situations of karst areas. 2. Closed system. **Chemical Geology**, [s. l.], v. 53, n. 1–2, p. 109–124, 1985.

CAMPANHA, O. A. C.; BISTRICHI, C. A.; ALMEIDA, M. A. Considerações sobre a organização litoestratigráfica e evolução tectônica da Faixa de Dobramentos Apiaí. In: SIMPÓSIO SUL-BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 3., 1987, Curitiba (PR). **Anais...** Curitiba (PR): Sociedade Brasileira de Geologia, 1987, p. 725-742.

CAMARGO, K. C.; SPOLADORE, Â. Considerações geológicas e geomorfológicas sobre a distribuição de cavernas carbonáticas no Primeiro Planalto Paranaense. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ESPELEOLOGIA, 30., 2009, Montes Carlos (MG). **Anais...** Montes Carlos (MG): Sociedade Brasileira de Espeleologia, 2009. p. 11–17.

CAMPANHA, G. A. C.; BRITO NEVES, B. B. Frontal and oblique tectonics in the Brazilian shield. **Episodes**, [s. l.], v. 27, n. 4, p. 255–259, 2004.

CAMPANHA, G. A. C.; SADOWSKI, G. R. Tectonics of the southern portion of the Ribeira Belt (Apiai Domain). **Precambrian Research**, [s. l.], v. 98, p. 31–51, 1999.

CAMPOS, J. E. G.; DARDENNE, M. A. Estratigrafia E Sedimentação Da Bacia Sanfranciscana: Uma Revisão. **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo (SP), v. 27, n. 3, p. 269–282, 1997.

CASTRO, P. T. A.; DARDENNE, M. A. The sedimentology stratigraphy and tectonic context of the São Francisco Supergroup at the southwestern domain of the São Francisco Craton, Brazil. **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo (SP), v. 30, n. 3, p. 439–441, 2000.

CLIMATE-DATA.ORG. **Clima Pains (Brasil)**. c2021a. Disponível em: <<https://pt.climate-data.org/america-do-sul/brasil/minas-gerais/pains-176307/>>. Acesso em 01 de julho de 2021.

CLIMATE-DATA.ORG. **Clima Colombo (Brasil)**. c2021b. Disponível em: <<https://pt.climate-data.org/america-do-sul/brasil/parana/colombo-4201/>>. Acesso em 01 de julho de 2021.

CLIMATE-DATA.ORG. **Clima Rio Branco do Sul (Brasil)**. c2021c. Disponível em: <<https://pt.climate-data.org/america-do-sul/brasil/parana/rio-branco-do-sul-4490/>>. Acesso em 01 de julho de 2021.

CLIMATE-DATA.ORG. **Clima Iporanga (Brasil)**. c2021d. Disponível em: <<https://pt.climate-data.org/america-do-sul/brasil/sao-paulo/iporanga-313402/>>. Acesso em 30 de julho de 2021.

CLIMATE-DATA.ORG. **Climas San Saba (Estados Unidos da América)**. c2021e. Disponível em: <<https://pt.climate-data.org/america-do-norte/estados-unidos-da-america/texas/san-saba-127454/>>. Acesso em 12 de dezembro de 2021.

CNC – CADASTRO NACIONAL DE CAVERNAS NO BRASIL. **Ranking dos Municípios por número de cavernas**. c2021. Sociedade Brasileira de Espeleologia – SBE. Disponível em: <<http://cnc.cavernas.org.br/cnc/Stats.aspx>>. Acesso em: 18 de fevereiro de 2021.

COMEC – COORDENAÇÃO DA REGIÃO METROPOLINATA DE CURITIBA. **A Região Metropolitana de Curitiba**. Curitiba, c2021. Disponível em: <<http://www.comec.pr.gov.br/Pagina/Regiao-Metropolitana-de-Curitiba#>>. Acesso em: 28 junho de 2021.

CONDOMINES, M.; RIHS, S. First ^{226}Ra - ^{210}Pb dating of a young speleothem. **Earth and Planetary Science Letters**, [s. l.], v. 250, n. 1–2, p. 4–10, 2006.

CPRM – COMPANHIA DE PESQUISA E RECURSOS MINERAIS/SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL. **Piumhi – SF.23-V-B-II, escala 1:100.000: nota explicativa**. Minas Gerais: UFRJ/CPRM, 2008.

DARDENNE, M. A. Síntese sobre a estratigrafia do Grupo Bambuí no Brasil Central. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 30. 1978, Recife (PE). **Anais...** Recife (PE): Sociedade Brasileira de Geologia, 1978. p. 597 – 610.

DARDENNE, M. A.; SCHOBENHAUS, C. The Metallogenesis of the South American Platform. In: CORDANI, U. G.; MILANI, E. G.; THOMAZ-FILHO, A.; CAMPOS, D. A. (Ed.). **Tectonic evolution of South America**, p. 800-809, 2000.

DESMARCHELIER, J. M.; HELLSTROM, J. C.; MCCULLOCH, M. T. Rapid trace element analysis of speleothems by ELA-ICP-MS. **Chemical Geology**, [s. l.], v. 231, n. 1–2, p. 102–117, 2006.

DIAS, J. B.; SANTOS, L. J. C. Aspectos geomorfológicos e o diagnóstico sócio-ambiental do meio rural da Região Metropolitana de Curitiba (RMC). In: SIMPÓSIO NACIONAL DE GEOMORFOLOGIA, 5., 2004, Santa Maria (RS). **Anais...** Santa Maria (RS): UFSM, 2004. p. 17.

DIAS, M. S.; TEIXEIRA, P. S. D. Proposta preliminar de termo de referência para a elaboração de relatório de avaliação do patrimônio espeleológico na região cárstica de Arcos, Pains, Doréópolis, Córrego Fundo e Iguatama - MG. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ESPELEOLOGIA, 27., 2003, Januária (MG). **Anais...** Januária (MG): Sociedade Brasileira de Espeleologia, 2003. p. 40–44.

DIAS, M. V. F. **Panorama da indústria mineral paranaense - Extrativa e de transformação, de 2003 a 2007**. Curitiba (PR): MINEROPAR - Serviço Geológico do Paraná, 2013.

