



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**POTENCIALIDADE DAS ASSINATURAS ISOTÓPICAS DE Pb
POR ESPECTROMETRIA DE MASSA ICP-MS E TIMS NO
ESTUDO DA PROVENIÊNCIA DOS AZULEJOS DAS
FACHADAS HISTÓRICAS DE BELÉM, PA**

Dissertação apresentada por:

ETIANA COSTA OLIVEIRA

Orientador: Prof. Dr. Jean Michel Lafon (UFPA)

**BELÉM
2010**

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação(CIP)
Biblioteca Geólogo Raimundo Montenegro Garcia de Montalvão

- O48p Oliveira, Etiana Costa
 Pontencialidade das análises isotópicas de Pb por espectrometria de massa ICP-MS e TIMS no estudo da proveniência dos azulejos das fachadas históricas de Belém, PA/ Etiana Costa Oliveira; Orientador: Jean Michel Lafon – 2010
 110 f. : il.
- Dissertação (Mestrado em Geoquímica e Petrologia) – Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 2010.
1. Azulejos – Belém (PA). 2. Chumbo – Belém (PA). I. Universidade Federal do Pará. II. Lafon, Jean Michel, *orient.* III. Título.

CDD 20. ed.: 738.6098115



Universidade Federal do Pará
Instituto de Geociências
Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

**POTENCIALIDADE DAS ASSINATURAS ISOTÓPICAS
DE Pb POR ESPECTROMETRIA DE MASA ICP-MS E
TIMS NO ESTUDO DA PROVENIÊNCIA DOS AZULEJOS
DAS FACHADAS HISTÓRICAS DE BELÉM, PA**

DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR

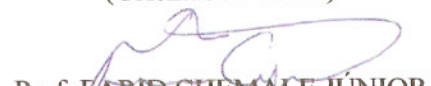
ETIANA COSTA OLIVEIRA

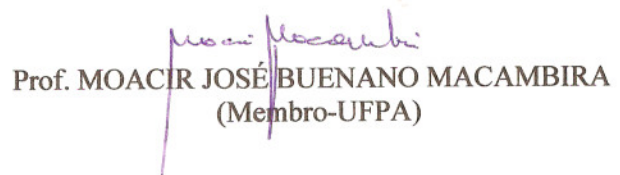
**Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de
GEOQUÍMICA E PETROLOGIA**

Data de Aprovação: 13 / 04 / 2010

Banca Examinadora:


Prof. JEAN MICHEL LAFON
(Orientador-UFPA)


Prof. FARID CHEMALE JÚNIOR
(Membro-UnB)


Prof. MOACIR JOSÉ BUENANO MACAMBIRA
(Membro-UFPA)

AGRADECIMENTOS

À DEUS

Ao Programa de Pós-Graduação de Geologia e Geoquímica do Instituto de Geociências da UFPa.

Ao CNPq por ter concedido a bolsa de mestrado.

Ao Grupo de Mineralogia e Geoquímica Aplicada, em especial à Dra. Thaís Sanjad por ter concedido as amostras para a realização deste trabalho, pela amizade e pela força, e ao professor Dr. Rômulo Angélica que também contribuiu com amostras para este trabalho.

Ao meu orientador professor Dr. Jean Michel Lafon, muito obrigada pela oportunidade de trabalhar ao seu lado, adquirindo conhecimentos, pela sua paciência, compreensão e além disso lhe expressar meu grande respeito e admiração pelo seu grande profissionalismo.

Ao técnico Natalino Valente, sempre presente me ajudando nos esclarecimentos químicos.

Ao Dr. Marco Antonio Galarza, pela ajuda nas análises isotópicas e ensinamentos na realização dos diagramas.

Ao Dr Farid Chemale Jr pela oportunidade de realizar análises no Laboratório de Geologia Isotópica da UFRGS.

Aos amigos que conquistei no Laboratório de Geologia Isotópica da UFRGS, em especial à Anelise e Dayvisson.

Aos amigos Mário, Ataíde, Rose Brabo do Laboratório de Geologia Isotópica – Pará-Iso da UFPa, que tornam um bom ambiente de trabalho.

Ao Dr José Augusto que cedeu espaço no Laboratório de Hidroquímica para a instalação do equipamento de água ultra pura.

Aos meus amigos de mestrado, em especial à Patrícia e Cristiane com quem convivi boa parte de meu trabalho, e outros que de alguma forma me ajudaram, como Cleida, Leila Hanna e outros.

E em especial, aos meus pais e irmãos, que acreditaram na minha capacidade e que não me deixaram desistir nos momentos mais difíceis, amo vocês.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	i
LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABELAS	vi
RESUMO	1
ABSTRACT	3
1. INTRODUÇÃO	5
2. OBJETIVOS	7
3. OS AZULEJOS NO BRASIL E NA CIDADE DE BELÉM	8
3.1 ESMALTES CERÂMICOS	9
4. O CHUMBO COMO TRAÇADOR ISOTÓPICO	10
5. DADOS ISOTÓPICOS DE JAZIDAS DE CHUMBO DA EUROPA OCIDENTAL	12
5.1 METODOLOGIA.....	13
5.2 ASSINATURA ISOTÓPICA DAS PRINCIPAIS JAZIDAS DE Pb DA EUROPA OCIDENTAL	14
5.2.1 Depósitos Portugueses (Faixa Piritosa Ibérica – IPB).....	14
5.2.2 Depósitos Espanhóis	16
5.2.3 Depósitos Franceses.....	17
5.2.4 Depósitos Alemães	18
5.2.5 Depósitos Belgas.....	19
5.2.6 Depósitos Ingleses	20
5.2.7 Apresentação e discussão da composição isotópica de Pb dos depósitos da Europa Ocidental	23
5.3 ASSINATURA ISOTÓPICA DAS JAZIDAS DE CHUMBO DO BRASIL.....	27
5.3.1 Apresentação das assinaturas isotópicas dos depósitos brasileiros	28
5.3.2 Comparação das assinaturas isotópicas dos depósitos brasileiros com as dos depósitos da Europa Ocidental	30
6. MATERIAL E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	31
6.1 MATERIAL	31
6.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	36

6.2.1. Introdução	36
6.2.2. Processamento das amostras e extração do Pb	37
6.2.3 Análises Isotópicas	38
6.2.3.1 Espectrômetro de Massa por Termo-Ionização – TIMS	39
6.2.3.2 Espectrômetro de Massa com Plasma Acoplado – MC-ICP-MS	41
6.2.3.3 Fracionamento Isotópico	43
6.3 RESULTADOS ANALÍTICOS DOS TESTES DE PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	46
6.3.1. Análises de amostras em lascas ou pulverizadas por espectrometria de massa ICP-MS	46
6.3.2. Análises de amostras por espectrometria de massa TIMS e comparação por espectrometria de massa ICP-MS	47
7. RESULTADOS ANALÍTICOS PARA O Pb DO VIDRADO DOS AZULEJOS	59
7.1. ASSINATURA ISOTÓPICA DO Pb DE AMOSTRAS DE AZULEJOS PORTUGUESES	62
7.2. ASSINATURA ISOTÓPICA DO Pb DE AMOSTRAS DE AZULEJOS INGLESES	65
7.3. ASSINATURA ISOTÓPICA DO Pb DE AMOSTRAS DE AZULEJOS FRANCESES	66
7.4. ASSINATURA ISOTÓPICA DO Pb DE AMOSTRAS DE AZULEJOS ALEMÃES	67
7.5. ASSINATURA ISOTÓPICA DO Pb DE AMOSTRAS DE AZULEJOS DE ORIGEM DESCONHECIDA	69
7.6. ASSINATURA ISOTÓPICA DO Pb DE AMOSTRAS DE AZULEJOS BRASILEIROS	71
8. DISCUSSÃO E INTERPRETAÇÕES	73
9. CONCLUSÕES	80
10. ANEXOS	88

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Exemplo das marcações feitas pelas fábricas no tardo dos azulejos utilizados nas fachadas de Belém, da esquerda para direita, Longwy-France, A.A.Costa das Devesas, Boulenger Choisy.....	9
Figura 2 – Exemplos de vidrados de azulejos das fachadas históricas de Belém: (1) azulejo alemão, (2) azulejo português e (3) azulejo francês.	10
Figura 3 – Diagramas isotópicos em seqüência $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ para depósitos da Europa Ocidental.	22
Figura 4 – Diagrama isotópico em campos das razões $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ dos depósitos brasileiros	29
Figura 5 – Diagrama isotópicos em campos das razões $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ dos depósitos brasileiros	29
Figura 6 – Diagrama isotópico em campos das razões $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ dos depósitos brasileiros	30
Figura 7 – Diagrama isotópico em campos das razões $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ dos depósitos brasileiros e depósitos europeus.	31
Figura 8 – À esquerda a foto do equipamento onde se faz depósito das amostras; à direita o tambor já com os filamentos acondicionados pronto para entrar no espectrômetro de massa.	40
Figura 9 – Espectrômetro de massa FINNIGAN MAT 262 com multicoletores, utilizado no laboratório Pará-Iso da UFPa.	41
Figura 10 – O espectrômetro de massa com fonte plasma Neptune MC-ICP-MS do Laboratório de Geologia Isotópica da URGs.....	43
Figura 12 - Comparação de amostras analisadas nos espectrômetros de massa MC-ICP-MS e TIMS - etapa 1.....	49
Figura 13 – Microcolunas de separação química de Pb das amostras por cromatografia em resina de troca iônica.....	51
Figura 14 - Comparação das composições isotópicas de Pb das amostras P7 e P9 obtidas no espectrômetro de massa ICP-MS e no espectrômetro de massa por termoionização TIMS – etapa 2 (diluição reduzida) e TIMS – SQ (separação química do Pb).....	52
Figura 15 - Comparação das composições isotópicas com os erros analíticos de Pb das amostras P7, P9, P12 e PPP obtidas no espectrômetro de massa ICP-MS e no espectrômetro de massa por termoionização TIMS – etapa 2.....	55

Figura 16 – Diagramas isotópicos $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (A), $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (B) e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (C) com os campos do Pb dos depósitos da Europa Ocidental e com as composições isotópicas das amostras P7, P9, P12 e PPP determinadas nos dois espectrômetros de massa ICP-MS e TIMS.....	58
Figura 17 - Diagrama isotópico $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ dos depósitos europeus com amostras portuguesas analisadas no MC-ICP-MS e TIMS.....	64
Figura 18 A e B - Diagrama isotópico $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ dos depósitos europeus com amostras inglesas analisadas no MC-ICP-MS e TIMS.....	65
Figura 29 - Diagrama isotópico $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ dos depósitos europeus com amostras francesas analisadas no MC-ICP-MS e TIMS.....	67
Figura 20 - Diagrama isotópico $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ dos depósitos europeus com amostras alemãs analisadas no MC-ICP-MS e TIMS.....	68
Figura 21 - Diagrama isotópico $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ dos depósitos europeus com amostra alemã com altas razões analisada no MC-ICP-MS.	69
Figura 22 - Diagrama isotópico $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ dos depósitos europeus com amostras desconhecidas analisadas no TIMS.	70
Figura 23 - Diagrama isotópico $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ dos depósitos europeus com amostras desconhecidas analisadas no espectrômetro TIMS.	71
Figura 24 - Diagrama isotópico $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ dos depósitos brasileiros com amostras brasileiras analisadas, com o campo dos depósitos dos países da Europa Ocidental também mostrado no diagrama.	72
Figura 25 - Diagrama isotópico $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ dos depósitos europeus com as amostras portuguesas e fábricas.....	77
Figura 26 - Diagrama isotópico $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ dos depósitos brasileiros com as amostras de razões isotópicas altas e amostras brasileiras.....	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Informações sobre os azulejos históricos e atuais estudados	34
Tabela 2 – Resultados isotópicos do padrão NBS-981, obtidos no espectrômetro de massa ICP-MS Neptune (uma análise).....	45
Tabela 3 - Resultados isotópicos do padrão NBS-982, obtidos no espectrômetro de massa TIMS (4 análises distintas).....	45
Tabela 4 - Composição isotópica de Pb em amostras de azulejo em lasca e em pó, determinada com Neptune.....	46
Tabela 5 - Composição isotópica de Pb das amostras de vidro de azulejo P7 e P9, obtidos por espectrometria ICP-MS e por espectrometria TIMS (etapa 1: mesmo processamento das amostras que para as análises no ICP-MS; SQ: separação e purificação de Pb por cromatografia em resina de troca iônica).....	48
Tabela 6 - Composição isotópica de Pb das amostras de vidro de azulejo P ₇ , P ₉ , P ₁₂ e PPP, obtidos por espectrometria ICP-MS e por espectrometria TIMS.....	53
Tabela 7 - Dados isotópicos obtidos no espectrômetro de massa MC-ICP-MS das amostras de vidro dos azulejos históricos:.....	60
Tabela 8 - Dados isotópicos obtidos no espectrômetro de massa TIMS das amostras de vidro de azulejos históricos	61

RESUMO

Desde o século XVIII, fachadas de antigas edificações da cidade de Belém-PA e de outras cidades brasileiras como Salvador, Recife, Rio de Janeiro e São Luís foram revestidas com azulejos de origem principalmente portuguesa e de outros países da Europa Ocidental e hoje constituem um valioso patrimônio histórico. O objetivo principal desta dissertação consistiu em avaliar a potencialidade da aplicação dos isótopos de Pb para auxiliar na identificação da proveniência de azulejos das fachadas de prédios históricos de Belém, através da análise do vidro e sua comparação com as razões isotópicas das fontes em potencial do minério de Pb.

O estudo envolveu uma comparação dos resultados isotópicos, utilizando dois espectrômetros de massa distintos para a determinação da composição isotópica de Pb, um espectrômetro de massa por termo-ionização (TIMS) modelo MAT Finnigan 262 e um espectrômetro de massa com fonte plasma (ICP-MS) modelo Thermo-Finnigan Neptune. Foram analisadas 36 amostras de azulejos (23 portugueses, 5 ingleses, 4 franceses e 4 alemães). Em complemento, azulejos provenientes da Cidade de São Luís e de origem desconhecida (1 do século XVII, 4 do século XVIII e 1 do século XIX) foram também analisados. Alguns ensaios foram também realizados em 8 amostras recentes de azulejos fabricados no Brasil para testar a potencialidade do método na identificação de azulejos europeus originais e de réplicas nacionais.

Devido à natureza química e, sobretudo, aos elevados teores de Pb contidos no vidro, um protocolo analítico simples de extração do Pb por lixiviação com ácido fluorídrico foi adotado, sem necessidade de separação química e purificação do Pb por cromatografia de troca iônica. A determinação da composição isotópica de Pb por TIMS e por ICP-MS nas mesmas amostras de azulejo mostrou que, apesar dos resultados isotópicos apresentarem algumas diferenças, as mesmas não interferem na interpretação dos resultados. Entre os diversos diagramas isotópicos de Pb, o diagrama $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ foi apontado como sendo o mais adequado para a discussão das assinaturas isotópicas de Pb.

Quando comparados com os campos de assinatura isotópica dos principais depósitos da Europa Ocidental susceptíveis de terem fornecido o Pb do vidro, os resultados isotópicos indicam que não há relação direta entre país de fabricação do azulejo e país de produção do Pb. Praticamente todos os países da Europa Ocidental podem ter fornecido o Pb dos vidros, porém

a Espanha (Vale de Alcudia), a Inglaterra, País de Gales e, provavelmente, a França têm sido os principais fornecedores. O chumbo produzido nos depósitos do Portugal e os depósitos espanhóis da região de Cartagena não foram utilizados na fabricação dos azulejos históricos estudados.

As similaridades de idade e o contexto geológico de formação dos depósitos de Pb da Europa Ocidental traduzem-se por uma sobreposição dos domínios de composições isotópicas de Pb de diversos países o que constitui uma limitação para a distinção da proveniência do Pb, sobretudo no caso da Inglaterra, França Alemanha e Bélgica. Outros fatores que restringem a utilização das assinaturas isotópicas de Pb como indicadores de procedência dos azulejos são a sobreposição de composições isotópicas de Pb de azulejos fabricados em países distintos, as evidências de mistura de Pb proveniente de diversos depósitos na fabricação dos azulejos e a escassez de informações históricas sobre mineração e comércio do Pb na Europa Ocidental. Apesar dessas restrições, esse estudo permitiu evidenciar uma assinatura isotópica homogênea e específica para os azulejos de fabricação mais antiga (anterior ao século XIX). Permitiu também evidenciar a utilização de Pb importado de outros continentes na fabricação de azulejos do Portugal, Inglaterra e Alemanha no final do século XIX e início do século XX, compatível com o declínio da produção de Pb na Europa Ocidental a partir da segunda metade do século XIX. No caso dos azulejos portugueses foi evidenciada certa homogeneidade de assinatura isotópica em função do fabricante assim como uma diferença dessa assinatura isotópica entre os diversos fabricantes. Dessa forma um refinamento do estudo com um acervo maior de amostra poderia tornar a utilização da assinatura isotópica do Pb uma ferramenta proveitosa para auxiliar na identificação da idade e do fabricante de azulejos utilizados em fachadas históricas de cidades brasileiras.