DOMINGUEZ, J. M. L. As coberturas do Cráton do São Francisco: uma abordagem do ponto de vista da análise de bacias. In: DOMINGUEZ, J. M. L.; MISI, A. (Ed.). **O Cráton do São Francisco**. Salvador (BA), SBG. p. 137-159, 1993.

DREYBRODT, W. *et al.* The kinetics of the reaction $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ as one of the rate limiting steps for the dissolution of calcite in the system $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCO}_3$. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [s. l.], v. 60, n. 18, p. 3375–3381, 1996.

FAIRCHILD, I. J. *et al.* Speleothems. In: NASH, D.J.; MCLAREN, S.J (org.). **Geochemical Sediments and Landscapes**. Wiley (NY), Estados Unidos: Blackwell Publishing, 2006. p. 1–21. Disponível em: <https://doi.org/https://core.ac.uk/download/pdf/19374.pdf>. Acesso em: 20 jun. 2021.

FAIRCHILD, I. J.; TREBLE, P. C. Trace elements in speleothems as recorders of environmental change. **Quaternary Science Reviews**, [s.l.], v. 28, n. 5–6, p. 449–468, 2009.

FALEIROS, F. M.; MORAIS, S. M.; COSTA, V. S. **Geologia e recursos minerais da folha Apiaí SG.22-X-B-V: Estados de São Paulo e Paraná, Escala 1:100.000**. São Paulo (SP): CPRM - Serviço Geológico do Brasil, 2012.

FAURE, G. **Principles and Applications of Inorganic Geochemistry**. 1 ed. Nova Iorque: MacMillan Publishing Company, 1991.

FERNEX, F. *et al.* Sedimentation rates in Lake Chapala (Western Mexico): Possible active tectonic control. **Chemical Geology**, [s. l.], v. 177, n. 3–4, p. 213–228, 2001.

FIGOLS, A. P.; BONOTTO, D. M. Applicability of the ^{210}Pb dating method to quartz sandstone stalactites. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapeste, Hungria, v. 331, p. 89–98, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10967-021-08086-z>. Acesso em: 15 fev. 2022.

FIORI, A. P. Tectônica e estratigrafia do Grupo Açungui - PR. **Boletim IG-USP: Série Científica**, São Paulo (SP), v. 23, p. 55–74, 1992.

FOHLMEISTER, J. *et al.* Main controls on the stable carbon isotope composition of speleothems. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [s.l.], v. 279, p. 67–87, 2020.

FORD, D. C.; WILLIAMS, P. **Karst Hydrology and geomorphology**. 1 ed. Nova Zelândia: John Wiley & sons Ltda., 2007. p.562.

FLYNN, W. W. The determination of low levels of polonium-210 in environmental materials. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, Holanda, v. 43, p. 221–227, 1968.

FREITAS, P. M. C. **Estudo de intercomunicação hidráulica superficial-subterrânea no carste da área periurbana de Pains/MG, utilizando-se trançador rodamina WT**. 85 f. 2009. Dissertação (Mestrado em Geologia) - Instituto de Geociências, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte (MG), 2009.

FRITZSONS, E. *et al.* A influência das atividades mineradoras na alteração do pH e da alcalinidade em águas fluviais: o exemplo do rio Capivari, região do carste paranaense. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [s. l.], v. 14, n. 3, p. 381–390, 2009.

GABELMAN, J. W. **Migration of Uranium and Thorium: Exploration Significance**. 2. ed. Tulsa (OK), Estados Unidos: American Association of Petroleum, 1977.

GALETTI, D.; MIZRAHI, S. S. As linhas fronteiriças dos constituintes da matéria. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Paulo (SP), v. 41, n. 1, p. 1–11, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/1806-9126-RBEF-2018-0160>. Acesso em: 2 jul. 2021.

GARCIA-ORELLANA, J. *et al.* Atmospheric fluxes of ²¹⁰Pb to the western Mediterranean Sea and the Saharan dust influence. **Journal of Geophysical Research Atmospheres**, [s. l.], v. 111, n. 15, p. 1–9, 2006.

GOLDBERG, E. D. Geochronology with ²¹⁰Pb. In: **RADIOACTIVE DATING**, 1963, Vienna. **Proceedings of a Symposium**. Vienna: IAEA (International Atomic Energy Agency), 1963. p. 121–131.

GOLDSCHMIDT, V. M. **Geochemistry**. 2nd Edition. Oxford: Claredon Press, 1954.

GUIMARÃES, D. P. **Caracterização tectono-metamórfica dos paragneisses da região do Campestre, Cerro Azul - PR**. 58 f. 2016. Trabalho de Conclusão de Curso (Geologia) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba (PR), 2016.

HAJNA, N. Z. Chemical Weathering of Limestones and Dolomites in A Cave Environment. **Speleogenesis and Evolution of Karst Aquifers**, [s. l.], v. 3, p. 1–6, 2003.

HAKL, J.; HUNYADI, I.; CSIGE, I. Caves - International Experiences on Radon. **Radiation Measurements**, Grã-Bretanha, v. 28, n. 1–6, p. 675–684, 1997.

HARARA, O. M. M. **Mapeamento e investigação petrológica e geocronológica dos litotipos da região do Alto Rio Negro (PR-SC): um exemplo de sucessivas e distintas atividades magmáticas durante o Neoproterozóico III**. 206 f. 2001. Tese (Doutorado em Geologia) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo (SP), 2001.

HASUI, Y. A grande colisão pré-cambriana do sudeste brasileiro e a estruturação regional. **Geociências**, [s. l.], v. 29, n. 2, p. 141–169, 2010.

HEILBRON, M. *et al.* Província Mantiqueira. In: BARTORELLI, A.; CARNEIRO, C. D. R.; BRITO-NEVES, B. B. (Orgs.). **Geologia do Continente Sul Americano: Evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida**. Becca, p. 203–235. 2004.

HILL, C.; FORTI, P. **Cave Minerals of the World**. Huntsville: National Speleological Society, 1997.