Finalmente, o estudo mostrou que o Pb utilizado para a fabricação de azulejos brasileiros modernos e de réplicas de azulejos das fachadas históricas da cidade de São Luis é proveniente de uma mistura de Pb de depósitos de Estado da Bahia (Boquira e Nova Redenção). A sobreposição da assinatura isotópica de algumas amostras de azulejos brasileiros modernos com o campo dos depósitos de Pb da Europa Ocidental e com alguns azulejos históricos de fabricação européia limita a potencialidade das composições isotópicas do Pb como critérios de distinção entre azulejos modernos e históricos.

ABSTRACT

Since the eighteenth century, frontages of old buildings from the city of Belem and others Brazilian cities like Salvador, Recife, Rio de Janeiro and São Luis, have been covered with tiles imported principally from Portugal and from others countries of Western Europe, constituting and valorous historical patrimony. The purpose of this study is to evaluate the potentiality of Pb isotopes as a tool for the identification of the provenience of the tiles of historical building from Belem by lead isotope analyses of the tile's glaze compared with possible Pb ores deposits sources in Western Europe.

The study included a comparison of Pb isotopic results obtained by Thermo-ionization mass spectrometry (TIMS) and ICP- mass spectrometry (ICP-MS) on a Finnigan MAT 262 mass spectrometer and a Thermo-Finnigan Neptune ICP-MS mass spectrometer, respectively. Pb isotopes were determined on 36 samples of tiles (23 tiles from Portugal, 5 tiles from England, 4 tiles from France, 4 from Germany). Six samples of tile from the city of São Luis an of unknowm origin , including from de seventeen century, 4 from the eighteenth century and from nineteenth century were also investigated. Additionally, Pb isotope analyses were also performed on 8 samples of Brazilian modern tiles to evaluate possible distinction between isotopic signature of original European tiles and national replications. A compilation of isotopic signatures of the main Pb deposits in Western Europe and Brazil was necessary in order to compare the Pb isotope compositions of the deposits and tiles.

According to the chemical composition and, principally, the high Pb contents of the glaze a simple analytical procedure by HF leaching was adopted for Pb extraction of the glaze, without chemical separation and purification by ion-exchange chromatography. The measurements of Pb isotopic composition by TIMS and ICP-MS on the same samples displayed some differences but these differences do not affect the interpretations of the results. The $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ diagram is shown to be the most helpful for the discussion of the Pb isotopic signatures.

When comparing with the field of isotopic signatures of Western Europe deposits as probable source of the Pb of the glazes, isotopic compositions indicate that no direct relationship can be established between the country of fabrication of the tile and the country of production of the Pb. Almost the countries from Western Europe may have furnished glaze's lead. However, Spain (Alcudia Valley), England / Wales and, probably, France have been the main furnishers.

Lead produced by the Portuguese deposits and the Cartagena deposits in Spain were not used for the fabrication of the historical study tiles.

The similarities in age and geological context of the Pb ore deposits from Western Europe provoked an overlap between the Pb isotopes fields from several countries, making difficult to distinguish the Pb provenience, principally for England, France, Germany and Belgium. Others factors like overlapping of the Pb isotopic signatures produced by different countries, evidences of Pb mixing from several deposits used for the tile fabrication and the lack of confident historical informations about Pb mining and trading in Western Europe, also limited the use of Pb isotopic composition from the tile provenience. Despite these limitations, this study permitted to identify a specific and homogeneous Pb isotopic signature for the older tiles, made before the nineteenth century. It has been also possible to point out the utilization of Pb imported from other continents for the fabrication of some Portuguese, English and German tiles at the end of 19th century or the beginning of the 20th century which is in good agreement with the declining of Pb mining in western Europe during the second half of the 19th century. Portuguese tiles displayed a roughly homogeneous Pb isotope signature depending on the furnisher as well as distinct Pb signatures from furnisher to another one. Then a refining of the study on the base of a larger set of European tiles would possibly be able to be used as a helpful tool for determination of the age and maker of the tiles covering the frontage of historical buildings in Brazil.

Finally, this study indicated that Pb used for the fabrication of modern Brazilian tiles and replications of historical tiles of the city of São Luis came from a mixture of Pb from the State of Bahia (Boqueira and Nova Redenção deposits). The overlapping of some of the Brazilian modern samples with the field of Western Europe lead deposits and with some of the historical tiles from Western Europe restrain the capability for Pb isotope signature to be employed for distinction between modern and historical tiles.

1. INTRODUÇÃO

Um número cada vez maior de pesquisadores tem voltado seu interesse para o estudo de artefatos arqueológicos por meio de sofisticadas técnicas físico-químicas de análise, inclusive isotópicas, visando à elucidação de questões tais como a idade e origem do material, seu processo de manufatura e a identificação de seus componentes. Estes artefatos são de natureza diversificada, como rochas, minerais, cerâmicas, metais, vidro, pigmentos, entre outros.

Deste modo a realidade arqueológica deixou há muito de ser monopólio dos arqueólogos. Exige a colaboração de cientistas de diversas disciplinas, entre os quais geólogos, geógrafos, físicos, químicos, etc. Este campo pluridisciplinar e a utilização de técnicas físico-químicas em estudos arqueológicos constituem uma nova área de pesquisa dentro da arqueologia denominada arqueometria.

A arqueometria compreende essencialmente três grandes áreas: (1) a prospecção arqueológica; (2) a datação absoluta; e (3) a análise de materiais. A caracterização dos materiais estudados poderá ser mineralógica, química, estrutural e/ou isotópica. O seu objetivo final é que pode ser diverso. Destacaremos os seguintes: (1) a determinação da proveniência dos artefatos, importante para o estudo das relações comerciais e, conseqüentemente, para a compreensão dos processos de permuta cultural; e (2) o conhecimento das tecnologias usadas na fabricação de certos materiais, designadamente cerâmica, metais e vidro, essencial para solucionar alguns problemas como, por exemplo, o problema das origens e evolução da metalurgia (Cabral, 1991).

O principal objetivo dos estudos de proveniência em arqueometria é distinguir as diversas fontes dos materiais estudados. Entre as técnicas analíticas mais utilizadas são a análise química por ativação neutrônica ou ICP-MS e a análise isotópica de chumbo.

O objetivo principal desta dissertação consiste na aplicação dos isótopos de Pb em material cerâmico como traçador da(s) fonte(s) desse material, visando auxiliar na identificação da proveniência de azulejos de prédios históricos da cidade de Belém, através da análise isotópica do Pb do vidrado. Para este estudo de proveniência, serão comparadas as razões isotópicas de chumbo (Pb) do vidrado com as razões isotópicas das fontes em potencial do minério de Pb. A aplicação de técnicas isotópicas foi empregado com sucesso em Pb de material arqueológico, sobretudo artefatos de metal da antiguidade, desde a idade de Bronze até o período romano (Attanasio et al. 2001; Wolf et al. 2003; Niederschlag et al. 2003; Henderson et al. 2005; Durali-Mueller 2005; Shortland, 2006; Durali-Mueller et al., 2007; Degryse, 2009)

Os valores das razões isotópicas de chumbo (Pb), em qualquer ambiente geológico atual dependem principalmente das razões U/Pb e Th/Pb do meio que está sendo estudados. O Pb industrializado se origina de depósitos minerais deste metal, os quais se formam em determinados episódios ao longo dos tempos geológicos, estabelecendo em cada corpo mineralizado uma assinatura isotópica específica. A razão disso é que durante o processo de formação do minério, o Pb é isolado dos seus pais radioativos (U e Th) e a composição isotópica do Pb no minério não varia mais com o tempo. Quando o minério de Pb é beneficiado, a composição isotópica do Pb não é alterada e a assinatura isotópica do Pb industrial reflete a composição isotópica do minério de onde o Pb foi extraído, sendo que as variações são portanto relacionadas com a idade do depósito.

O estudo isotópico dos azulejos foi desenvolvido em colaboração com o Grupo de Mineralogia e Geoquímica Aplicada do Instituto de Geociências da UFPA, com colaboração especial da Dra. Thais B.C. Sanjad, da Faculdade de Arquitetura e Urbanismo da UFPA, que cedeu a maior parte das amostras de azulejos históricos investigados para a realização desta dissertação.

As atividades analíticas foram realizadas principalmente no Laboratório de Geologia Isotópica do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará – UFPA, utilizando um Espectrômetro de Massa por Termo-Ionização - TIMS e no Laboratório de Geologia Isotópica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, utilizando um Espectrômetro de Massa com Plasma acoplado - MC-ICP-MS.

2. OBJETIVOS

O objetivo desta dissertação consiste em avaliar a potencialidade da aplicação das medidas das razões isotópicas de chumbo (Pb) em azulejos provenientes de fachadas de prédios históricos da Cidade de Belém-PA, como traçador isotópico das fontes do chumbo desse material. O estudo visa definir se existe uma assinatura isotópica específica para os azulejos produzidos em países diferentes da Europa Ocidental e importados no Brasil até o final do século XIX – início do século XX. Visa também evidenciar possíveis misturas entre a matéria-prima utilizada na fabricação desses azulejos. O estudo também pretende avaliar a potencialidade da assinatura isotópica de Pb para contribuir na identificação de azulejos de origem não identificada. Finalmente, além do estudo da proveniência dos azulejos de fabricação europeia, alguns ensaios foram realizados em amostras recentes de azulejos fabricados no Brasil para testar a potencialidade do método na identificação de azulejos europeus originais e de réplicas nacionais.

O estudo envolveu a elaboração de um protocolo específico para o processamento das amostras e uma comparação dos resultados isotópicos utilizando duas técnicas de determinação da composição isotópica de Pb. As análises foram desenvolvidas em dois espectrômetros de massa distintos, um espectrômetro de massa por termo-ionização (TIMS) e um espectrômetro de massa com fonte plasma (MC-ICP-MS).

Uma meta imprescindível para o objetivo do trabalho e que constituiu uma parte relevante da dissertação foi a realização de um levantamento das composições isotópicas características dos principais depósitos de chumbo da Europa Meridional e do Brasil, com a finalidade de comparar as assinaturas isotópicas do Pb destes depósitos com as composições isotópicas do material estudado, obtendo assim informação sobre a fonte de proveniência do chumbo utilizado em sua fabricação.

3. OS AZULEJOS NO BRASIL E NA CIDADE DE BELÉM

A palavra azulejo, originada do árabe, significa uma placa pintada e vidrada em uma de suas faces, possuindo na outra face fendas ou um tipo de relevo para facilitar o seu assentamento. Geralmente o azulejo apresenta um formato quadrado, mas também pode possuir várias outras formas (Oliveira et al., 2006).

A época do descobrimento do Brasil coincidiu com a introdução, pela Espanha, do azulejo em Portugal. Por essa razão com a chegada da Família Real no Brasil, em 1808, era possível encontrar no Brasil os mesmos motivos, estilos e fabricantes de azulejos existentes em Portugal. Os painéis das igrejas, conventos e palácios eram encomendados pela Corte e viajavam, provavelmente, como lastro das embarcações.

Com o início da Guerra Civil em Portugal, que lá paralisou as indústrias cerâmicas, começaram a chegar a nossa terra, azulejos de outras procedências: França, Inglaterra, Holanda e, posteriormente, Bélgica, Espanha e Alemanha. Esse fato propiciou o aparecimento de uma característica na aplicação do produto no Brasil: a mistura de padrões, de fabricantes e de origens em uma mesma parede, ou numa residência.

Os primeiros exemplares de azulejos que chegaram à cidade de Belém, no Estado do Pará, foram de origem portuguesa, cuja importação atingiu o seu auge no século XVIII, marcando a presença não só quantitativamente como também pela qualidade dos exemplares (Simões, 1965). As principais cidades brasileiras, além de Belém, que mais importaram azulejos portugueses foram Salvador, Recife, Rio de Janeiro e São Luís (Sanjad, 2007).

A grande maioria dos azulejos em fachadas de antigas edificações de Belém, data do século XIX, período este revolucionário para a indústria cerâmica, que de artesanal passou a ser semi-industrial e industrial.

O azulejo do século XIX e início do século XX é um ladrilho vidrado, usado para revestir paredes, podendo ou não apresentar desenhos ou relevos. É constituído de duas camadas sendo uma de base cerâmica de espessura maior denominada biscoito, cuja composição é bastante variável e uma parte vidrada, de espessura menor, constituída por esmalte cerâmico e cujos componentes variam de acordo com a técnica e o colorido da decoração utilizada na sua fabricação (Sanjad, 2007).

O verso da face vitrificada, chamada de tardo, é mantido semi poroso, o que por si só já é suficiente para poder ser colocado nas paredes. Mas, a partir do século XIX, a maioria dos

fabricantes, visando facilitar a aderência do azulejo e, conseqüentemente, acelerar a sua colocação, prensavam ranhuras, ressaltos e concavidades no tardo. Muitos colocavam sua marca de fábrica, ano de fabricação, número de registro da decoração e até mesmo o número da prensa para produzir aquela peça (figura 1).



Figura 1 - Exemplo das marcações feitas pelas fábricas no tardo dos azulejos utilizados nas fachadas de Belém, da esquerda para direita, Longwy-France, A.A.Costa das Devesas, Boulenger Choisy.

3.1 ESMALTES CERÂMICOS

Os esmaltes ou vidrados são camadas finas e contínuas fundamentalmente vítreas, preparadas a partir de misturas que fundem sobre superfícies cerâmicas e sobre metais (Serpa, 2007).

O primeiro uso de vidrado de chumbo no ocidente aconteceu durante a Era Romana. Estes primeiros vidrados de chumbo eram do tipo transparente com alto teor de chumbo que continha 45-60% PbO, com um conteúdo de álcali (N_2O+K_2O), normalmente contendo menos de 2% e um conteúdo de alumina (Al_2O_3) em torno de 2-7%. Subseqüente ao período romano, vidrados deste tipo eram extensivamente utilizados nos países islâmicos e bizantinos, na Europa medieval para cerâmica e azulejos, e continuando até os dias atuais na Europa e no Oriente Médio.

Inicialmente no Iraque eram produzidos vidrados contendo estanho, estes eram essencialmente vidrado de álcali, contendo somente 1-2% de PbO. Porém, a porcentagem de chumbo destes vidrados aumentou progressivamente, chegando a conter 20-40% de PbO e 5-12% de álcali. Posteriormente, este tipo de vidrado passou a ser utilizado quase que exclusivamente para os vidrados de estanho no Oriente Médio e Europa. Porém, na Espanha e para a produção majólica, que é uma técnica vinda da Itália e introduzida na Península Ibérica a meados do século XVI, os óxidos de chumbo tenderam a ser mais altos (até aproximadamente 55%PbO) com baixos conteúdos baixos de álcali (até aproximadamente 3% Na₂O+K₂O) (Wolf et al., 2003).

A composição química da pigmentação do vidrado de azulejos antigos é explicada por diversos autores como proveniente de óxidos metálicos, e cada coloração é dada por um determinado óxido, sendo que de acordo com Sanjad 2002, no século XIX a policromia predominava (figura 2).

A incorporação de óxido de chumbo produz um esmalte fundente que tem uma baixa viscosidade a baixas temperaturas, devido as suas excelentes propriedades fundentes. O óxido de chumbo é bastante utilizado pelo fato de diminuir a temperatura de fusão, aumentar o brilho, proporcionar coloração, e auxiliar na obtenção de um baixo coeficiente de expansão térmica (Figueiredo et al., 2006).



Figura 2 – Exemplos de vidrados de azulejos das fachadas históricas de Belém: (1) azulejo alemão, (2) azulejo português e (3) azulejo francês.

4. O CHUMBO COMO TRAÇADOR ISOTÓPICO

O chumbo (Pb), elemento de número atômico 82, possui quatro isótopos: ²⁰⁴Pb (abundância ≈1,4%), ²⁰⁶Pb ≈24,1%), ²⁰⁷Pb ≈22,1%) e ²⁰⁸Pb (≈ 52,4%). O teor de ²⁰⁴Pb é fixado pela quantidade original de chumbo presente na rocha, mas os teores de ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb e ²⁰⁸Pb

variam de acordo com o teor de U (urânio) e Th (tório) em razão do decaimento radioativo de ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th .

O ^{204}Pb é radioativo, entretanto devido a sua meia-vida ser extremamente elevada, ele é considerado estável, sendo então usado como isótopo de referência, já que sua abundância é considerada inalterada desde a formação da Terra.

A acumulação dos isótopos radiogênicos do Pb por decaimento de seus respectivos pais (U e Th), é regido pelas equações derivadas da lei da radioatividade.