HINDI, E. C. *et al.* Características hidrogeológicas do Aquífero Cárstico em Colombo (PR) e impactos ambientais resultantes da sua exploração. **Águas Subterrâneas**, [s. l.], n. 1, p. 1–18, 2002. Disponível em: <https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/view/22841>. Acesso em: 4 jul. 2021.

IAEA – International Atomic Energy Agency. **Radioisotopes**. c2021. Disponível em: <https://www.iaea.org/topics/nuclear-science/isotopes/radioisotopes>. Acesso em: 22 de junho de 2021.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **IBGE – Cidades**. Brasília, 2010. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/cidades-e-estados/mg/pains.html>. Acesso em: 20 abril de 2021.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **IBGE – Cidades: Panorama**. Brasília, 2018a. Disponível em: <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/mg/pains/panorama>. Acesso em: 20 abril de 2021.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **IBGE – Cidades: Panorama**. Brasília, 2018b. Disponível em: <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/pr/colombo/panorama>. Acesso em: 28 junho de 2021.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **IBGE – Cidades: Panorama**. Brasília, 2018c. Disponível em: <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/pr/rio-branco-do-sul/panorama>. Acesso em: 28 junho de 2021.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Malha municipal**. Rio de Janeiro, RJ: IBGE, 2020. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/geociencias/organizacao-do-territorio/estrutura-territorial/15774-malhas.html?=&t=downloads>. Acesso em 14 de abril de 2021.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Mapa de Clima do Brasil**. Rio de Janeiro, RJ: IBGE, 2002. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/geociencias/informacoes-ambientais/climatologia/15817-clima.html?=&t=downloads>. Acesso em 18 de fevereiro de 2021. Escala 1:5.000.000.

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Mapas de biomas do Brasil**. Belo Horizonte, MG: IBGE, 2004. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/geociencias/cartas-e-mapas/informacoes-ambientais/15842-biomas.html?=&t=downloads>. Acesso em: 05 maio de 2021. Escala 1:5.000.000.

ICZ, Instituto de Metais Não Ferrosos. **O chumbo e a indústria**. 2011. Disponível em: <http://www.icz.org.br/chumbo-industria.php>. Acesso em 30 de maio de 2021.

INMET – Instituto Nacional de Meteorologia. **Mapa das estações meteorológicas**. c2021. Ministério da Agricultura, Brasília. Disponível em: <https://mapas.inmet.gov.br/>. Acesso em: 05 maio de 2021.

IUPAC - INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. **Compendium of Chemical Terminology**. 2. ed. Zürich: Wiley, 1997.

IVANOVICH, M.; HARMON, R. S. **Uranium Series Disequilibrium: Applications to Environmental Problems**. 1st ed. Oxford: Clarendon Press, 1982.

JIA, G. Simultaneous determination of ²¹⁰Po and ²¹⁰Pb in solid samples: A new method for ²¹⁰Pb determination. **Applied Radiation and Isotopes**, [s. l.], v. 137, p. 12–17, 2018.

JO, K. *et al.* Holocene and Eemian climatic optima in the Korean Peninsula based on textural and carbon isotopic records from the stalagmite of the Daeya Cave, South Korea. **Quaternary Science Reviews**, [s. l.], v. 30, n. 9–10, p. 1218–1231, 2011.

JO, K. *et al.* Rainfall and hydrological controls on speleothem geochemistry during climatic events (droughts and typhoons): An example from Seopdong Cave, Republic of Korea. **Earth and Planetary Science Letters**, [s. l.], v. 295, n. 3–4, p. 441–450, 2010.

KARMANN, I. **Carste e Cavernas no Brasil: Distribuição, dinâmica atual e registros sedimentares, breve histórico e análise crítica das pesquisas realizadas no âmbito do IGc USP**. 253 f. 2016. Tese (Livre-Docência) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo (SP), 2016.

KARMANN, I. Ciclo da água, água subterrânea e sua ação geológica. In: TEIXEIRA, W. *et al.* **Decifrando a Terra**. 2ª Edição. São Paulo: Companhia Editora Nacional, 2009. p. 113-138.

KARMANN, I.; FERRARI, J.A. Carste e Cavernas do Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira (PETAR), SP: Sistemas de cavernas com paisagens subterrâneas únicas. In: SCHOBENHAUS, C. *et al.* (org.). **Sítios Geológicos e Paleontológicos do Brasil**. 1. ed. Brasília (DF): CPRM - Serviço Geológico do Brasil, 2002. p. 401–413.

KARMANN, I.; SÁNCHEZ, L. E. Distribuição das rochas carbonáticas e províncias espeleológicas do Brasil. **Espeleo-Tema**, [s. l.], n. 13, p. 105–167, 1979.

KARRAKER, D. G.; GHIORSO, A.; TEMPLETON, D. H. Alpha-decay energies of polonium isotopes. **Physical Review**, [s. l.], v. 83, n. 2, p. 390–393, 1951.

KELLER, C. Natural occurrence of lanthanides, actinides, and superheavy elements. **Chemiker Zeitung**, Karlsruhe (Alemanha), v. 97, n. 10, p. 522–530, 1973.

KRESSLN, I. K. Electrodeposition of Plutonium and Americium for High Resolution α Spectrometry. **Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 49, n. 6, p. 842–846, 1977.

KU, T. L. The Uranium-Series Methods of Age Determination. **Annual Review of Earth and Planetary Sciences**, [s. l.], v. 4, n. 1, p. 347–379, 1976. Disponível em: <https://doi.org/10.1146/annurev.ea.04.050176.002023>. Acesso em: 21 jun. 2021.

LACHNIET, M. S. Climatic and environmental controls on speleothem oxygen-isotope values. **Quaternary Science Reviews**, [s. l.], v. 28, n. 5–6, p. 412–432, 2009.

LETTERMAN, R. D. **Calcium carbonate dissolution rate in limestone contactors**. Cincinnati (Ohio): US Environmental Protection Agency, Risk Reduction Engineering Laboratory, 1995.

LIMA, J. L. N. **Hidroquímica pluvial e fluvial na bacia do rio Corumbataí (SP) e relações com o uso do Pb-210 como geocronômetro**. 260f. 2000. Tese (Doutorado em Geociências e Meio Ambiente) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2000.

LOBO, H. A. S. **Estudo da dinâmica atmosférica subterrânea na determinação da capacidade de carga turística na caverna de Santana (PETAR, Iporanga – SP)**. 392 f. 2011. Tese (Doutorado em Geociências e Meio Ambiente) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro (SP), 2011.

LUCON, T. N. **Comportamento hidrogeoquímico da região cástica do Alto São Francisco (MG)**. 165 f. 2018. Tese (Doutorado em Evolução Crustal e Recursos Naturais) - Departamento de Geologia, Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto (MG), 2018.

MAACK, R. **Geografia Física do Estado do Paraná**. Curitiba: Imprensa Oficial, 3ª edição, p 438. 2002.

MAACK, R. **Mapa fitogeográfico do Estado do Paraná**. Escala 1:750.000. Curitiba: Instituto Biológico de Pesquisa e Tecnologia, Instituto Nacional do Pinho, 1950

MARTINEZ, M. I.; WHITE, W. B. A laboratory investigation of the relative dissolution rates of the Lirio Limestone and the Isla De Mona Dolomite and implications for cave and karst development on Isla De Mona. **Journal of Cave and Karst Studies**, [s. l.], v. 61, n. 1, p. 7–12, 1999.

MARTINHAGO, A. **Conflitos entre Unidades de Conservação e Atividades Minerárias: O Caso do Parque Municipal da Gruta do Bacaetava – Colombo/PR**. 97 f. 2015. Monografia de Especialização em Análise Ambiental - Universidade Federal do Paraná, Curitiba (PR), 2015.

MARTINS-NETO, M. A; ALKMIN, F. F. Estratigrafia e evolução tectônica das bacias neoproterozóicas do pelocontinente São Francisco e suas margens: registro da quebra de Rodínia e colagem de Gondwana. In: PINTO, C. P.; MARTINS-NETO, M. A. (Ed.). **Bacia do São Francisco: Geologia e Recursos Naturais**. Belo Horizonte (MG): SBG-MG, p. 31-54. 2001.

MARTINS-NETO, M. A.; PEDROSA-SOARES, A. C.; LIMA, S. A.A. Tectono-sedimentary evolution of sedimentary basins from Late Paleoproterozoic to Late Neoproterozoic in the São Francisco craton and Araçuaí fold belt, Eastern Brazil. **Sedimentary Geology**, [s. l.], v. 141–142, p. 343–370, 2001.

MCDERMOTT, F. Palaeo-climate reconstruction from stable isotope variations in speleothems: a review. **Quaternary Science Reviews**, [s.l.], v. 23, n. 7–8, p. 901–918, 2004.

MELLOR, J. W. **Química inorgânica moderna**. 3. ed. Rio de Janeiro: Globo, 1958.

MENEGASSE, L. N.; GONÇALVES, J. M.; FANTINEL, L. M. Disponibilidade hídrica na província cárstica de Arcos-Pains-Doresópolis, Alto do São Francisco, Minas Gerais, Brasil. **Rev. Águas Subterrâneas**, São Paulo (SP), v. 1, n. 16, p. 1–19, 2002. Disponível em:

<https://doi.org/10.14295/ras.v16i1.1297>. Acesso em: 20 nov. 2020.

MEYER, B. O. **Petrologia e geocronologia das fácies carbonáticas da Formação Sete Lagoas em Pains (MG)**. 194 f. 2018. Dissertação (Mestrado em Ciências Naturais) - Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto (MG), 2018.

MEYER, S. L. **Data analysis for scientists and engineers**. New York and London: WILEY, J. 1975. 513 p.

MILANI, E J; RAMOS, V A. Paleozoic orogenies in southwestern Gondwana and the subsidence cycles of the Paraná Basin. **Revista Brasileira de Geociências**, [s. l.], v. 28, n. 4, p. 473–484, 1998.

MINEROPAR. **Atlas comentado da geologia e dos recursos minerais do estado do Paraná**. Curitiba (PR): Minerais do Paraná, Universidade Federal do Paraná, 2001.

MINEROPAR. **Atlas Geomorfológico do Estado do Paraná**. Curitiba (PR): Minerais do Paraná, Universidade Federal do Paraná, 2006.

MOORE, W. S.; KRISHNASWAMI, S. Coral growth rates using ^{228}Ra and ^{210}Pb . **Earth and Planetary Science Letters**, [s. l.], v. 15, p. 187–190, 1972.

MYERS, N. *et al.* Biodiversity hotspots for conservation priorities. **Nature**, Londres, Reino Unido, v. 403, p. 853–858, 2000.

NASH, J. T.; GRANGER, H. C.; ADAMS, S. S. Geology and concepts of genesis of important types of uranium deposits. In: SOCIETY OF ECONOMIC GEOLOGISTS (org.). **Economic Geology, Seventy-fifth Anniversary Volume (1905-1980)**. 2nd. ed. Estados Unidos: GeoScienceWorld, 1981. p. 63–116.

NAVAS, A. *et al.* Spatial distribution of natural and artificial radionuclides at the catchment scale (South Central Pyrenees). **Radiation Measurements**, Grã-Bretanha, v. 46, n. 2, p. 261–269, 2011.

NCRP – National Council on Radiation Protection and Measurements. **Exposure of the population in the United States and Canada from natural background radiation**. Report nº 94. Bethesda, Maryland, 1994.

NERY, J. R. C.; BONOTTO, D. M. ^{210}Pb and composition data of near-surface sediments and interstitial waters evidencing anthropogenic inputs in Amazon River mouth, Macapá, Brazil. **Journal of Environmental Radioactivity**, [s. l.], v. 102, n. 4, p. 348–362, 2011.

PAULSEN, D. E.; LI, H.; KU, T. Climate variability in central China over the last 1270 years revealed by high-resolution stalagmite records. **Quaternary Science Reviews**, [s. l.], v. 22, n. 5–7, p. 691–701, 2003.