Estas equações podem ser escritas em termos de razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, onde o ^{204}Pb é o único isótopo não radiogênico do Pb:

$$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} = \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_i + \frac{^{238}\text{U}}{^{204}\text{Pb}} (e^{\lambda_1 t} - 1)$$

$$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} = \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_i + \frac{^{235}\text{U}}{^{204}\text{Pb}} (e^{\lambda_2 t} - 1)$$

$$\frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} = \left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_i + \frac{^{232}\text{Th}}{^{204}\text{Pb}} (e^{\lambda_3 t} - 1)$$

onde λ_1 , λ_2 , λ_3 são constantes de decaimento do ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th , respectivamente $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$, $^{235}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ e $^{232}\text{Th}/^{204}\text{Pb}$ são razões destes isótopos calculadas pela medida de concentração de U, Th e Pb; o subscrito i refere-se ao valor inicial das razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (Faure, 2005).

$$^{238}\text{U} \Rightarrow ^{206}\text{Pb} \quad \lambda_1 = 0,155125 \cdot 10^{-9} \text{ anos}^{-1} \quad T_{1/2} = 4,51 \text{ Ga}$$

$$^{235}\text{U} \Rightarrow ^{207}\text{Pb} \quad \lambda_2 = 0,98485 \cdot 10^{-9} \text{ anos}^{-1} \quad T_{1/2} = 713 \text{ Ma}$$

$$^{232}\text{Th} \Rightarrow ^{208}\text{Pb} \quad \lambda_3 = 0,049475 \cdot 10^{-9} \text{ anos}^{-1} \quad T_{1/2} = 14,1 \text{ Ga}$$

Nas rochas, o chumbo, assim como o U e Th, se encontram como elementos traço e a composição isotópica de Pb em diferentes tipos de rochas reflete o ambiente em que o Pb residiu, de acordo com as razões U/Pb e Th/Pb. Os minerais de Pb constituem geralmente depósitos de Pb dos quais é extraído o Pb de uso industrial. Alguns minerais como a galena (PbS) e alguns outros sulfetos possuem maiores quantidades de Pb e não incorporam U ou Th quando cristalizam. A composição isotópica do Pb desses minerais é então condicionada apenas pelo decaimento de U e Th nos reservatórios geoquímicos da Terra como a crosta continental ou o manto litosférico, até o momento da cristalização do mineral. Assim cada reservatório possui sua composição isotópica

particular, porém, após a formação desses minérios de Pb essa composição isotópica não é mais modificada.

Existem vários modelos que retratam a evolução do Pb das rochas terrestres nos principais reservatórios geoquímicos da Terra (manto, crosta inferior, crosta superior) os quais são representados em diagramas $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (modelo de Holmes & Houtermans, 1946; modelo de Stacey & Kramers, 1975; modelo de Cummings & Richards, 1975; modelo de Zartmann & Doe, 1981). Esses modelos retratam a evolução do chumbo e permitem uma interpretação genética das razões isotópicas do Pb nas rochas ou minerais estudadas.

As análises das razões isotópicas de Pb estão sendo muito utilizadas em pesquisas de diversas finalidades. Essas diversas aplicações das assinaturas isotópicas de Pb podem ser agrupadas em quatro domínios principais nas geociências e áreas afins (Yip et al., 2008):

- a) Geocronologia U-Pb e U-Th-Pb em zircão e outros minerais acessórios;
- b) Utilização de Pb como traçador isotópico de fontes de chumbo geogênicas e antropogênicas e monitoramento de mudanças históricas e ambientais;
- c) Utilização da assinatura isotópica para investigação forense (dentes, sangue etc.) e autenticação e certificação de artefatos ou produtos arqueológicos, alimentos e bebidas etc.;
- d) Determinação com alta precisão de concentração de Pb através do método de diluição isotópica.

5. DADOS ISOTÓPICOS DE JAZIDAS DE CHUMBO DA EUROPA OCIDENTAL

Para o estudo da proveniência dos azulejos históricos das fachadas de prédios da cidade de Belém, tornou-se necessário realizar uma pesquisa bibliográfica visando o levantamento das assinaturas isotópicas do Pb de depósitos minerais da Europa Meridional susceptíveis de terem fornecido o Pb utilizado na fabricação dos azulejos e a elaboração de um banco de dados isotópicos de referência. Os dados compilados são provenientes de análises isotópicas de sulfetos encontrados nesses depósitos, principalmente de galena.

5.1 METODOLOGIA

Como o acervo de amostras analisadas é de azulejos provenientes essencialmente de Portugal, e alguns de França, Alemanha e Inglaterra, a pesquisa se focalizou em jazidas destes países. Entretanto, foram incluídos no levantamento dados de depósitos da Espanha e Bélgica, países vizinhos dos países onde foram fabricados os azulejos e que poderiam também ter fornecido o Pb usado para a fabricação dos vidrados. Outros países ou províncias da Europa e do Oriente médio hospedem depósitos de Pb (Sardenha, Áustria, Egito, Itália, Polônia etc.). Entretanto, a probabilidade de terem fornecido o Pb é menor devido, seja ao distanciamento destes países ou seja ao fato dos depósitos terem sido explorados em períodos distintos da época de fabricação dos azulejos (período da Roma antiga, por exemplo). Evidentemente alguns fatores limitaram o refinamento da pesquisa como, por exemplo, a falta de informações históricas sobre mineração de Pb do século XVII ao início do século XX, a falta de informação sobre o comércio internacional de Pb nesse mesmo período, ou, ainda, a falta de dados isotópicos em alguns depósitos. Por exemplo, a Suécia ou a Irlanda possuem atualmente alguns depósitos de Pb em exploração porém os mesmos foram descobertos somente no século XX (De Vos et al., 2006). Um ponto importante da pesquisa foi buscar identificar, dentre as assinaturas isotópicas compiladas, aquelas provenientes de depósitos de chumbo que produziram grandes quantidades de minério (depósitos de Pb-Zn, por exemplo). Foram descartados os dados isotópicos obtidos em depósitos de menor porte ou em depósitos de outros metais (cobre, ouro, etc.) nos quais o Pb representava apenas um produto subordinado. Finalmente, em um determinado depósito deu-se preferência aos dados isotópicos obtidos em galena e eliminaram-se os resultados anômalos, não representativos de valor médio do depósito. Por exemplo, dados isotópicos obtidos em sulfetos de veios hidrotermais não foram compilados, para os quais as composições isotópicas de chumbo são muitas vezes utilizadas para a datação destes depósitos, ou para a identificação do material fonte.

Para a visualização dos dados isotópicos, foram elaborados diagramas $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ com todos os depósitos para a verificação dos depósitos que se destacavam e quais se sobrepunham.

5.2 ASSINATURA ISOTÓPICA DAS PRINCIPAIS JAZIDAS DE Pb DA EUROPA OCIDENTAL

Como foi comentado no capítulo anterior, toda a Europa é rica em depósitos minerais metálico e industrial, possui numerosos distritos ou províncias metalogenéticas e tem uma tradição antiga de mineração e processamento de minério (De Vos et al., 2006). Essa situação se estende também a diversos países do Oriente médio. Há registros históricos de exploração de alguns desses depósitos desde a “idade de Bronze” como na Faixa Piritosa Ibérica, por exemplo (De Vos et al., 2006). Durante o período da Roma antiga, a Espanha, Sardenha e Inglaterra foram os maiores produtores de Pb, porém a Alemanha também contribuiu para o suprimento de Pb na fabricação de artefatos metálicos (Durali-Mueller et al., 2007). Vários depósitos foram também explorados na idade média, entretanto foi o desenvolvimento industrial a partir do século XIX que exigiu uma grande produção de Pb e promoveu um crescimento significativo da exploração do minério de Pb para atender à demanda da indústria. Do ponto de vista geológico, os depósitos de Pb europeus são todos Fanerozóicos, apresentando portanto variações limitadas de razões isotópicas e dificultando a sua individualização. Entretanto formaram-se do Cambriano, com mais alta razão $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, até o Terciário, com menor razão $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, o que possibilita algumas variações de composição isotópica. Os diagramas com os dados isotópicos compilados nesse levantamento são apresentados na figura 3, após a descrição dos diversos depósitos em cada país. Os dados isotópicos utilizados para esse levantamento estão apresentados em anexo.

5.2.1 Depósitos Portugueses (Faixa Piritosa Ibérica – IPB)

Vários depósitos polimetálicos são conhecidos no Portugal, inclusive algumas minas exploradas na época romana no norte do país, entretanto os depósitos se concentram na região sul do país, na Província de Alentejo. Esses depósitos de sulfetos maciços se estendem do sul de Portugal ao sudoeste da Espanha e constituem a província metalogenética denominada por Faixa Piritosa Ibérica, que se estende desde Sevilha até Grândola, ocupando uma área com cerca de 230 km de comprimento por 30 a 60 km de largura. Esta faixa insere-se numa unidade geotectônica mais vasta, que compreendem formações metassedimentares e vulcânicas de idade paleozóica e que evidencia características estruturais e paleogeográficas específicas, formando a Zona Sul Portuguesa (Lisboa, 2006).

A Faixa Piritosa Ibérica é considerada uma das mais importantes províncias metalogenéticas do mundo com mais de 1700 Mt de sulfetos (com 2,3 % de Pb em média), essencialmente na forma de pirita maciça (Leistel et al., 1998). Foi depositada em ambiente marinho epicontinental, durante o Devoniano Superior, sendo submetida em seguida a processos de extensão crustal originando o vulcanismo bimodal no final do Devoniano e no Carbonífero Inferior (Pereira, 2007).

A unidade geológica mais antiga da Faixa Piritosa Ibérica engloba rochas sedimentares depositadas em meio marinho, há 360-352 Ma. Sobre esta unidade foi depositado um complexo vulcano-sedimentar de ambiente marinho no período entre 352-330 Ma. A gênese dos depósitos minerais da Faixa Piritosa Ibérica está relacionada com a circulação de fluidos hidrotermais entre as rochas vulcânicas e sedimentares, as quais sofreram processos físico-químicos de lixiviação e de troca iônica. Nos locais de descarga destes fluidos forma-se em ambiente marinho, massas de sulfetos ricas em ferro, cobre, zinco, chumbo, prata e ouro. A riqueza destes depósitos conduziu a uma intensa atividade mineira na Faixa Piritosa Ibérica. Por último, sobrepondo-se ao complexo vulcano-sedimentar, depositou-se há 340-330 Ma uma seqüência de sedimentos turbidíticos, de espessura quilométrica, que constitui o Grupo Flysch do Baixo Alentejo (Marcoux, 1998).

Todos os depósitos maciços de sulfeto da Faixa Piritosa Ibérica, exceto aqueles de Neves-Corvo, e quase todas as rochas vulcânicas apresentam composições isotópicas de Pb muito similares, indicando que a maioria dos depósitos minerais de Pb foram derivados do mesmo ambiente da crosta, como as rochas vulcânicas associadas. No caso do depósito de Neves-Corvo, o mesmo foi descoberto somente em 1977 (De Vos et al., 2006) e, dessa forma, não poderia constituir uma fonte de Pb para a fabricação de azulejos nos séculos anteriores. Em trabalhos recentes, baseados no depósito do Rio Tinto, na Espanha, foi confirmada esta homogeneidade, com variação máxima das razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ de 0,26% (Marcoux, 1998).

Algumas outras minas de Pb, Zn e Ag são conhecidas na região norte e central do Portugal, sendo que as mesmas foram exploradas quando a atividade mineira foi retomada no século XIX. Entre elas, destacam-se as minas de Vale Garcia nas proximidades de Coimbra ou as Minas de Braçal, na região de Aveiro que foram as mais importantes minas de Pb no Portugal, mas pelas quais infelizmente não se tem dados isotópicos.

5.2.2 Depósitos Espanhóis

Os principais distritos mineiros com depósitos de Pb na Espanha estão localizados no noroeste (zona Asturiana Leonese), norte (Bacia Cantábrica), nordeste (Catalunia), sudeste (Cordilheira Bética), sul (Vale de Alcudia) e sudoeste que representa a continuidade na Espanha da Faixa Piritosa Ibérica, descrita no capítulo anterior (Tornos e Arras, 1993; Arribas e Tosdal, 1994; Zalduegui et al., 2004; Velasco et al., 1996; Canals e Cardellach, 1997; Marcoux, 1998). Desses distritos mineiros, os mais importantes particularmente no século XIX foram os depósitos do Vale de Alcudia (Zalduegui et al., 2004) e da Cordilheira Bética (Arribas e Tosdal, 1994).

A província metalogenética do Vale de Alcudia - Los Pedroches, se estende em uma área de aproximadamente 10.000km² alongada segundo NNW-SSE, até a cidade de Linhares - La Carolina, incluindo depósitos de Sn, W, Sb, Cu, Ni-Co, Au, U ou Hg, e principalmente depósitos de Pb-Zn. Apenas no setor do Vale de Alcudia, de aproximadamente 2500 km², foram repertoriados 484 prospectos minerais e mais de 1300 no setor de Linhares - La Carolina. Na região, no intervalo de 1866 a 1910, foram extraídas anualmente entre 30.000 e 40.000 toneladas de minério de Pb no Vale de Alcudia e no setor de Linhares - La Carolina, respectivamente. A origem das mineralizações está relacionada com a orogênese Herciniana (ou Varisca), especialmente com a intrusão do batólito herciniano de Los Pedroches em torno de 300 milhões de anos atrás (Zalduegui et al., 2004).

As composições isotópicas foram obtidas em galenas provenientes de três setores distintos da província: O Vale de Alcudia, a norte, o batólito de Los Pedroches, a sul e o setor de Linhares - La Carolina, a leste. As composições isotópicas do Vale de Alcudia formam quatro grupos distintos, dos quais apenas três foram reportados nos diagramas Pb-Pb. O quarto grupo, com as mais baixas razões $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ é limitado apenas às amostras de Los Pedroches e não apresenta interesse econômico. Os três outros grupos formados pelas amostras dos dois outros setores mostram diferenças significativas de composições (figura 3).

No sudeste da Espanha, a exploração de metais e, em particular, de Ag-Pb na Cordilheira Bética foi intensa desde a Roma antiga, levando a construção da Cidade de Cartagena Nova. A Cordilheira Bética é uma faixa orogenética alpina que resultou da colisão entre as placas europeia e africana do Cretáceo ao Cenozóico. Os depósitos minerais polimetálicos (Ag, Pb, Zn e Fe) são relacionados à uma importante atividade vulcânica e hidrotermal durante o Mioceno. Os depósitos foram intensamente explorados na época da Roma antiga e considerados esgotados em

seguida. A exploração foi retomada no século XIX devido à industrialização da Europa que exigia grande suprimentos de Pb, Zn e Fe (Arribas e Tosdal, 1994).

5.2.3 Depósitos Franceses

Ao longo dos séculos, depósitos de Pb, Ag e Zn foram explorados, alguns desde da Roma Antiga em várias regiões francesas (Nordeste (Vosges), Bretanha, Alpes, etc.), porém foi na porção sul do Maciço Central, que a produção de Pb foi, de longe, a mais importante, e para o qual existe o maior acervo de dados isotópicos de Pb (Marcoux, 1986). Na Bretanha (Maciço Armoricano) vários depósitos de Pb (depósitos de Pb-Zn) são conhecidos porém pouco entre eles produziram quantidade de Pb suficiente para poder serem considerados como fonte possível para a fabricação de azulejos. Além disso, a maioria desses depósitos apresentam assinaturas isotópicas que se confundem com os depósitos do Maciço Central. Uma situação similar pode ser apontada para os depósitos de Pb da região nordeste da França e dos Alpes. Dessa forma, apenas os depósitos do Maciço Central, e mais especificamente os da porção sul foram levado em conta para o estudo. O Maciço Central Francês faz parte da orogênese herciniana. A região sul do Maciço Central (Região das Cèvennes) constitui um horst de idade paleozóica, metamorfisado e intrudido por granitos tardi-hercinianos (300 - 275 Ma), bordado por bacias triássica-jurássicas ou triássica-cretáceas e sofreram vários eventos de reativação tectônica até o Oligoceno e relacionados à orogênese alpina (Baron et al., 2006).

As características das mineralizações são tipicamente de depósitos do tipo “Mississippi Valley” – MVT. São depósitos de sulfetos em rochas carbonáticas, não associados à atividade magmática e relacionados a falhas e discordâncias. O setor leste da área hospede as duas minas mais produtivas (Largentière - 450.000 t e Les Malines - 1.000.000 t de minério de Pb-Zn de uma produção total de cerca de 2Mt). Os demais depósitos forneceram em média de 5.000 a 100.000 t de minério (Trèves, Bleyard etc.). Alguns desses depósitos menores também foram objetos de análises isotópicas de Pb (Leach et al., 2006), porém os dados não foram compilados por não terem importância econômica e por fornecer assinaturas isotópicas bastante parecidas com os depósitos investigados por Baron et al. (2006).

5.2.4 Depósitos Alemães

Os depósitos susceptíveis de terem produzidos Pb em grande quantidade na Alemanha localizam-se em duas regiões principais: O maciço de Erzgebirge a leste e o Maciço Renano na região sudoeste e central da Alemanha.

O Maciço do Erzgebirge é localizado na Saxônia, na fronteira com a República Tcheca. São depósitos hidrotermais associados à granitos hercínios ou mais recentes. Os distritos minerais mais famosos pela sua importância são os depósitos polimetálicos de Joachimsthal e Příbram ricos em Ag e U ou Ag, Pb, Zn, Sb e Cu, respectivamente (De Vos et al., 2006). De forma geral, os depósitos dessa região foram explorados principalmente para o Zn e subordinadamente para Cu e Ag (Niederschlag et al., 2003).