PEIXOTO, C. M. *et al.* Distribuição das Concentrações de Atividade de ^{238}U e Th em Amostras de Solo do Estado de Minas Gerais. **Brazilian Journal of Radiation Sciences**, [s. l.], v. 02, p. 1–18, 2016.

PERRETTE, Y.; JAILLET, S. Spatial distribution of soda straws growth rates of the Coufin Cave (Vercors, France). **International Journal of Speleology**, Bologna, Itália, v. 39, n. 2, p. 61–70, 2010.

PERTLIK, F.; ROGER, J. J. N.; ADAMS, J. A.S. Uranium. In: WEDWPOHL, K. H. *et al.* **Handbook of Geochemistry**. 1 ed. Berlin: Springer Verlag, 1974.

PINTO, R. C.; PASSOS, E. Alterações Geomorfológicas Ocasionadas Pela Extração De Calcário No Município De Rio Branco Do Sul – Pr. **Geoiingá: Revista do Programa de Pós-Graduação em Geografia**, [s. l.], v. 3, n. 2, p. 3–20, 2011.

PIRES, F. A. Faciologia e análise paleoambiental da Sequência Depositional Furnas-Lajeado (Gr. Açungui), de idade proterozoica. **Revista Brasileira de Geociências**, [s. l.], v. 21, n. 4, p. 355–362, 1991.

PIZARRO, A. P.; FRIGO, F. J. G.; CAMPELLO, M. S. Updating the caves distribution of Arcos-Pains-Doresópolis. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ESPELEOLOGIA, 23., 1998, Belo Horizonte (MG). **Anais...** Belo Horizonte (MG): Sociedade Brasileira de Espeleologia, 1998. p. 1–4.

RADAM BRASIL. **Levantamento de recursos naturais**. Vol. 32. Rio de Janeiro: MME/SG. Folhas Sf 23/24 - Rio de Janeiro/Vitória. 1983. p. 775.

RIBEIRO, F. B.; ROQUE, A. Vertical distributions of uranium, thorium and potassium and of volumetric heat production rates in the sediments of Francisco Basin, Central Brazil. **Applied Radiation and Isotopes**, [s. l.], v. 55, p. 393–405, 2001.

RODRIGUES, B. D. **Identificação E Mapeamento Das Matas Secas Associadas Ao Carste Carbonático De Santo Hipólito E Monjolos, Minas Gerais**. 110 f. 2011. Dissertação (Mestrado em Geografia) - Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais, Belo Horizonte (MG), 2011.

ROGERS, J.J.W.; ADAMS, J.A.S. Uranium. In: WEDWPOHL, K. H. *et al.* **Handbook of Geochemistry**, vol. 4. 1 ed. New York: Springer-Verlag, 1969.

SABARIS, T. P. P.; BONOTTO, D. M. Sedimentation rates in Atibaia River basin, São Paulo State, Brazil, using ²¹⁰Pb as geochronometer. **Applied Radiation and Isotopes**, [s. l.], v. 69, n. 1, p. 275–288, 2011.

SALAMUNI, E. *et al.* Tectonics and sedimentation in the Curitiba Basin, south of Brazil. **Journal of South American Earth Sciences**, [s. l.], v. 15, n. 8, p. 901–910, 2003.

SANTOS, A. J. G. *et al.* Partitioning of radionuclides and trace elements in phosphogypsum and its source materials based on sequential extraction methods. **Journal of Environmental Radioactivity**, [s. l.], v. 87, n. 1, p. 52–61, 2006.

SANTSCHI, P. H. *et al.* Historical contamination of PAHs, PCBs, DDTs, and heavy metals in Mississippi River Delta, Galveston Bay and Tampa Bay sediment cores. **Marine Environmental Research**, [s. l.], v. 52, n. 1, p. 51–79, 2001.

SASTRE, J. *et al.* Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples: Microwave-assisted total digestion versus aqua regia and nitric acid extraction. **Analytica Chimica Acta**, [s. l.], v. 462, n. 1, p. 59–72, 2002.

SATO, K. *et al.* The Atuba Complex, Southern South American platform: Archean components and paleoproterozoic to neoproterozoic tectonothermal events. **Gondwana Research**, [s. l.], v. 6, n. 2, p. 251–263, 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1342-937X\(05\)70974-6](https://doi.org/10.1016/S1342-937X(05)70974-6)

SATO, K. *et al.* In situ isotopic analyses of U and Pb in zircon by remotely operated SHRIMP II, and Hf by LA-ICP-MS: an example of dating and genetic evolution of zircon by $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ from the Ita Quarry in the Atuba Complex, SE, Brazil. **Geologia USP: Serie Cientifica**, São Paulo (SP), v. 9, p. 61-69, 2009.

SEMA – SECRETARIA DE ESTADO DO MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS. **Bacias hidrográficas do Paraná: Série histórica**. 2ª edição. Curitiba: SEMA, 2013. Disponível em: https://www.paranagua.pr.gov.br/imgbank2/file/meio_ambiente/material-didatico/Revista_Bacias_Hidrograficas_2015.pdf. Acesso em: 01 de julho de 2021.

SESSEGOLO, G. C.; THEULEN, V. Manejo do Parque Municipal da Gruta do Bacaetava , Colombo – PR/Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ESPELEOLOGIA, 26., 2001, Brasília (DF). **Anais...** Brasília (DF): Sociedade Brasileira de Espeleologia, 2001. p. 699–703.

SIGA JÚNIOR, O.; BASEI, M. A. S.; MACHIAVELLI, A. Evolução geotectônica da porção NE de Santa Catarina e SE do Paraná, com base em interpretações geocronológicas. **Revista Brasileira de Geociências**, [s. l.], v. 23, n. 3, p. 215–223, 1993.

SILVA, A. J. C. L. P. **O Supergrupo Espinhaço na Chapada Diamantina Centro-Oriental, Bahia: sedimentologia, estratigrafia e tectônica**. 186 f. 1994. Tese (Doutorado em Geologia) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo (SP), 1994.