O Maciço Renano – Eifel e as montanhas do Harz pertencem à Zona Reno-hercínica, a qual inclui também o sul da Inglaterra e a Bélgica. O Maciço Renano e o Maciço do Harz consiste de uma faixa orogênica tardi-varisca de idade Paleozóica superior e que inclui rochas do Devoniano inferior ao Carbonífero Inferior. A porção oeste é constituída de sedimentos epicontinentais de plataforma com carbonatos (região das Ardennes) enquanto que a porção oriental é constituída de rochas pelíticas e vulcânicas submarinas bimodais (Maciço Renano e montanhas do Harz). Os depósitos foram descritos em detalhes por Jochum (2000) e Durali-Mueller et al. (2007). Várias gerações de mineralizações foram identificadas. Uma primeira geração, sobretudo no Maciço Renano, é formada por mineralizações variscas em veios de sulfetos hospedados em rochas devonianas. São depósitos polimetálicos de Pb-Zn (\pm Cu, Fe, As, Sb). A segunda geração, na porção leste do Maciço Renano, de menor importância, é formada por veios mineralizados pós-variscos em sedimentos paleozóicos, onde ocorre principalmente a galena. Uma terceira geração é constituída por mineralizações de Pb-Zn pós-variscas em rochas carbonáticas (Setor de Aachen – Stolberg). São mineralizações epigenéticas em carbonatos do Devoniano e Carbonífero inferior similar aos depósitos do tipo Mississippi Valley. Finalmente, depósitos de Pb-Zn foram reconhecidos em arenitos triássicos no norte do Maciço Renano, os quais forneceram até 3Mt de minério de Pb no distrito de Mechernich e de 0,27Mt no distrito de Maubach.

Nas montanhas do Harz, predominam depósitos polimetálicos em veios de sulfetos hidrotermais relacionados às intrusões graníticas hercínias. Os depósitos foram inicialmente

explorados para Pb, Zn e Ag, alguns deles desde 1000 anos AD (Niederschlag et al., 2003). A produção desses depósitos foi estimada em 17Mt de Cu, Pb, Zn e Ag (De Vos et al., 2006).

As razões isotópicas utilizadas nesse trabalho foram determinadas em galena de 40 diferentes localidades de depósitos minerais de chumbo do Maciço Renano, que são depósitos de chumbo do leste (Siegerland, Lahn-Dill, Ems) e do oeste (Eifel, Hunsrueck) do Rio Reno (Durali-Mueller et al., 2007).

5.2.5 Depósitos Belgas

Uma compilação de dados isotópicos de Pb referente à mineração de depósitos de Pb-Zn foi realizada por Dejonghe (1998). A Bélgica é um país antigo em mineração, especialmente dos depósitos minerais Zn-Pb. A exploração de depósitos de Zn-Pb data dos tempos Pré-históricos e há registros de mineração desde o período Romano. Documentos testemunham também a exploração de depósitos de Zn-Pb durante a Idade Média.

A atividade de mineração na Bélgica alcançou o seu apogeu entre 1850 e 1870. A mineração Pb-Zn ocorreu em mais de 200 localidades. Desde o início do século XX, esta atividade entrou em declínio. O fechamento da mina Roer em 1936, marcou o fim de mineração de Zn-Pb na Bélgica, com exceção de muito poucos trabalhos exploratórios do Elsenbach durante a Segunda Guerra Mundial e a reduzida atividade de mineração em Vedrin, mina fechada em 1945 (Dejonghe, 1998).

O esgotamento das reservas foi o principal fator responsável pelo encerramento das minas. No período de 1837 a 1945 a produção total de metal alcançou cerca de 1,5Mt de metal Pb + Zn, sendo uma produção de Zn de 8 a 9 vezes maior do que de Pb.

Todos os depósitos minerais Pb-Zn belgas estão hospedados em formações paleozóicas, porém em um contexto geológico complexo. Os depósitos se concentram em rochas sedimentares carbonáticas do Devoniano e Carbonífero. São depósitos principalmente sin-diagenéticos ou em veios. A mineralização é localizada na porção meridional e se estende da fronteira francesa até a Alemanha. Os principais distritos são localizados no sinclinório de Namur-Vervrieres, o mais importante do século XIX a XX. Os dados isotópicos foram determinados em 38 amostras nos diversos distritos e minas. As variações de assinatura isotópica se encontram de 18,185 até 18,479 para a razão $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, de 15,573 até 15,647 para a razão $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e 37,938 até 38,647 no caso da razão $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$. Três grupos de dados foram identificados, porém o mais

abundante é o grupo com as razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ mais altas, encontradas nos depósitos de maior reservas. Os dois outros grupos bem menos representativos podem ser provenientes de remobilização ou de sulfetos disseminados. Não há diferença significativa entre depósitos diagenéticos e em veios.

5.2.6 Depósitos Ingleses

Para o levantamento dos dados isotópicos de Pb dos depósitos minerais da Inglaterra, foi utilizada a compilação efetuada por Rohl et al. (1996) em galenas dos principais distritos minerais da Inglaterra, do País de Gales e, subordinadamente da Escócia e da Irlanda.

A ocorrência de numerosas mineralizações é devida a interação de duas fases orogênicas da Europa: A Orogênese Caledoniana, que atuou no Paleozóico médio e que afetou o noroeste da Ilhas Britânicas, e a Orogênese Varisca, que afetou o sudoeste da Grã-Bretanha durante o Paleozóico superior. Dessa forma, os depósitos não ferrosos da Grã-Bretanha são encontrados em apenas quatro ambientes geológicos. Os depósitos de idade ordoviciana e associados aos Caledonides são depósitos de Cu, Zn e Pb encontrados no noroeste e na região central do País de Gales, nas regiões do oeste de Shropshire e oeste Cumbria, na Inglaterra e na ilha de Man. Os depósitos pós-caledonianos e pré-variscos são depósitos de Zn-Pb hospedados em calcários do Carbonífero e são encontrados na região do Mendips, no nordeste do País de Gales e na região de Pennines (norte e sul), a qual representa a região mais importante para a produção de Pb na Inglaterra, sobretudo no século XIX. Os depósitos variscos são mineralizações de Cu-Sn associados a granitos localizados nas regiões de Cornwall e Devonshire. Finalmente os depósitos associados às coberturas pós-variscas consistem de mineralizações de Cu localizadas principalmente na região do Cheshire.

Informações históricas sobre a produção de Pb na Inglaterra podem ser encontradas no acervo bibliográfico antigo da Revista “Mine & Quarry Engineering” (Varwill, 1954) disponibilizado na internet na home page do Durham Mining Museum (www.dmm-gallery.org.uk) ou no livro publicado por Fordyll e Foicey (1857). De acordo com este, a região dos Pennines era responsável por um quarto da produção inglesa e 10 % de toda a produção europeia meridional no século XIX. Por exemplo, em 1850, das 93046 t de Pb produzidas na Inglaterra, 21000 t eram provenientes do setor de Durham – Northenberland. Os distritos minerais dos Pennines junto com depósitos do Flintshire eram responsáveis por 60% de toda

produção inglesa ao longo do período de 1850-1950. Historicamente, os depósitos do País de Gales passaram a ser explorados na segunda metade do século XIX, à medida que diminuía a exploração dos depósitos da região dos Pennines na Inglaterra, especialmente os depósitos da região central do País de Gales e a mina de Llanwst, no setor noroeste. Sendo assim, para compor os campos dos depósitos ingleses (figura 3), foram utilizados os dados isotópicos referentes aos setores dos Pennines norte e sul, da região central e da mina de Llanwst, no País de Gales (Rohl et al., 1996; Scaiffe et al. 2004).

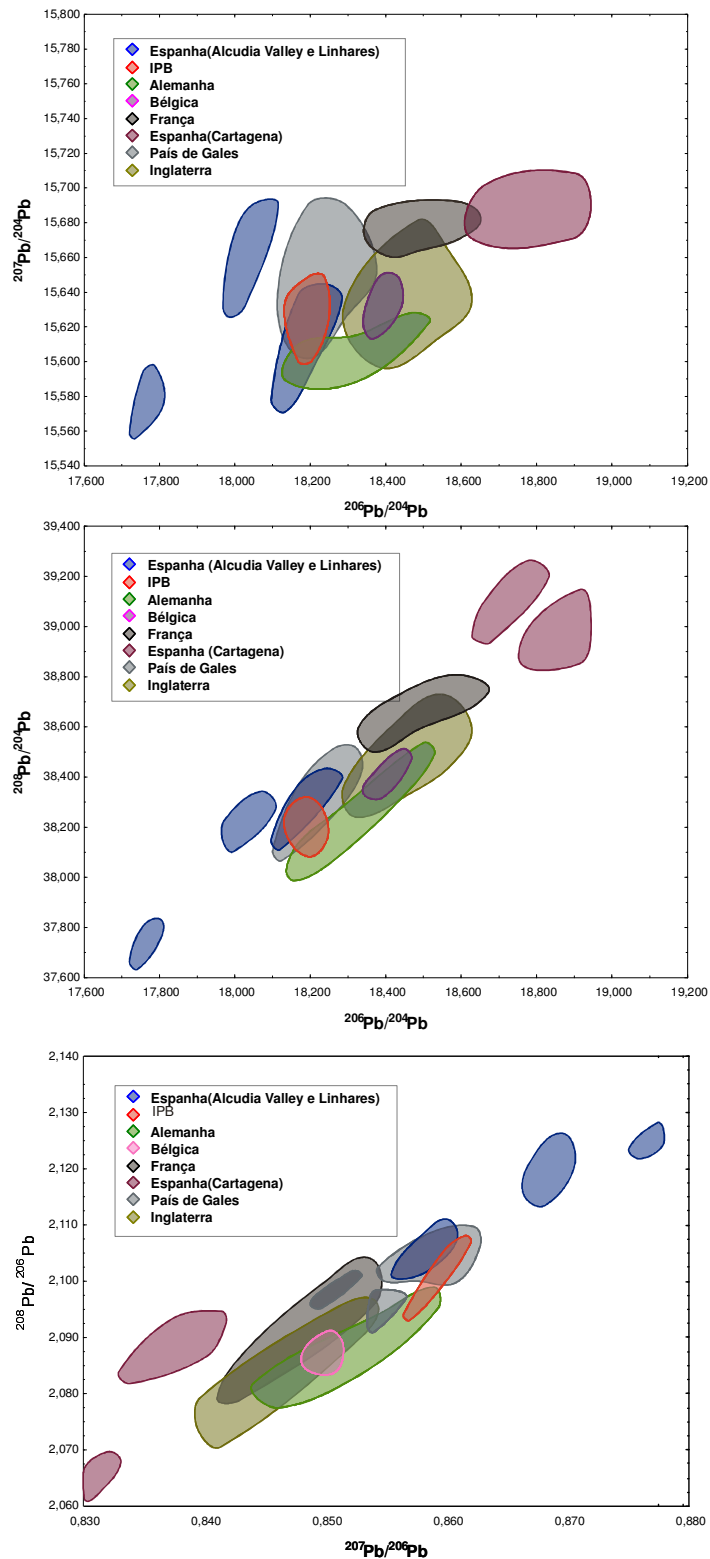


Figura 3 – Diagramas isotópicos em seqüência $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ para depósitos da Europa Ocidental.

5.2.7 Apresentação e discussão da composição isotópica de Pb dos depósitos da Europa Ocidental

- Diagrama de composição isotópica $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$:

Neste diagrama podemos observar variações importantes de composição isotópica para o conjunto de depósitos da Europa Ocidental entre 15,56 – 15,69 e 17,70 – 18,70, para as razões $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ respectivamente.

Os depósitos de Portugal são representados pelo campo dos depósitos da Faixa Piritosa Ibérica a qual engloba depósitos espanhóis e portugueses, e se caracteriza por uma composição isotópica bastante homogênea, tanto da razão $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ quanto da razão $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. Sobrepõe-se a um dos campos dos depósitos espanhóis do Vale de Alcudia e a parte do campo dos depósitos do País de Gales e da Alemanha.

Os depósitos espanhóis do Vale de Alcudia e Linhares – La Carolina mostraram uma grande dispersão formando três grupos distintos, Um primeiro grupo do Vale de Alcudia apresenta valores baixos de razões isotópicas (menos radiogênicos), sendo os mais baixos de todos os depósitos europeus. O segundo grupo do Vale de Alcudia tem baixa razão $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, porém alta razão $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ em relação aos outros depósitos europeus. O terceiro campo do Vale de Alcudia, incluindo todos os depósitos de Linhares – La Carolina possui valores mais próximos dos campos de depósitos de países vizinhos. Em particular sobrepõe-se aos campos dos depósitos da Faixa Piritosa Ibérica, como já mencionado anteriormente, e de parte dos depósitos do País de Gales e da Alemanha. Ao contrário, os depósitos espanhóis da região de Cartagena possuem altos valores das duas razões $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, sendo que as razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ são as maiores de todos os depósitos da Europa meridional enquanto que as razões $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ se sobrepõem com aquelas dos depósitos do País de Gales e do Vale de Alcudia.

Os depósitos franceses definem um campo bem delimitado e relativamente restrito, caracterizado por altas razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. As razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ são significativamente superiores às razões dos depósitos espanhóis do Vale de Alcudia, do País de Gales e de Portugal, porém sobrepõe-se parcialmente com depósitos alemães, belgas, ingleses e espanhóis de Cartagena, tendo com esses últimos a mesma faixa de razão $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. Entretanto, para um mesmo valor da razão $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, os depósitos franceses distinguem-se dos depósitos alemães, belgas e ingleses pela alta razão $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$.

Os depósitos da Alemanha apresentam uma composição isotópica relativamente homogênea para o $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, com baixo valor dessa razão, porém, mostram significativa variação da razão $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, proporcionando uma configuração alongada neste diagrama. Há uma sobreposição parcial com os depósitos do país de Gales, depósitos espanhóis de Vale de Alcudia, Faixa Piritosa Ibérica e Inglaterra e muito limitada com os da Bélgica.

Os depósitos belgas foram caracterizados com um número menor de dados isotópicos em relação aos outros países, porém mostram variações reduzidas das razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, definindo assim um campo bastante restrito retratando essa homogeneidade isotópica. Este campo está contido no campo dos depósitos ingleses dos quais se torna difícil uma diferenciação e possui aproximação aos depósitos alemães. Por outro lado, o campo dos depósitos belgas se distingue dos campos de todos os outros países tendo apenas uma leve sobreposição com o campo dos depósitos alemães dos quais se pela razão $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ mais elevada.

Os depósitos ingleses constituem um campo extenso com variações significativas das razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, porém a maior parte do campo se distingue dos depósitos dos outros países, excetuando-se a Bélgica.

Os depósitos do país de Gales também apresentam uma variação importante de ambas as razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. Os depósitos com mais baixas razões $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ se sobrepõem a um dos campos de depósitos espanhóis de Vale de Alcudia, aos depósitos da Faixa Piritosa Ibérica e a uma pequena parte dos depósitos alemães. Por outro lado, o campo se diferencia claramente dos depósitos da Inglaterra da França e da Bélgica pelas mais baixas razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$.

- Diagramas de composição isotópica $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$:

No caso deste diagrama que considera também o chumbo de origem toriogênica (^{208}Pb), a discriminação dos domínios correspondentes a cada país se torna mais difícil. Entretanto os campos espanhóis de Vale de Alcudia e portugueses são caracterizados pelos valores mais baixos tanto para a razão $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, quanto da razão $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, em relação aos depósitos ingleses e franceses.

Os valores extremos de composição isotópica continuam sendo dos depósitos espanhóis do Vale de Alcudia e de Cartagena em relação aos depósitos dos outros países. Os depósitos do Vale de Alcudia possuem as mais baixas razões isotópicas em relação aos outros depósitos porém

a sobreposição de um dos grupos com os depósitos do País de Gales se tornou maior. Desta vez, os depósitos de IPB possui a razão $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ menor que alguns dos depósitos do Vale de Alcudia. Os depósitos espanhóis de Cartagena possuem as mais altas razões em relação aos outros depósitos, destacando-se ainda mais dos depósitos de outros países em relação ao diagrama anterior e formando dois campos distintos.

Os depósitos alemães formam um arranjo linear dos valores de suas razões isotópicas. Continuam se destacando dos depósitos franceses pelo caráter menos toriogênico do Pb. Desta vez, não há mais sobreposição com os depósitos espanhóis do Vale de Alcudia e com os depósitos do País de Gales com quem novamente se diferenciam pelo caráter menos toriogênico. Por outro lado, a sobreposição com os depósitos belgas se tornou maior. Esses últimos permanecem totalmente sobrepostos aos depósitos ingleses.

A diferença de assinatura isotópica dos depósitos franceses com os depósitos espanhóis de Cartagena e do País de Gales ficou ainda mais clara nesse diagrama, não havendo mais nenhuma sobreposição.

Os depósitos ingleses se sobrepõem com depósitos dos mesmos países que no diagrama anterior (alemães, belgas, franceses e País de Gales), ocupando um campo intermediário entre depósitos franceses e alemães.

Os depósitos do país de Gales se individualizam melhor, nesse diagrama, dos depósitos alemães e franceses e, em grau menor, dos depósitos ingleses.

- Diagramas de composição isotópica $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$:

Neste diagrama os depósitos espanhóis se invertem, agora os depósitos do Vale de Alcudia possuem altos valores de razões $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e os depósitos de Cartagena possuem baixos valores destas razões, com a grande variação de seus dados novamente se formaram dois campos.

Os depósitos de IPB tem campo próximo dos depósitos espanhóis do Vale de Alcudia. Porém, distintas em relação a razão $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, maior para os depósitos espanhóis e portugueses.

Os depósitos belgas novamente se confundem com os depósitos alemães e ingleses, apresentando um campo reduzido e homogêneo.

Os depósitos franceses estão na mesma faixa da razão $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ que os depósitos alemães, porém com razão mais alta da razão $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ para uma dada razão $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, mas

com certa convergência no caso das razões mais baixas. As razões $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ são menores do que os depósitos espanhóis e portugueses (da mesma forma os alemães).

Os depósitos ingleses convergem com depósitos franceses e alemães e próximos dos depósitos do país de Gales.

Os depósitos de Gales possuem uma grande variação chegando a formar três campos distintos, sendo que um se sobrepõe aos depósitos franceses e outro se aproxima dos depósitos franceses, alemães e ingleses.

Os campos dos depósitos ingleses, alemães e franceses definem arranjos lineares, com razões $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ são menores do que os depósitos portugueses e espanhóis do Vale de Alcudia, e se sobrepõem parcialmente. Observa-se uma tendência dos depósitos franceses apresentarem uma razão $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ mais alta para uma dada razão $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, com certa convergência no caso das razões mais baixas. Os depósitos ingleses permanecem em posição intermediária.

Os depósitos belgas novamente apresentam um campo reduzido refletindo assinatura isotópica homogênea e se confundem com os depósitos alemães, franceses e ingleses.

De forma geral, os diagramas de assinatura isotópica de Pb permitem discriminar alguns dos depósitos espanhóis do Vale de Alcudia de todos os outros depósitos levantados nesse estudo. Os depósitos espanhóis de Cartagena também se destacam com razões $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ mais baixas, ou razões $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ mais altas em consequência de suas idades mais recentes (Mioceno). Para os outros depósitos espanhóis e portugueses, do paleozóico, as razões $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ são mais altas em relação aos depósitos dos outros países da Europa Ocidental. Para esses outros países, os campos se sobrepõem devido à idade e contexto geológico similares dos depósitos com uma tendência a apresentarem valores mais baixas das razões $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ em relação aos depósitos portugueses e espanhóis paleozóicos. Essa similaridade de contexto geológico e idade torna-se a maior dificuldade para a discriminação do país de origem do Pb utilizado na fabricação do vidro dos azulejos. Os campos dos depósitos da Europa Ocidental ocupam posições parecidas nos três diagramas de assinatura isotópica, fazendo com que esses diagramas fornecessem praticamente a mesma informação. Sendo assim, e tendo em vista que as razões $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ são determinadas com maior precisão que as razões $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, devido a

menor quantidade de ^{204}Pb em relação aos outros isótopos, pretende-se utilizar preferencialmente o diagrama $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$.

5.3 ASSINATURA ISOTÓPICA DAS JAZIDAS DE CHUMBO DO BRASIL

O Brasil nunca ocupou posição de destaque internacional no que se refere à produção de chumbo e zinco. Entretanto, no país, distritos metalogenéticos com reservas importantes de Pb-Zn (e Ag) são conhecidos, sendo os principais: o Vale do Ribeira com o depósito de Canoas (No estado do Paraná, na divisa com o estado de São Paulo); o Vale do São Francisco, incluindo as importantes jazidas de Vazante e Morro Agudo (MG) e de Boquira, Caboclo, Nova Redenção e Irecê (BA) e o depósito de Santa Maria no Rio Grande do Sul. Dentre esses depósitos, dispõe-se de dados isotópicos de Pb naqueles de Canoas, Morro Agudo, Boquira, Nova Redenção e Santa Maria (Misi et al. 1999). Para este último depósito, apenas duas amostras possuem análise isotópica, as quais são muito diferentes (Remus et al. 1997), o que impossibilita definir uma assinatura isotópica de Pb desse depósito.

A jazida de Pb-Zn de Boquira (BA) possui reservas de minério primário de 4Mt com 9% Pb e 2,4% Zn, constitui um caso único de depósito exalativo sedimentar de idade referida ao Arqueano (2,73-2,56 Ga, Pb-Pb em galena). Nesse depósito, a mineralização está associada a formações ferríferas de fácies óxidos-silicatada-carbonatada, metamorfizadas. O minério maciço, estratiforme, consiste basicamente de galena e esfalerita.

As mineralizações de Pb-Zn do Vale do Ribeira tem idade paleoproterozóica a mesoproterozóica (1,5-1,7 Ga) e compreende depósitos de origem sedimentar-exalativa, singenéticos e estratiformes. A mineralização metálica é hospedada em rochas calciossilicáticas e carbonáticas metamorfizadas, associadas às formações baritíferas e ferríferas, quartzitos e anfibolitos da Formação Perau. Rochas e mineralização foram metamorfizadas e deformadas em condições de fácies anfibolito médio. O depósito neoproterozóico de Morro Agudo (MG), com idade em torno de 650 Ma, contém uma mineralização constituída principalmente de esfalerita (com cádmio), galena e pirita, além de dolomita, quartzo, barita e rara fluorita, hospedada em brechas de dolarenitos e dolomitos, associados às rochas carbonáticas do Grupo Bambuí (Figueiredo, 2000).

O pequeno depósito Pb-Zn de Nova Redenção é localizado na porção sul da Bacia neoproterozóica de Una-Utinga. Como o depósito precedente, a mineralização de Nova Redenção tem idade em torno de 650 Ma. A mineralização é diretamente associada com brechas dolomíticas e dolareníticas (Misi et al. 1999).

A mineralização de sulfetos está claramente associada com falhas em Canoas, Caboclo, Morro Agudo, Nova Redenção e Santa Maria, em outros depósitos esta associação não é evidente (Misi et al. 1999).

5.3.1 Apresentação das assinaturas isotópicas dos depósitos brasileiros

Os depósitos brasileiros definem quatro campos com assinaturas isotópicas de Pb nitidamente distintas, nos diagramas $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (figura 4, 5 e 6). Como era de se esperar, os depósitos com idades mais jovens apresentam as composições isotópicas mais radiogênicas no diagrama $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, o que se repete também no diagrama $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (figura 4 e 5). O posicionamento dos campos dos depósitos se invertem no diagrama $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, devido não ter relação com o ^{204}Pb , sendo que os valores mais baixos das razões isotópicas são encontradas nos depósitos mais recentes (figura 6). De forma geral, os campos apresentam variações significativas da razão $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, o que é compatível com as idades maiores dos depósitos (Pré-Cambrianos).

Apesar de terem uma idade neoproterozóica similar, os depósitos de Morro Agudo e Nova Redenção apresentam assinaturas isotópicas bastante diferentes, o que deve ser atribuído a diferenças no tipo e na idade das rochas fontes do Pb incorporado nas mineralizações. O Pb do depósito de Nova Redenção é proveniente de rochas fontes que evoluíram em ambientes mais ricos em U e Th do que as rochas fontes do Pb do depósito de Morro Agudo, explicando assim o comportamento nos diagramas $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. No diagrama $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, as variações de razões isotópicas são também muito importantes $0,82 < ^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} < 1,07$ e $2,03 < ^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} < 2,41$.

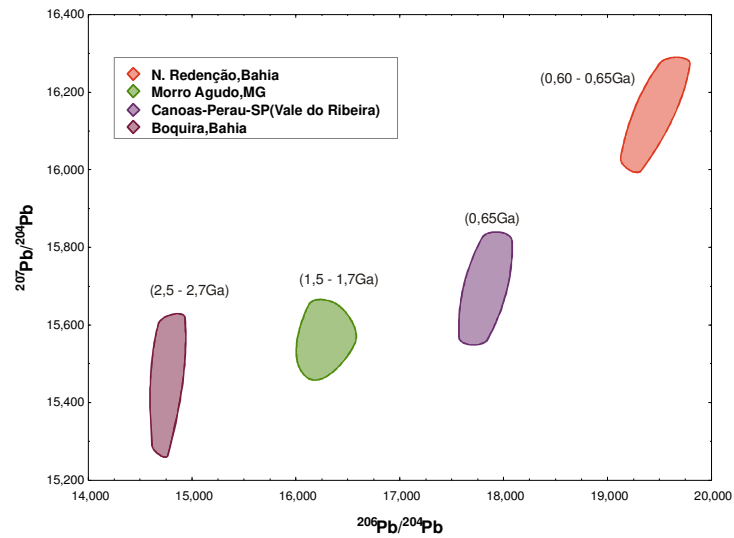


Figura 4 – Diagrama isotópico em campos das razões $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ dos depósitos brasileiros .

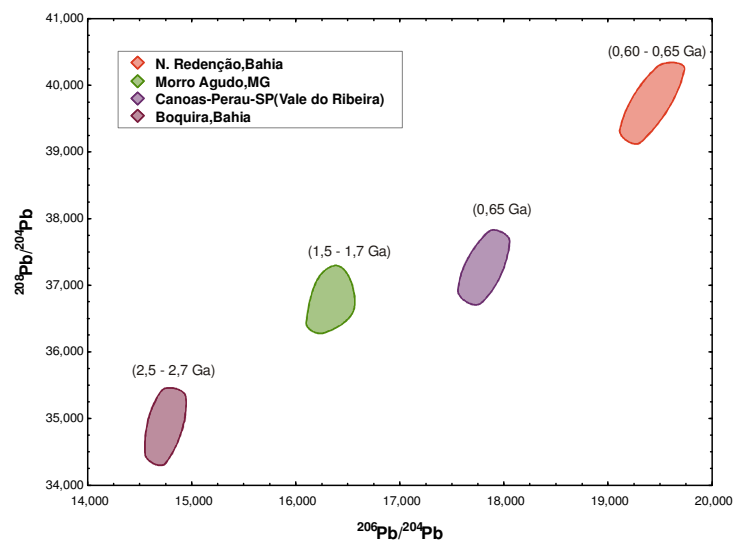


Figura 5 – Diagrama isotópicos em campos das razões $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ dos depósitos brasileiros.

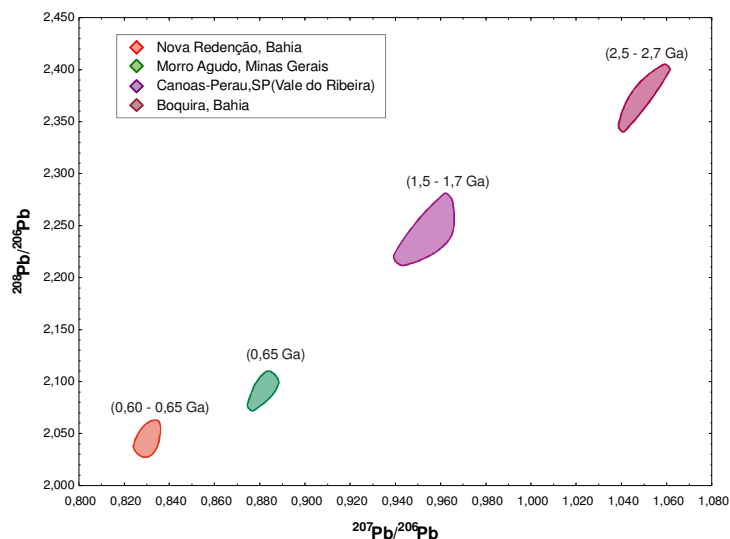


Figura 6 – Diagrama isotópico em campos das razões $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ dos depósitos brasileiros.

No diagrama $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ observamos que o posicionamento dos depósitos se invertem, devido não ter relação com o ^{204}Pb , então com valores mais baixos são os depósitos de Nova Redenção e os depósitos com valores mais altos são de Boquira.

5.3.2 Comparação das assinaturas isotópicas dos depósitos brasileiros com as dos depósitos da Europa Ocidental

Quando comparados com os depósitos europeus, a variação de composição isotópica de Pb dos depósitos brasileiros no diagrama $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ apresentam um espalhamento muito maior na direção dos valores mais altos o que é consistente com a idade muito maior dos depósitos de Boquira e de Canoas (figura 7). O campo definido pelos depósitos da Europa Ocidental também se distingue daqueles dos depósitos brasileiros neoproterozóicos, entretanto, apesar de serem mais jovens (paleozóicos), os campos dos depósitos europeus localizam-se no intervalo entre os campos dos depósitos de Nova Redenção e Morro Agudo. Esse comportamento se deve provavelmente a uma natureza distinta das rochas fontes do Pb que evoluíram em ambientes mais ricas em urânio e tório no caso dos depósitos europeus. No caso do depósito de

Morro Agudo, o Pb dos depósitos da Europa ocidental se destacam com razões $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ são comparativamente um pouco mais altas para as mesmas razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$.

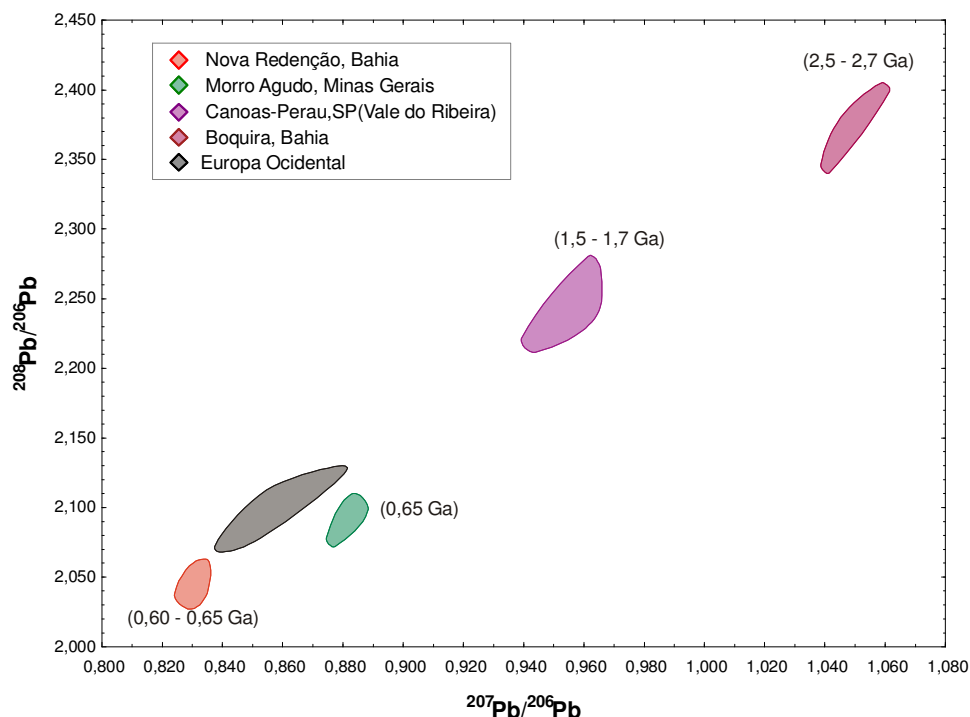


Figura 7 – Diagrama isotópico em campos das razões $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ dos depósitos brasileiros e depósitos europeus.

6. MATERIAL E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

6.1 MATERIAL

O material de estudo utilizado nesta dissertação consiste em vidrados de azulejos históricos utilizados em fachadas de alguns prédios históricos da cidade de Belém, e também algumas amostras de frisos provenientes dessas mesmas fachadas. Ao todo o material cedido consistiu um acervo de 50 amostras de azulejos e frisos antigos do século XIX e início do XX. Foram analisadas 36 amostras de azulejos (23 portugueses, 5 ingleses, 4 franceses e 4 alemães). Em complemento, azulejos provenientes da Cidade de São Luis e de origem desconhecida (1 do século XVII, 4 do século XVIII e 1 do século XIX) foram também analisados.

Os azulejos de procedência conhecida foram fabricados no final do século XIX e início do século XX. Alguns possuem marca no tardoz indicando a fábrica em que foi produzido, mas a maioria não possuía estas marcas. Além dessas amostras antigas, 08 amostras brasileiras

constituídas por azulejos atuais, que são amostras de Belém e de São Luís, estes azulejos de decoração. As informações concernentes ao acervo de azulejos e frisos analisados nesse trabalho foram recapituladas na tabela 1.