SILVA, C. M. *et al.* Pb-210 in rock and soils of the semi-arid agreste region of pernambuco, Brazil. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, [s. l.], v. 82, n. 6, p. 647–649, 2009.

SILVA DA ROCHA, L. F.; GENTHNER, C.; RABELO, L. Mapeamento Topográfico e Geoespeleológico da Gruta do Bacaetava , Colombo-PR/Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ESPELEOLOGIA, 26., 2001, Brasília (DF). **Anais...** Brasília (DF): Sociedade Brasileira de Espeleologia, 2001. p. 269–273.

SINGH, S. K.; DALAI, T. K.; KRISHNASWAMI, S. ^{238}U series isotopes and ^{232}Th in carbonates and black shales from the Lesser Himalaya: Implications to dissolved uranium abundances in Ganga-Indus source waters. **Journal of Environmental Radioactivity**, [s. l.], v. 67, n. 1, p. 69–90, 2003.

SMITHSON, P. A. Inter-relationships between cave and outside air temperatures. **Theoretical and Applied Climatology**, [s. l.], v. 44, n. 1, p. 65–73, 1991.

SORES, P. C. Sequências tectono-sedimentares e tectônica deformacional no centro oeste do escudo paranaense. In: SIMPÓSIO SUL BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 3., Curitiba. **Anais...** Curitiba, Sociedade Brasileira de Geologia. v. 2, p. 743-772, 1987.

SWARZENSKI, P. W. ^{210}Pb Dating. In: RINK, W. J.; THOMPSON, J. W. (org.). **Encyclopedia of Scientific Dating Methods**. 1st. ed. [S. l.]: Springer, Dordrecht, 2014. p. 1–11.

TANAHARA, A. *et al.* Application of excess ^{210}Pb dating method to stalactites. **Geochemical Journal**, Japão, v. 32, n. 3, p. 183–187, 1998.

TANG, W. *et al.* Variations and influence factors of ^{210}Pb -specific radioactivity in modern calcite depositions in a subtropical cave, South China. **Applied Geochemistry**, [s. l.], v. 113, n. 50, p. 104468, 2020.

TAUHATA, L. *et al.* **Radioproteção e dosimetria: Fundamentos**. 9. ed. Rio de Janeiro (RJ): Instituto de Radioproteção e Dosimetria, 2013.

TIMO, M. B. *et al.* Gruta do Baú: beleza e diversidade de espeleotemas na região de Córrego Fundo, Minas Gerais - Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ESPELEOLOGIA, 30., 2009, Montes Carlos (MG). **Anais...** Montes Carlos (MG): Sociedade Brasileira de Espeleologia, 2009. p. 251–257.

TIMO, M. B. **Identificação, caracterização e zoneamento do patrimônio geomorfológico da região cárstica Arcos-Pains, Minas Gerais**. 418 f. 2019. Tese (Doutorado em Geografia) - Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais, Belo Horizonte (MG), 2019.

TIMO, M. B. **Mapeamento Geomorfológico da Região Cárstica do Córrego do Cavalo , Piumhi (MG)**. 134 f. 2014. Dissertação (Mestrado em Geografia) - Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais, Belo Horizonte (MG), 2014.

TIPLER, P. A.; LLEWELLYN, R. A. **Física Moderna**. 6. ed. Rio de Janeiro (RJ): LTC, 2014.
TREBLE, P. C.; CHAPPELL, J.; SHELLEY, J. M.G. Complex speleothem growth processes revealed by trace element mapping and scanning electron microscopy of annual layers. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [s. l.], v. 69, n. 20, p. 4855–4863, 2005.

UHLEIN, A. *et al.* a Glaciação Sturtiana (~750 Ma), a Estrutura Do Rifte Macaúbas-Santo Onofre E a Estratigrafia Do Grupo Macaúbas, Faixa Araçuaí. **Geonomos**, [s. l.], v. 15, n. 1, p. 45–60, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.18285/geonomos.v15i1.106>. Acesso em: 20 jun. 2021.

UHLEIN, A.; TROMPETTE, R. R.; ALVARENGA, C. J. S. Neoproterozoic glacial and gravitational sedimentation on a continental rifted margin: The Jequitai-Macabubas sequence (Minas Gerais, Brazil). **Journal of South American Earth Sciences**, [s. l.], v. 12, n. 5, p. 435–451, 1999.

UHLEIN, A.; CHAVES, M. L. S. C. O Supergrupo Espinhaço Em Minas Gerais E Bahia: Correlações Estratigráficas, Conglomerados Diamantíferos E Evolução Geodinâmica. **Revista Brasileira de Geociências**, [s. l.], v. 31, n. 4, p. 433–444, 2001.

UHLEIN, G. J. *et al.* Early to late Ediacaran conglomeratic wedges from a complete foreland basin cycle in the southwest São Francisco Craton, Bambuí Group, Brazil. **Precambrian Research**, [s. l.], v. 299, p. 101–116, 2017.

USGS (United States Geological Survey). **Periodic Table – Lead**. 2004. Disponível em: <https://www.wr.cornell.edu/isoig/period/pb_iig.html>. Acesso em 10 de julho de 2021.

VAN SCHMUS, W. R. Natural radioactivity of the crust and mantle. In: **Global earth physics: A Handbook of Physical Constants**. Washington, DC: American Geophysical Union, 1995. p. 283-291.

VASCONCELLOS, E. M. G. **Petrologia e Geoquímica de Diques e “Plugs” Alcalinos da Região do Vale do Ribeira, Divisa dos Estados do Paraná e São Paulo**. 202 f. 1995. Tese (Doutorado em Geologia) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo (SP), 1995.

VILLA-ALFAGEME, M. *et al.* Rapid determination of ^{210}Pb and ^{210}Po in water and application to marine samples. **Talanta**, [s. l.], v. 160, p. 28–35, 2016.

WEBER, W. *et al.* A Formação Água Clara na Região de Araçuaia - SP: Registro U-Pb de Uma Bacia Mesoproterozóica. **Geologia USP - Serie Científica**, [s. l.], v. 4, n. 1, p. 101–110, 2004.