Tabela 1- Informações sobre os azulejos históricos e atuais estudados

Amostra	País de origem	ICP/TIMS	MARCA	FÁBRICA	ÉPOCA	OBSERVAÇÕES
P1	Portugal	ICP-MS	-	Não identificada	Fim XIX - Início XX	Provavelmente de fábricas do Porto (Portugal)
P2	Portugal	ICP-MS	-	Viúva Lamego	Fim XIX	
P3	Portugal	ICP-MS	JPV	João Pereira Valente	XIX	
P4ii	Portugal	ICP-MS	A. Acosta das Devesas	A. Acosta das Devesas	Fim XIX - Início XX	
P5	Portugal	ICP-MS	-	Não identificada	Fim XIX - Início XX	
P7	Portugal	ICP-MS	-	Não identificada	Fim XIX - Início XX	
P8	Portugal	ICP-MS	-	Não identificada	Fim XIX - Início XX	
P9	Portugal	ICP-MS	-	Viúva Lamego	Fim XIX	
P10	Portugal	ICP-MS	Carvalhinho Porto	Carvalhinho	Fim XIX - Início XX	
P11	Portugal	ICP-MS	-	Não identificada	Fim XIX - Início XX	origem portuguesa Provável
P12	Portugal	ICP-MS	A. Acosta das Devesas	A. Acosta das Devesas	Fim XIX - Início XX	
P13	Portugal	ICP-MS	-	Sacavem	Fim XIX - Início XX	
P13(biscoito)	Portugal	ICP-MS	-	Sacavem	Fim XIX - Início XX	
P14	Portugal	ICP-MS	Sacavem	Sacavem	Fim XIX - Início XX	
P15	Portugal	ICP-MS	-	Não identificada	Fim XIX - Início XX	origem portuguesa Provável
PPP	Portugal	ICP-MS	-	Não identificada	XIX	
AZP-BM	Portugal	TIMS	-	Não identificada	-	
P67	Portugal	TIMS	-	Viúva Lamego	Fim XIX - Início XX	
AZPR1-SN	Portugal	TIMS	-	Não identificada	XIX	
AZPR-SN	Portugal	TIMS	-	Não identificada	-	
AZP-51C	Portugal	TIMS	-	Não identificada	XIX	
P20	Portugal	TIMS	Carvalhinho	Carvalhinho	Fim XIX - Início XX	
AZP94	Portugal	TIMS	A. Acosta das Devesas	A. Acosta das Devesas	Fim XIX - Início XX	
BGP	Portugal	TIMS	-	Não identificada	XIX	
I2	Inglaterra	ICP-MS	-	Não identificada	-	
LONGPORT	Inglaterra	TIMS	Longport	Longport	-	
FR-I-02	Inglaterra	TIMS	-	Não identificada	Fim XIX - Início XX	
FR-I-01	Inglaterra	TIMS	-	Não identificada	Fim XIX - Início XX	
FR-I-03	Inglaterra	TIMS	-	Não identificada	Fim XIX - Início XX	
F1	França	ICP-MS	H-TE Boulenger	H-TE Boulenger	Fim XIX - Início XX	
AZF2	França	ICP-MS	-	Não identificada	-	
ND-56-FR	França	TIMS	Desvres	Desvres	-	
FM	França	TIMS	Longwy	Longwy	-	

PPA-C-AL	Alemanha	ICP-MS	-	Não identificada	-
A1	Alemanha	ICP-MS	Villeroy-Boch	Villeroy-Boch	Fim XIX - Inicio XX
FR-AL	Alemanha	ICP-MS	Made in Germany	Não identificada	Provavelmente início XX
A91	Alemanha	TIMS	Villeroy-Boch	Villeroy-Boch	Fim XIX - Inicio XX
PMCA	Desconhecido	TIMS	Padrão Maçaroca	Não identificada	XVII
CMJ	Desconhecido	TIMS	-	Não identificada	XVIII
PMJ-07	Desconhecido	TIMS	-	Não identificada	XVIII
PMJ-08	Desconhecido	TIMS	-	Não identificada	XVIII
PM-05	Desconhecido	TIMS	-	Não identificada	XVIII
SNAC	Desconhecido	TIMS	-	Não identificada	Fim XIX
RE-PAR-01	Brasil	ICP-MS	-	Eliane	XXI
RE-PAR-02	Brasil	ICP-MS	-	Eliane	XXI
AZ-VL-VB	Brasil	ICP-MS	-	-	
10x10-26	Brasil	TIMS	-	-	XXI
10x10-OL- BRA	Brasil	TIMS	-	-	XXI
12x12-OL	Brasil	TIMS	-	-	XXI
SLI	Brasil	TIMS	Azulejo de decoração	-	XXI
SLPH	Brasil	TIMS	Azulejo de decoração	-	XXI

A maioria das amostras foi cedida pela Doutora Thais Sanjad da Faculdade de Arquitetura da UFPA e as restantes foram cedidas pelo Dr. Rômulo S. Angélica do Instituto de Geociências da UFPA, ambos pesquisadores do Grupo Geoquímica Aplicada do Instituto de Geociências da UFPA. Foram realizados estudos com o intuito de estudar a composição mineralógica e química dos vidrados de azulejos do final do século XIX e início do XX e a sua caracterização física, enfatizando as possíveis fragilidades do mesmo. As análises realizadas foram na microscopia eletrônica de varredura (MEV), a difração de raio-X, informações contidas na tese de doutorado de Thais Sanjad e em um livro sobre azulejaria, recém publicado (Sanjad e Costa, 2009).

Destes azulejos foram retiradas pequenas quantidades (lascas) de vidro para a realização dos procedimentos experimentais, para análise isotópica essa pequena quantidade de amostra se explica pelo fato do vidro conter alta porcentagem de chumbo (Wolf et al., 2003). Além disso, evitaram-se grandes danificações nas amostras cedidas.

As lascas de vidrados foram retiradas de fragmentos de azulejos, como também de azulejos inteiros. Estas lascas foram retiradas com o auxílio de uma lâmina de bisturi, a qual conseguia retirar pequenas quantidades sem danificar, dos fragmentos poderíamos aproveitar o máximo de vidro, já dos azulejos inteiros, tínhamos que retirar o vidro das bordas ou então da parte frontal caso este já estivesse danificado e em fase de restauração.

6.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

6.2.1. Introdução

Nesse capítulo, serão apresentados os protocolos analíticos utilizados para o processamento químico (dissolução) das amostras e extração de Pb assim como das análises isotópicas por espectrometria de massa. Primeiramente será apresentada uma breve descrição dos procedimentos para a extração química do Pb. Em seguida serão apresentados os métodos de análises isotópicas por espectrometria de massa por termo-ionização (TIMS) e espectrometria de massa com plasma acoplado (ICP-MS). Finalmente, os dados analíticos obtidos nos diversos testes de procedimentos experimentais serão apresentados com uma comparação entre os resultados isotópicos por TIMS e por ICP-MS.

6.2.2. Processamento das amostras e extração do Pb

Os procedimentos experimentais utilizados para as análises por espectrometria de massa ICP-MS no laboratório da UFRGS, e por espectrometria de massa TIMS no laboratório da UFPA foram muito similares, sendo que no caso das análises por TIMS, foi necessário implementar algumas pequenas adaptações.

Independentemente dos procedimentos adotados, a quantidade de amostra utilizada foi em torno de 2 mg. Apesar de não se ter dados quantitativos sobre as concentrações de Pb nos azulejos estudados, os estudos realizados por Sanjad e Costa (2009) por MEV com EDS indicam que o PbO, junto com SiO₂ constituem os componentes químicos principais do vidro dos azulejos, o que significa que uma quantidade de 2mg de amostra deve ser suficiente para uma análise isotópica de Pb em boas condições. O procedimento de extração de chumbo consiste de uma dissolução ácida sem separação e purificação de Pb, inspirado daquele utilizado para a análise de Pb de galena. O procedimento normalmente usado para galena consiste na pesagem de 2mg de amostra em cadinho limpo de teflon, a qual sofre posteriormente um ataque ácido de 2-3 gotas de HBr 8N, seguida de evaporação da solução em uma chapa à 100°C. Após a evaporação, é realizada uma nova etapa de ataque ácido com 2mL de HNO₃ concentrado, deixando os cadinhos na chapa aquecedora para evaporar à 100°C. Então 2mL de HNO₃ concentrado e 4mL H₂O milliQ são adicionados e é realizada a retirada de uma alíquota desta solução para ser analisada por espectrometria de massa. Entretanto, pelo fato do vidro ser formado por silicato e não por sulfeto como no caso da galena, a utilização de HF em lugar de HNO₃ é preferível para que a dissolução se tornasse mais eficiente. Sendo assim, o procedimento adotado, após a pesagem de 2mg de amostra em cadinho de teflon, consiste em adicionar 4mL de HF concentrado. Em seguida, o cadinho é levado à chapa a 100°C. Após evaporação, 2-3 gotas de HBr 8N concentrado são adicionadas e evaporadas novamente a 100°C. Posteriormente, acrescenta-se 2mL de HNO₃ concentrado + 4mL H₂O milliQ. Uma alíquota é retirada desta solução, sendo transferida para outro cadinho junto com 20µL de H₃PO₄ e levada para chapa até a secura a 100°C.

No caso do procedimento experimental para análises isotópicas TIMS, foi necessário efetuar algumas modificações para melhorar os resultados isotópicos, que consistiram apenas da mudança na diluição da solução para aumentar a concentração de Pb. Em paralelo, algumas tentativas de separação química do Pb por cromatografia em resina de troca iônica visando

purificar o Pb foram realizadas. Nesse caso, o procedimento utilizado foi aquele desenvolvido por Manhés (1982), e adaptado às condições do Laboratório Pará-Iso por Rodrigues (1992).

Tanto no laboratório de geocronologia da UFRGS, quanto na UFPA, os reagentes (ácidos) utilizados no processamento químico são concentrados e purificados (bidestilados) e a água utilizada é também de alta pureza, (obtida pelo equipamento Millipore modelo MilliQ), para garantir os mínimos níveis de contaminação por Pb do ambiente. Novamente pelo fato do material utilizado possuir teores muito elevados de Pb, a contaminação pelo Pb do ambiente torna-se desprezível em relação aos Pb extraído das amostras.

Para a análise isotópica no TIMS, retirou-se uma alíquota de amostra, adicionou-se H_3PO_4 e evaporou-se, em seguida as amostras foram depositadas em filamento de Re, previamente limpos. Os filamentos são acondicionados em um tambor e este é colocado no espectrômetro para o início das análises. As composições isotópicas de Pb foram obtidas no Laboratório de Geologia Isotópica (Pará-Iso) da Universidade Federal do Pará, utilizando o espectrômetro FINNIGAN MAT 262.

Para análise isotópica no MC-ICP-MS, retirou-se uma alíquota de amostra, evaporou-se e em seguida foi dissolvida em HNO_3 3% (2-3 mL) com a cerca de 50 ppb de Tl, o qual foi utilizado para correção do fracionamento do Pb durante as análises. As composições isotópicas de Pb foram obtidas no Laboratório de Geologia Isotópica da Universidade do Rio Grande do Sul, utilizando o espectrômetro da massa com fonte plasma - Neptune MC-ICP-MS.

6.2.3 Análises Isotópicas

A espectrometria de massa tem sido a técnica mais utilizada entre todos os modernos instrumentos de análise geocronológica e geologia isotópica. Os espectrômetros de massa são instrumentos que determinam a composição isotópica dos elementos de acordo com a relação massa/carga eletrônica, sob a ação combinada, geralmente, dos campos elétrico e magnético. Em síntese, o método consiste na separação das massas e medida de suas abundâncias (Kawashita et al., 1991).

Um espectrômetro de massa é composto por três componentes principais: uma fonte de íons, o analisador de massa e o detector. Na fonte de íons, os componentes de uma amostra são convertidos em íons, pela ação de um agente ionizante, os íons positivos ou negativos são imediatamente acelerados em direção ao analisador de massa. A função do analisador de massa é

separar tais íons de acordo com sua relação massa-carga (m/z). Os espectrômetros de massa podem se classificados em várias categorias dependendo da natureza do analisador de massa. Finalmente um detector recebe os íons que foram separados pelo analisador, transformando a corrente de íons em sinais elétricos que são processados, armazenados na memória de um computador e mostrados em uma tela.

A abundância de cada isótopo é determinada por uma corrente de íons correspondentes, capturados pelo detector Faraday ou por outro sistema de detecção de íons. Outros métodos de separação de massa são possíveis, mais são pouco usados para uma medida isotópica precisa.

Nesta dissertação foram utilizados dois tipos de espectrômetro de massa, o espectrômetro de massa por termo-ionização – TIMS e espectrômetro de massa com plasma acoplado - ICP-MS, que serão descritos a seguir.

6.2.3.1 Espectrômetro de Massa por Termo-Ionização – TIMS

O espectrômetro de massa por termo-ionização (TIMS) foi considerado por muitos anos uma das técnicas mais precisas para a medida de razões isotópicas para o chumbo. Entretanto, nesta técnica os resultados são extremamente sensíveis à preparação de amostra e condições instrumentais (Platzner, 2001).

Antes de serem colocados em um filamento e introduzidos no espectrômetro de massa TIMS, os elementos químicos a serem analisados devem ser extraídos das rochas ou minerais alvos de estudo geocronológico ou isotópico por dissolução ácida e, na maioria dos casos, purificados por cromatografia de troca iônica. Posteriormente estes filamentos são acondicionados no tambor e inseridos no espectrômetro (figura 8). Os íons gerados pelo calor do filamento são acelerados por campo elétrico e fracionados de acordo com sua proporção massa/carga elétrica. Por meio da regulagem de campo magnético, o íon do isótopo selecionado é conduzido ao detector constituído por “Faraday cup”, chamado também de “Faraday collector”, para ser medido.

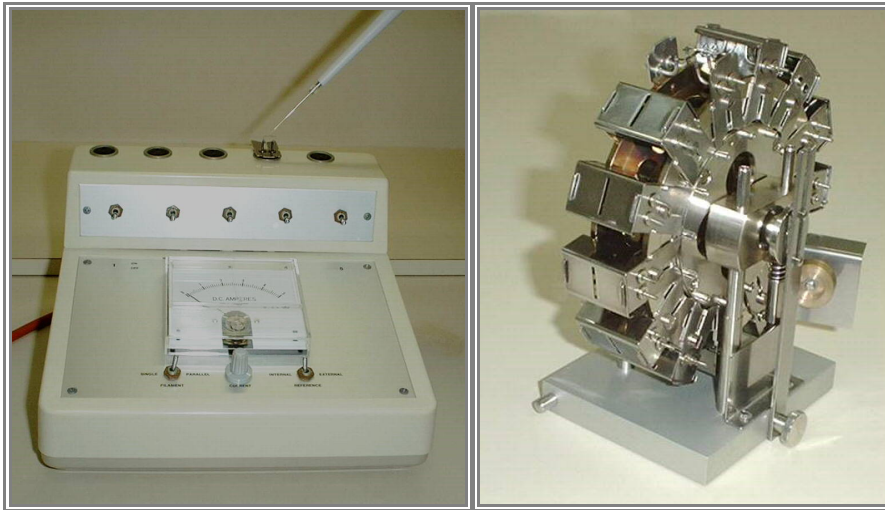


Figura 8 – À esquerda a foto do equipamento onde se faz depósito das amostras; à direita o tambor já com os filamentos acondicionados pronto para entrar no espectrômetro de massa.

As amostras a serem ionizadas são depositadas sobre um filamento metálico previamente limpo. Os filamentos mais utilizados são de metais refratários (Re, Ta, Pt e W). Basicamente existem três tipos de arranjos geométricos para ionização: filamento simples, duplo e triplo. A eficiência de ionização para determinado elemento químico varia em função do tipo de filamento utilizado, ou da função de trabalho f e do potencial de ionização I do elemento desejado. A função de trabalho é definida na teoria clássica como a energia necessária para que um elétron possa vencer a barreira potencial e ficar livre do metal no vácuo, enquanto que o potencial de ionização é definido como a energia mínima necessária para arrancar um elétron de um átomo. Os espectrômetros que utilizam esta técnica de ionização são denominados de espectrômetro de massa por termo-ionização (TIMS). A eficiência pode ser alterada se usarmos duplo ou triplo filamento, bem como a forma de deposição. Por exemplo, quando o Sr é depositado com solução de H_3PO_4 sobre o filamento de Ta aumenta-se a eficiência em mais de 10 vezes em relação a qualquer outro tipo de reagente. Do mesmo modo, a deposição de Pb com a mistura de solução de H_3PO_4 e sílica-gel sobre o filamento de Re aumenta em muito a eficiência de ionização.

O espectrômetro de massa TIMS utilizado no Pará-Iso é o FINNIGAN MAT 262 (figura 9), que é um espectrômetro multicoletor com oito coletores de Faraday (8 móveis e 1 fixo). Também está equipado com um multiplicador de elétron acoplado com um contador de partícula.

Este espectrômetro faz análises isotópicas de forma rotineira principalmente dos elementos, Pb, Sr, Nd, Sm, U, Th .



Figura 9 – Espectrômetro de massa FINNIGAN MAT 262 com multicoletores, utilizado no laboratório Pará-Iso da UFPa.

6.2.3.2 Espectrômetro de Massa com Plasma Acoplado – MC-ICP-MS

O princípio do espectrômetro de massa com plasma acoplado - ICP-MS (figura 10) é baseado na formação de um plasma de argônio numa tocha de quartzo através de uma fonte de radiofrequência. A quantidade de energia liberada pela fonte excita o argônio formando um plasma. Espectrômetros de massa ICP-MS são comumente usados nas determinações de concentrações de elementos traços em amostras geológicas. Esse equipamento oferece várias vantagens, como o tempo de análise relativamente rápido e a facilidade com que são determinadas baixas concentrações (Amante, 2002).

A introdução do plasma acoplado induzido (ICP), fontes de íons em análises elementais, e, mais recentemente, a introdução de múltiplos coletores ao espectrômetro de massa ICP, (MC-ICP-MS) em análises de razões isotópicas, é considerado um procedimento de medidas analíticas aperfeiçoadas pela eliminação da demorada preparação da amostra, especialmente para metais pesados, e abriu a possibilidade de realizar análises isotópicas de grande precisão em um grande número de elementos químicos.

O plasma é definido como o alto estado de energia de um gás no qual praticamente todos os átomos e moléculas são ionizados. Para iniciar o protoplasma, um fluxo de gás é semeado com elétrons livres oriundos de uma faísca de alta tensão de enorme potencial capaz de vencer a resistência dielétrica do gás. O plasma é sustentado por meio de campos elétrico e magnético flutuantes produzidos pelo gerador de onda de rádio frequência (RF) da ordem de 40 MHz que é produzida dentro de uma bobina de carga (“load coil”). Estes campos acoplam as energias no plasma por meio de aceleração de elétrons livres da periferia para uma zona interna da bobina de carga. Esta zona é conhecida como a região de adição de energia. A energia é então transferida para outra espécie de plasma por meio de colisão. O gás de argônio atinge uma temperatura de 6000 a 8000°K na porção central do plasma para um fluxo de 0.7 litros por minuto e a uma pressão de 1,25 bar. Devido ao alto estado de energia do plasma, as moléculas injetadas dentro da tocha são quebradas em seus constituintes elementos químicos que por sua vez, são ionizados (Sato e Kawashita, 2002).

A técnica de plasma acoplada indutivamente (ICP) produz com maior eficiência o feixe de íons, que são analisados por meio de espectrometria de massas (ICP/MS). Outra vantagem do ICP em relação às outras formas de ionização é quanto ao mecanismo de introdução de amostra, que se dá através do processo clássico de nebulização ou injeção de átomos ou moléculas liberados por abrasão a laser. Em ambos os casos, a introdução de amostras é operada em condições de pressão ambiental. O espectrômetro de massa com plasma acoplado utilizado no Laboratório de Geologia Isotópica da Universidade do Rio Grande do Sul é um espectrômetro de massa com fonte plasma – THERMO-FINNIGAN Neptune - MC-ICP-MS, com 9 coletores tipo Faraday ou mini contadores de íons baseados em multiplicadores de elétrons de dinodo contínuo .



Figura 10 – O espectrômetro de massa com fonte plasma Neptune MC-ICP-MS do Laboratório de Geologia Isotópica da URGs.

6.2.3.3 Fracionamento Isotópico

Fracionamento isotópico é quando, durante o processo de ionização, há um fracionamento de massas, ou seja, uma mudança de razão entre as massas, sendo uma priorizada em relação à outra tornando necessária uma correção para a razão isotópica medida.

Na análise isotópica do Pb, no espectrômetro de massa TIMS, uma correção externa precisa ser feita já que o chumbo possui apenas um isótopo não-radiogênico (^{204}Pb), que impossibilita o uso da normalização interna para corrigir o fracionamento isotópico no processo de termo-ionização, pois não há nenhuma razão isotópica fixa para esse elemento. A correção depende do comportamento do fracionamento uniforme entre padrões e diferentes amostras. Uma correção pode ser feita para todas as análises. No caso do Pb, o uso de sílica gel nos filamentos reduziu drasticamente a magnitude desse fracionamento. Devido à troca de nível de energia de ligação ter inibido o aumento de temperatura, o fracionamento isotópico diminuiu com o aumento da temperatura (Estumano,2001).

A correção nos espectrômetros de massa TIMS é feita com o auxílio de soluções padrões com composições isotópicas perfeitamente conhecidas e calibradas, as quais determinam o fator

de correção (fator de discriminação da massa) que será aplicado nas medidas isotópicas obtidas para as amostras.

No caso do espectrômetro de massa com plasma acoplado, utilizou-se o elemento tálio (Tl) para corrigir o fracionamento do Pb. Os íons ^{203}Tl , ^{205}Tl , ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb e ^{208}Pb são monitorados simultaneamente. Os isótopos de Tl são utilizados para normalizar, ou seja, corrigir as razões isotópicas do Pb para possíveis efeitos de fracionamento isotópico (Platzner, 2001).

Para um controle na correção das análises das amostras é também necessário a leitura de NBS. No caso do espectrômetro MC-ICP-MS foi lido o NBS 981 e no TIMS o NBS 982. Serão apresentadas nas tabelas abaixo o valor dos padrões analisados em cada espectrômetro:

Para o controle da correção de fracionamento das análises das amostras é também necessário a leitura de padrões internacionais NBS. No caso do espectrômetro ICP-MS Neptune foi utilizado o padrão NBS 981 e no caso do espectrômetro de massa TIMS Finnigan MAT 262, o padrão NBS 982 “equal atoms”. Um exemplo dos resultados de análises de padrão é apresentado nas tabelas 2 e 3 para ICP-MS e TIMS, respectivamente.

Tabela 2 – Resultados isotópicos do padrão NBS-981, obtidos no espectrômetro de massa ICP-MS Neptune (uma análise):

NBS 981 LGI c/ Tálcio												
Iden.lab.	²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb	SE (%)	²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb	SE (%)	²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb	SE (%)	²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb	SE (%)	²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb	SE (%)	²⁰³Tl/²⁰⁵Tl	SE (%)
NBS-981	16,9343	0,0048	15,4872	0,0052	36,6833	0,0063	2,1662	0,0009	0,9145	0,0006	0,4134	0,0007
NBS-981	16,9328	0,0036	15,4847	0,0041	36,6769	0,002	2,1661	0,0013	0,9145	0,0006	0,4126	0,0289
NBS-981	16,9428	0,0036	15,4881	0,0046	36,7103	0,0044	2,1667	0,0011	0,9141	0,0011	0,4133	0,0013
NBS-981	16,9390	0,0031	15,4876	0,0031	36,6982	0,0042	2,1665	0,0018	0,9143	0,0004	0,4132	0,0014
NBS-981	16,9360	0,0015	15,4888	0,0015	36,6881	0,0035	2,1663	0,0009	0,9146	0,0007	0,4114	0,0029
NBS-981	16,9344	0,0023	15,4873	0,002	36,6849	0,0019	2,1663	0,0009	0,9145	0,0009	0,4115	0,0217
NBS-981	16,9346	0,0061	15,4874	0,0055	38,6852	0,0062	2,1663	0,0011	0,9145	0,0008	0,4107	0,0030
NBS-981	16,9343	0,0027	15,4874	0,0038	36,6863	0,0042	2,1664	0,0014	0,9146	0,0009	0,4114	0,0186
NBS-981	16,9348	0,0066	15,4878	0,0061	36,6869	0,0055	2,1663	0,0017	0,9145	0,0013	0,4113	0,0037
NBS-981	16,9343	0,0034	15,4875	0,0020	36,6842	0,0038	2,1663	0,0011	0,9145	0,0009	0,4127	0,0030
NBS-981	16,9343	0,0029	15,4873	0,0029	36,6855	0,0032	2,1664	0,0011	0,9146	0,0005	0,4129	0,0017
NBS-981	16,9340	0,003	15,4865	0,0018	36,6832	0,002	2,1663	0,0013	0,9145	0,0006	0,4129	0,0100
NBS-981	16,9337	0,0034	15,4863	0,0035	36,6828	0,0039	2,1663	0,0014	0,9145	0,0009	0,4130	0,0013
Valor Médio	16,93533		15,48722		36,84122		2,16633		0,91448			
Desvio Padrão (abs)	0,00268		0,00098		0,55412		0,00015		0,00013			

Tabela 3 - Resultados isotópicos do padrão NBS-982, obtidos no espectrômetro de massa TIMS (4 análises distintas):

NBS 982 TIMS

	²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb	2σ	²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb	2σ	²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb	2σ	²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb	2σ
NBS 982	36,73133	0,02962	17,14942	0,02064	36,72187	0,05884	0,46690	0,00019
NBS 982	36,76811	0,03123	17,17210	0,02176	36,79485	0,06201	0,46706	0,00020
NBS 982	36,73682	0,02962	17,15444	0,02068	36,73272	0,05882	0,46694	0,00019
NBS 982	36,77748	0,02985	17,18313	0,02077	36,81596	0,05913	0,46723	0,00019
Valor Médio	36,75343	0,03008	17,16477	0,01580	36,76635	0,04499	0,46703	0,00019
Desvio Padrão(abs)	0,019735	0,000673	0,013536	0,002354	0,039948	0,026003	0,000129	3,53553E-06

6.3 RESULTADOS ANALÍTICOS DOS TESTES DE PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Serão apresentados a seguir os resultados analíticos dos testes iniciais por espectrometria de massa ICP-MS e por TIMS. Os resultados serão comparados e discutidos para avaliar e justificar os procedimentos de extração de Pb adotados assim como para verificar se os dados obtidos pelos dois métodos de determinação isotópica podem ser tratados em conjunto nos diagramas de assinatura isotópica de Pb em diagramas $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, junto com os campos de assinatura isotópica dos depósitos da Europa Ocidental.

6.3.1. Análises de amostras em lascas ou pulverizadas por espectrometria de massa ICP-MS

No Laboratório de Geocronologia da UFRGS, onde foram iniciadas as primeiras análises isotópicas de azulejos, foram realizados testes comparativos em amostras pulverizadas e em pequenas lascas de azulejos utilizando o procedimento de dissolução com HF e análises no espectrômetro de massa MC-ICP-MS, visando verificar possíveis diferenças nas assinaturas isotópicas. Os testes foram realizados em três amostras distintas (amostras P5, P9 e AZF2) e os resultados isotópicos estão apresentados na tabela 4.

Tabela 4 - Composição isotópica de Pb em amostras de azulejo em lasca e em pó, determinada com Neptune

Amostras	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	SE (%)	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	SE (%)	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	SE (%)	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	SE (%)	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	SE (%)
P5 pó	16,989	0,004	15,495	0,005	36,823	0,004	2,168	0,002	0,912	0,001
P5 lasca	16,969	0,001	15,492	0,001	36,800	0,002	2,169	0,001	0,913	0,000
P9 pó	18,350	0,007	15,640	0,007	38,441	0,006	2,095	0,001	0,852	0,001
P9 lasca	18,344	0,007	15,637	0,007	38,434	0,006	2,095	0,001	0,853	0,001
AZF2 pó	18,351	0,013	15,643	0,012	38,400	0,012	2,093	0,002	0,852	0,002
AZF2 lasca	18,342	0,016	15,640	0,016	38,386	0,015	2,093	0,001	0,853	0,001

Nas três amostras analisadas as composições isotópicas de Pb foram similares dentro do erro analítico. As diferenças maiores foram observadas para as razões isotópicas envolvendo o ^{204}Pb , enquanto que para as razões $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, essas diferenças foram mínimas. Como o processo de extração da amostra dos azulejos produz geralmente um pó, utilizou-se amostras pulverizadas nesse trabalho. Entretanto, os resultados mostram que é possível utilizar indiscriminadamente fragmentos de azulejo ou o material pulverizado.

6.3.2. Análises de amostras por espectrometria de massa TIMS e comparação por espectrometria de massa ICP-MS

Para a realização das análises isotópicas por espectrometria por termo-ionização (TIMS) no Laboratório de geocronologia da UFPa, foram escolhidas em um primeiro momento duas amostras que tinham sido analisadas previamente no espectrômetro de massa ICP-MS da UFRGS (Amostras P₇ e P₉). Inicialmente essas amostras foram processadas segundo o mesmo protocolo analítico de dissolução e diluição que aquele utilizado para as análises no Neptune e assim esta análise foi identificada por TIMS – etapa 1. Como os resultados não foram satisfatórios, devido ao baixo sinal de Pb da maioria das amostras. Então foram realizados testes reduzindo a diluição da solução de Pb e identificados como TIMS – etapa 2 e efetuando uma extração e purificação do Pb por cromatografia em resina de troca iônica (TIMS – separação química). Os resultados analíticos estão apresentados na tabela 3.

Após essas etapas, foi realizada uma nova etapa, desta vez reduzindo a diluição da solução de Pb e identificados como TIMS – etapa 2. No caso desses últimos testes, foram utilizadas mais duas amostras (Amostras P12 e PPP), além das amostras P₇ e P₉ (Tabela 6).

Tabela 5 - Composição isotópica de Pb das amostras de vidro de azulejo P7 e P9, obtidos espectrometria ICP-MS e por espectrometria TIMS (etapa 1: mesmo processamento das amostras que para as análises no ICP-MS; SQ: separação e purificação de Pb por cromatografia em resina de troca iônica)

Amostra (Espectrômetro)	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2σ	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2σ	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2σ	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	2σ	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	2σ
P ₇ (ICP)	18,345	0,006	15,635	0,005	38,430	0,005	0,852	0,002	2,095	0,002
P ₉ (ICP)	18,347	0,007	15,638	0,008	38,433	0,008	0,852	0,001	2,095	0,001
P ₇ (TIMS) - etapa 1	18,440	0,044	15,681	0,056	38,745	0,184	0,850		2,101	
P ₉ (TIMS) - etapa 1	18,539	0,021	15,744	0,022	38,748	0,069	0,849		2,090	
P ₇ (TIMS) - SQ	18,357	0,015	15,648	0,019	38,486	0,062	0,852		2,096	0,002
P ₉ (TIMS) - SQ	18,387	0,015	15,687	0,019	38,603	0,062	0,853		2,099	0,002

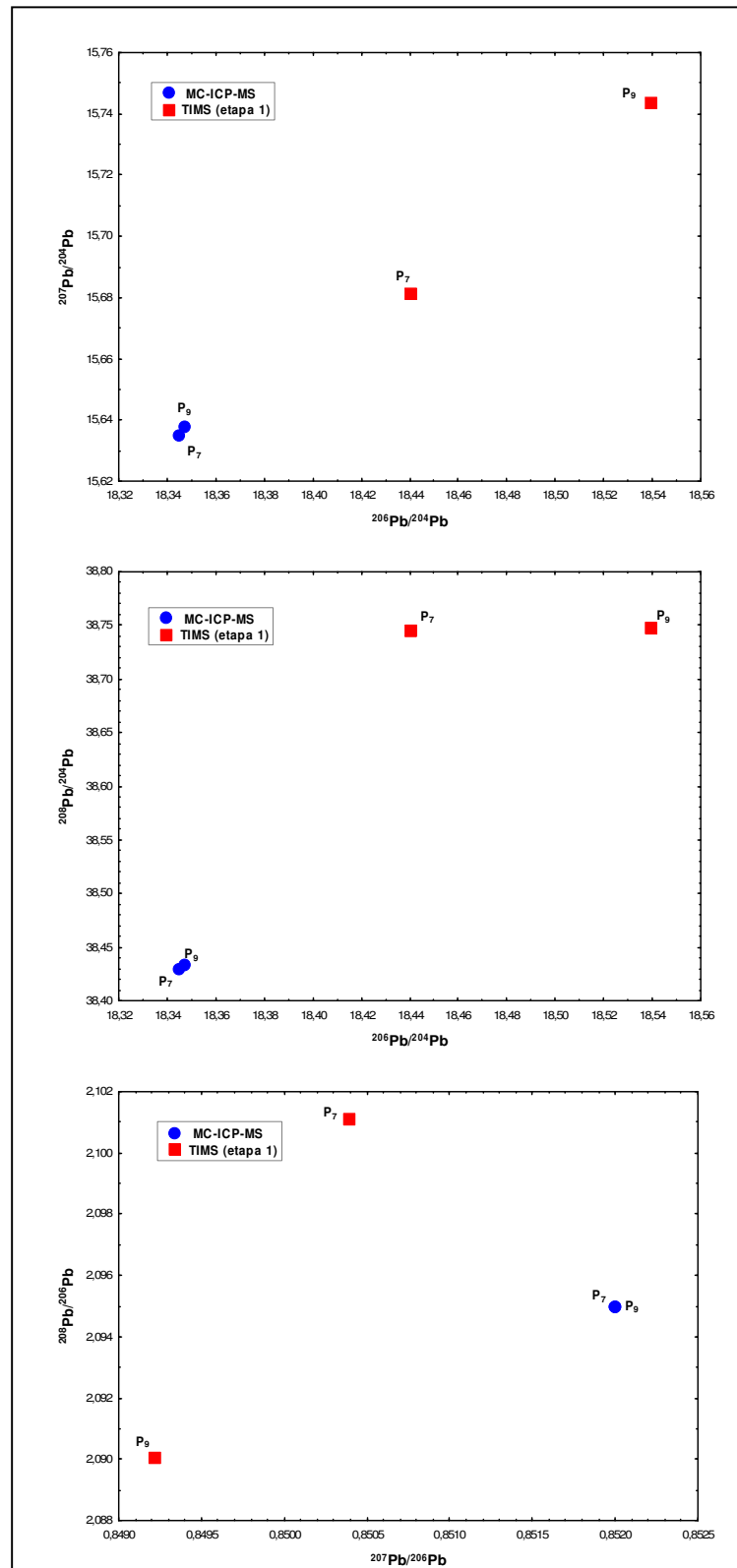


Figura 12 - Comparação dos resultados de amostras analisadas nos espectrômetros de massa MC-ICP-MS e TIMS - etapa 1.