WENDT, K. A.; LI, X.; EDWARDS, R. L. Uranium–Thorium Dating of Speleothems. **Elements**, [s. l.], v. 17, n. 2, p. 87–92, 2021.

WILLIAMS, P.W. The role of the epikarst in karst and cave hydrogeology: A review. **International Journal of Speleology**, [s. l.], v. 37, n. 1, p. 1–10, 2008.

WOO, K. S. *et al.* A reconnaissance on the use of the speleothems in Korean limestone caves to retrospective study on the regional climate change for the recent and geologic past. **Geosciences Journal**, [s. l.], v. 9, n. 3, p. 243–247, 2005.

YANG, X. *et al.* Modern stalagmite oxygen isotopic composition and its implications of climatic change from a high-elevation cave in the eastern Qinghai-Tibet Plateau over the past 50 years. **Chinese Science Bulletin**, China, v. 52, n. 9, p. 1238–1247, 2007.

YOSHIZUMI, W. T. **Geoespeleologia da Gruta do Zé Brega, Pains/MG/Brasil**. 74 f. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Geologia) - Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto (MG), 2019.

ZABORSKA, A. *et al.* Intercomparison of alpha and gamma spectrometry techniques used in ^{210}Pb geochronology. **Journal of Environmental Radioactivity**, [s. l.], v. 93, n. 1, p. 38–50, 2007.

ZIELINSKI, R. A. *et al.* The chemical and isotopic record of rock-water interaction in the Sherman Granite, Wyoming and Colorado. **Contributions to Mineralogy and Petrology**, [s. l.], v. 78, n. 3, p. 209–219, 1981.

ANEXOS

ANEXO I – Autorização para atividades com finalidade científica Nº 77225-1



Ministério do Meio Ambiente - MMA
Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade - ICMBio
Sistema de Autorização e Informação em Biodiversidade - SISBIO

Autorização para atividades com finalidade científica

Número: 77225-1	Data da Emissão: 30/12/2020 09:54:02	Data da Revalidação*: 30/12/2021
De acordo com o art. 28 da IN 03/2014, esta autorização tem prazo de validade equivalente ao previsto no cronograma de atividades do projeto, mas deverá ser revalidada anualmente mediante a apresentação do relatório de atividades a ser enviado por meio do Sisbio no prazo de até 30 dias a contar da data do aniversário de sua emissão.		

Dados do titular

Nome: André Ponce Figols	CPF: 470.327.288-12
Título do Projeto: ESTUDO COMPARATIVO ENTRE AS TAXAS DE CRESCIMENTO RECENTE DE ESPELEOTEMAS CARBONÁTICOS DE CAVERNAS DOS MUNICÍPIOS DE PAINS (MG) E DA REGIÃO METROPOLITANA DE CURITIBA (PR), PELO MÉTODO GEOCRONOLÓGICO DO Pb-210	
Nome da Instituição: UNESP RIO CLARO	CNPJ: 48.031.918/0010-15

Cronograma de atividades

#	Descrição da atividade	Início (mês/ano)	Fim (mês/ano)
1	Primeira campanha de campo - Coleta de espeleotemas em Pains (MG)	01/2021	05/2021
2	Análises radioquímicas no laboratório - determinação das taxas de crescimento dos espeleotemas	03/2021	04/2022
3	Segunda Campanha de campo - Coleta de espeleotemas na Região Metropolitana de Curitiba (PR)	03/2021	07/2021

Observações e ressalvas

1	O pesquisador somente poderá realizar atividade de campo após o término do estado de emergência devido à COVID-19, assim declarado por ato da autoridade competente.
2	Em caso de pesquisa em UNIDADE DE CONSERVAÇÃO, o pesquisador titular desta autorização deverá contactar a administração da unidade a fim de CONFIRMAR AS DATAS das expedições, as condições para realização das coletas e de uso da infraestrutura da unidade.
3	O titular de autorização ou de licença permanente, assim como os membros de sua equipe, quando da violação da legislação vigente, ou quando da inadequação, omissão ou falsa descrição de informações relevantes que subsidiaram a expedição do ato, poderá, mediante decisão motivada, ter a autorização ou licença suspensa ou revogada pelo ICMBio, nos termos da legislação brasileira em vigor.
4	Este documento somente poderá ser utilizado para os fins previstos na Instrução Normativa ICMBio nº 03/2014 ou na Instrução Normativa ICMBio nº 10/2010, no que especifica esta Autorização, não podendo ser utilizado para fins comerciais, industriais ou esportivos. O material biológico coletado deverá ser utilizado para atividades científicas ou didáticas no âmbito do ensino superior.
5	As atividades de campo exercidas por pessoa natural ou jurídica estrangeira, em todo o território nacional, que impliquem o deslocamento de recursos humanos e materiais, tendo por objeto coletar dados, materiais, espécimes biológicos e minerais, peças integrantes da cultura nativa e cultura popular, presente e passada, obtidos por meio de recursos e técnicas que se destinem ao estudo, à difusão ou à pesquisa, estão sujeitas a autorização do Ministério de Ciência e Tecnologia.
6	O titular de licença ou autorização e os membros da sua equipe deverão optar por métodos de coleta e instrumentos de captura direcionados, sempre que possível, ao grupo taxonômico de interesse, evitando a morte ou dano significativo a outros grupos; e empregar esforço de coleta ou captura que não comprometa a viabilidade de populações do grupo taxonômico de interesse em condição in situ.
7	Esta autorização NÃO exige o pesquisador titular e os membros de sua equipe da necessidade de obter as anuências previstas em outros instrumentos legais, bem como do consentimento do responsável pela área, pública ou privada, onde será realizada a atividade, inclusive do órgão gestor de terra indígena (FUNAI), da unidade de conservação estadual, distrital ou municipal, ou do proprietário, arrendatário, posseiro ou morador de área dentro dos limites de unidade de conservação federal cujo processo de regularização fundiária encontra-se em curso.
8	Este documento não dispensa o cumprimento da legislação que dispõe sobre acesso a componente do patrimônio genético existente no território nacional, na plataforma continental e na zona econômica exclusiva, ou ao conhecimento tradicional associado ao patrimônio genético, para fins de pesquisa científica, bioprospecção e desenvolvimento tecnológico. Veja maiores informações em www.mma.gov.br/cgen .

Este documento foi expedido com base na Instrução Normativa nº 03/2014. Através do código de autenticação abaixo, qualquer cidadão poderá verificar a autenticidade ou regularidade deste documento, por meio da página do Sisbio/ICMBio na Internet (www.icmbio.gov.br/sisbio).

Código de autenticação: 0772250120201230

Página 1/3



Ministério do Meio Ambiente - MMA
Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade - ICMBio
Sistema de Autorização e Informação em Biodiversidade - SISBIO

Autorização para atividades com finalidade científica

Número: 77225-1	Data da Emissão: 30/12/2020 09:54:02	Data da Revalidação*: 30/12/2021
De acordo com o art. 28 da IN 03/2014, esta autorização tem prazo de validade equivalente ao previsto no cronograma de atividades do projeto, mas deverá ser revalidada anualmente mediante a apresentação do relatório de atividades a ser enviado por meio do Sisbio no prazo de até 30 dias a contar da data do aniversário de sua emissão.		

Dados do titular

Nome: André Ponce Figols	CPF: 470.327.288-12
Título do Projeto: ESTUDO COMPARATIVO ENTRE AS TAXAS DE CRESCIMENTO RECENTE DE ESPELEOTEMAS CARBONÁTICOS DE CAVERNAS DOS MUNICÍPIOS DE PAINS (MG) E DA REGIÃO METROPOLITANA DE CURITIBA (PR), PELO MÉTODO GEOCRONOLÓGICO DO Pb-210	
Nome da Instituição: UNESP RIO CLARO	CNPJ: 48.031.918/0010-15

Outras ressalvas

1	Importante destacar o princípio do menor impacto ao ambiente natural, zelando pela representatividade das amostras e a conservação estética e funcional do ambiente subterrâneo. Assim, está autorizado o uso de ferramentas manuais e de baixo impacto (martelo de mão, talhadeira, p.ex.) para a coleta de espeleotemas. É VEDADO O USO DE QUALQUER EQUIPAMENTO À COMBUSTÃO (MOTOSERRA OU TRADO) NO INTERIOR OU PRÓXIMO À ENTRADA DE CAVIDADE NATURAL SUBTERRÂNEA. No caso das atividades de prospecção e coleta no Parque Natural Municipal Gruta do Bacaetava, faz-se necessário contatar a gestão da referida unidade de conservação para análise de eventuais conflitos com o plano de manejo e/ou uso público da referida área.	CECAV Brasília-DF
---	---	-------------------

Locais onde as atividades de campo serão executadas

#	Descrição do local	Município-UF	Bioma	Caverna?	Tipo
1	Parque Natural Municipal Gruta do Bacaetava	Colombo-PR	Mata Atlântica	Sim	Dentro de UC Municipal
2	Campestre	Rio Branco do Sul-PR	Mata Atlântica	Sim	Fora de UC Federal
3	Fazenda Sertãozinho	Pains-MG	Cerrado	Sim	Fora de UC Federal
4	Fazenda do Brega	Pains-MG	Cerrado	Sim	Dentro de UC Estadual

Atividades

#	Atividade	Grupo de Atividade
1	Levantamento de dados abióticos em caverna	Dentro de Caverna

Destino do material biológico coletado

#	Nome local destino	Tipo destino
1	UNESP RIO CLARO	Laboratório

Este documento foi expedido com base na Instrução Normativa nº 03/2014. Através do código de autenticação abaixo, qualquer cidadão poderá verificar a autenticidade ou regularidade deste documento, por meio da página do Sisbio/ICMBio na Internet (www.icmbio.gov.br/sisbio).

Código de autenticação: 0772250120201230

Página 2/3



Ministério do Meio Ambiente - MMA

Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade - ICMBio

Sistema de Autorização e Informação em Biodiversidade - SISBIO

Autorização para atividades com finalidade científica

Número: 77225-1	Data da Emissão: 30/12/2020 09:54:02	Data da Revalidação*: 30/12/2021
De acordo com o art. 28 da IN 03/2014, esta autorização tem prazo de validade equivalente ao previsto no cronograma de atividades do projeto, mas deverá ser revalidada anualmente mediante a apresentação do relatório de atividades a ser enviado por meio do Sisbio no prazo de até 30 dias a contar da data do aniversário de sua emissão.		

Dados do titular

Nome: André Ponce Figols	CPF: 470.327.288-12
Título do Projeto: ESTUDO COMPARATIVO ENTRE AS TAXAS DE CRESCIMENTO RECENTE DE ESPELEOTEMAS CARBONÁTICOS DE CAVERNAS DOS MUNICÍPIOS DE PAINS (MG) E DA REGIÃO METROPOLITANA DE CURITIBA (PR), PELO MÉTODO GEOCRONOLÓGICO DO Pb-210	
Nome da Instituição: UNESP RIO CLARO	CNPJ: 48.031.918/0010-15

Registro de coleta imprevista de material biológico

De acordo com a Instrução Normativa nº03/2014, a coleta imprevista de material biológico ou de substrato não contemplado na autorização ou na licença permanente deverá ser anotada na mesma, em campo específico, por ocasião da coleta, devendo esta coleta imprevista ser comunicada por meio do relatório de atividades. O transporte do material biológico ou do substrato deverá ser acompanhado da autorização ou da licença permanente com a devida anotação. O material biológico coletado de forma imprevista, deverá ser destinado à instituição científica e, depositado, preferencialmente, em coleção biológica científica registrada no Cadastro Nacional de Coleções Biológicas (CCBIO).

[illegible]

* Identificar o espécime do nível taxonômico possível.

Este documento foi expedido com base na Instrução Normativa nº 03/2014. Através do código de autenticação abaixo, qualquer cidadão poderá verificar a autenticidade ou regularidade deste documento, por meio da página do Sisbio/ICMBio na Internet (www.icmbio.gov.br/sisbio).

Código de autenticação: 0772250120201230

Página 3/3