Os resultados das análises ICP-MS e TIMS–etapa 1 são apresentados na figura 11. Enquanto que as composições isotópicas das amostras P₇ e P₉ no espectrômetro de massa ICP-MS foram muito parecidas, os resultados analíticos TIMS – etapa 1, obtidos no espectrômetro de massa TIMS, apresentaram uma grande diferença de valores em comparação com dados de mesmas amostras obtidos no espectrômetro de massa ICP-MS assim como entre as duas amostras. A baixa intensidade do sinal do Pb durante as análises isotópicas no espectrômetro de massa TIMS elevou significativamente os erros sobre as razões isotópicas e poderia explicar as variações encontradas, junto com o fato que, no caso de sinal analítico muito baixo, o fracionamento de massa pode ser muito elevado devido à pequena quantidade de Pb e produzir um aumento das razões isotópicas. Como comentado anteriormente, para a correção deste problema, foram realizados dois tratamentos químicos distintos:

1. Separação química do Pb em resina de troca iônica após dissolução da amostra, para purificar o Pb e eliminar possíveis elementos que estariam interferindo na análise isotópica inibindo a emissão do Pb no espectrômetro TIMS.
2. Redução da diluição da solução após dissolução da amostra e extração de Pb com HF, mantendo o mesmo procedimento que a etapa - 1.
3. As modificações do procedimento experimental envolvendo uma separação química e purificação do Pb são descritas a seguir:
4. O procedimento experimental consistiu em condicionar em HBr*** a solução da amostra após dissolução com HF e transferir a solução em uma coluna de resina de troca iônica (DOWEX AG 1X8 200-400 mesh) (figura 12), previamente lavada com HCl*** (6N) e água ultra-pura e condicionada com HBr*** (0,5N). Após a passagem da solução da amostra pela coluna, a eluição do Pb é realizada em meio HCl*** (6N). Para facilitar a aglutinação do chumbo acrescenta-se 20µL de H₃PO₄ (0,125M) e a solução com Pb é evaporada totalmente a 100°C.



Figura 13 – Microcolunas de separação química de Pb das amostras por cromatografia em resina de troca iônica.

A figura 14 mostra os resultados analíticos obtidos nas amostras P7, P9 após separação química, assim como os resultados da análise dessas duas amostras por espectrometria ICP-MS.

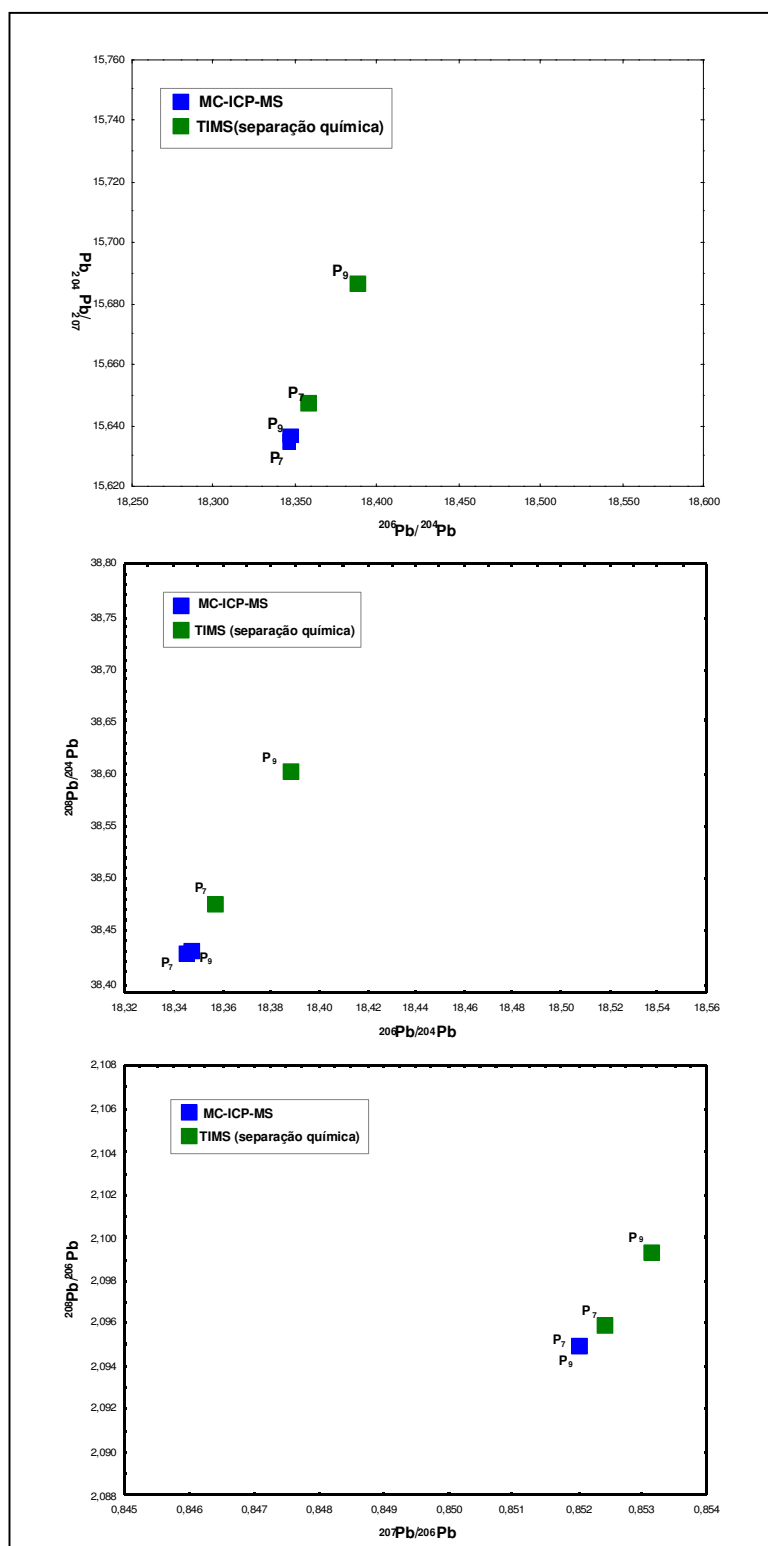


Figura 14 - Comparação das composições isotópicas de Pb das amostras P7 e P9 obtidas no espectrômetro de massa ICP-MS e no espectrômetro de massa por termoionização TIMS - SQ (separação química do Pb).

Como no caso da primeira etapa de análise no TIMS, as composições isotópicas do Pb das amostras P₇ e P₉ após separação química de Pb apresentam diferenças com as análises no espectrômetro de massa ICP-MS. A separação química do Pb por cromatografia de troca iônica não melhorou os resultados e as composições isotópicas se afastaram mais das análises por ICP-MS, mostrando composição isotópica mais elevada. Essa diferença poderia ser resultado de uma introdução de Pb de contaminação durante o processamento químico das amostras que exige uma quantidade maior de reagente ou, ainda, de um fracionamento isotópico maior durante as análises isotópicas. Nesse último caso, a diferença não seria relacionando com o procedimento experimental de tratamento das amostras e sim ligado às leituras das composições isotópicas no espectrômetro. De qualquer forma o fato das análises isotópicas após diminuição da diluição das amostras e sem separação química terem fornecidas composições isotópicas similares às análises por ICP-MS dentro do erro analítico justifica que seja esse procedimento que foi adotado para o tratamento das amostras para análise por TIMS no laboratório de Geocronologia da UFPA.

A modificação do procedimento para a diluição reduzida consistiu apenas em reduzir pela metade a última etapa de diluição adicionando 2mL H₂O + 1mL HNO₃ em lugar de 4mL H₂O + 2mL HNO₃ antes da análise no espectrômetro de massa visando depositar uma quantidade maior de Pb no filamento de Re para a posterior análise isotópica.

Foram escolhidas quatro amostras para realizar a comparação entre os espectrômetros ICP-MS e TIMS, e os resultados isotópicos são apresentados na tabela 6. Os diagramas da figura 14 mostram essa comparação, desta vez com os erros analíticos.

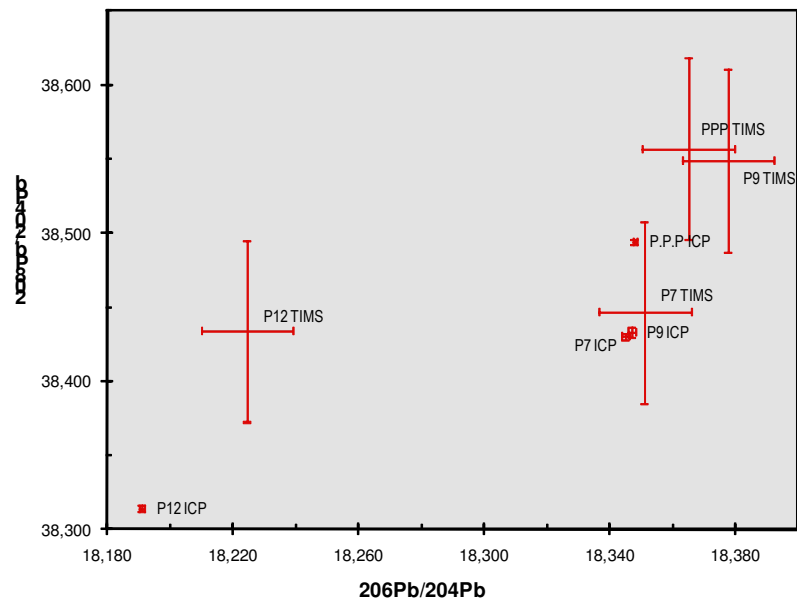
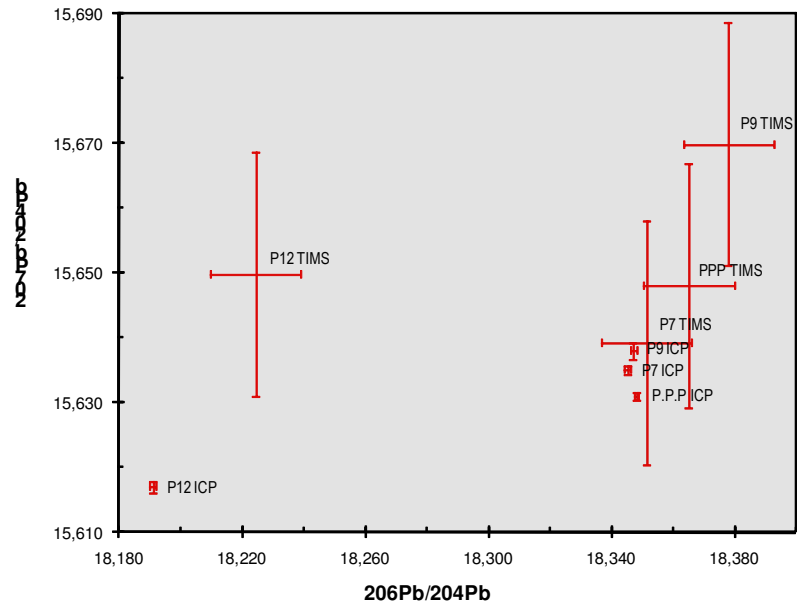
Tabela 6 - Composição isotópica de Pb das amostras de vidro de azulejo P₇, P₉, P₁₂ e PPP, obtidos por espectrometria ICP-MS e por espectrometria TIMS

Amostra	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	2σ	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb	2σ	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb	2σ	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	2σ	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb	2σ
P7 TIMS	18,3512	0,0147	15,6392	0,0187	38,4466	0,0614	0,8522	0,0003	2,0950	0,0017
P9 TIMS	18,3778	0,0147	15,6699	0,0187	38,5488	0,0614	0,8527	0,0003	2,0977	0,0017
P12 TIMS	18,2244	0,0146	15,6498	0,0188	38,4335	0,0613	0,8587	0,0003	2,1089	0,0017
PPP TIMS	18,3651	0,0148	15,6480	0,0189	38,5567	0,0616	0,8521	0,0003	2,0996	0,0017
P7 ICP	18,3450	0,0011	15,6350	0,0008	38,4300	0,0019	0,8520	1,7x10 ⁻⁵	2,0950	4,19x10 ⁻⁵
P9 ICP	18,3470	0,0011	15,6380	0,0013	38,4330	0,0031	0,8520	8,52x10 ⁻⁶	2,0950	2,1x10 ⁻⁵
P12 ICP	18,1910	0,0009	15,6170	0,0009	38,3140	0,0023	0,8590	8,59x10 ⁻⁶	2,1060	2,1x10 ⁻⁵
P.P.P ICP	18,3480	0,0006	15,6310	0,0006	38,4940	0,0015	0,8520	8,52x10 ⁻⁶	2,0980	4,2x10 ⁻⁵

Como no caso da primeira etapa de análise no TIMS, as composições isotópicas do Pb das amostras P₇ e P₉ após diluição reduzida apresentam diferenças com as análises no espectrômetro de massa ICP-MS. No entanto, essas diferenças se tornaram menores. O aumento da concentração de Pb (TIMS – etapa 2) permitiu obter-se um sinal de Pb mais intenso e razões isotópicas mais próximas das análises ICP-MS, sobretudo no que diz respeito à amostra P₇. As diferenças de composição isotópica entre as duas amostras P₇ e P₉ também foram reduzidas.

Os erros analíticos apresentados pelo TIMS é maior que os erros apresentados pelo ICP-MS. No diagrama $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, a amostra P₇ mostra-se bem próxima aos dados dos dois espectrômetros, as demais amostras apresentam um afastamento maior, ainda que o erro do TIMS obtido é maior que do ICP. No diagrama $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, a amostra P₇ apresenta o mesmo comportamento, já a amostra PPP mostrou uma aproximação maior, as outras amostras apresentaram o mesmo comportamento. No diagrama $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, o comportamento das amostras é similar que nos demais diagramas, porém os pontos analíticos mostram-se mais próximos entre os dois tipos de análises isotópicas.

De qualquer forma o fato das análises isotópicas após diminuição da diluição das amostras e sem separação química terem fornecidas composições isotópicas bem mais próximas às análises por ICP-MS levando em conta o erro analítico justifica que seja adotado esse procedimento para o tratamento das amostras para análise por TIMS no laboratório de Geocronologia da UFPA.



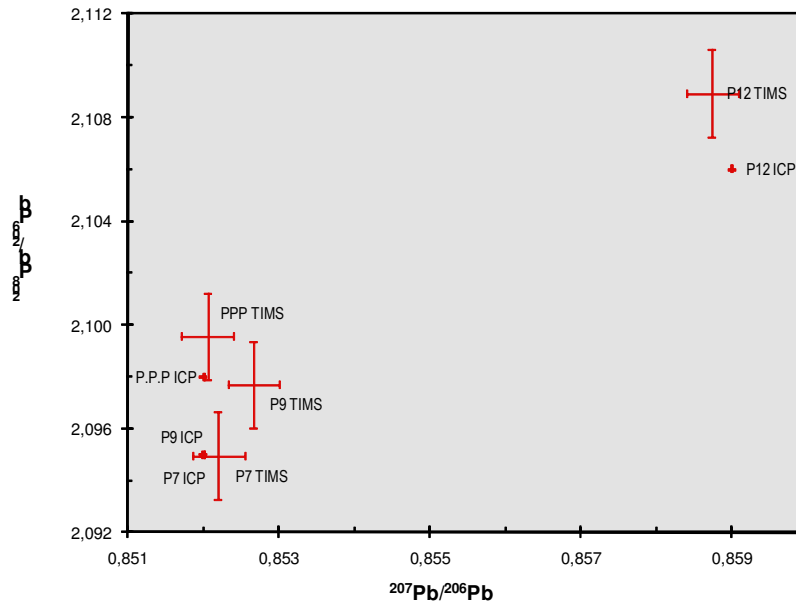


Figura 15 - Comparação das composições isotópicas com os erros analíticos de Pb das amostras P7, P9, P12 e PPP obtidas no espectrômetro de massa ICP-MS e no espectrômetro de massa por termoionização TIMS – etapa 2.

Tendo em vista as diferenças encontradas entre os resultados obtidos por espectrometria de massa ICP-MS e TIMS, as composições isotópicas das quatro amostras P₇, P₉, P12 e PPP, determinadas pelos dois métodos de análises isotópicas foram lançadas nos diversos diagramas de assinatura isotópica de Pb dos depósitos da Europa Ocidental para verificar se as diferenças são significativas para a interpretação dos resultados (figura 15).

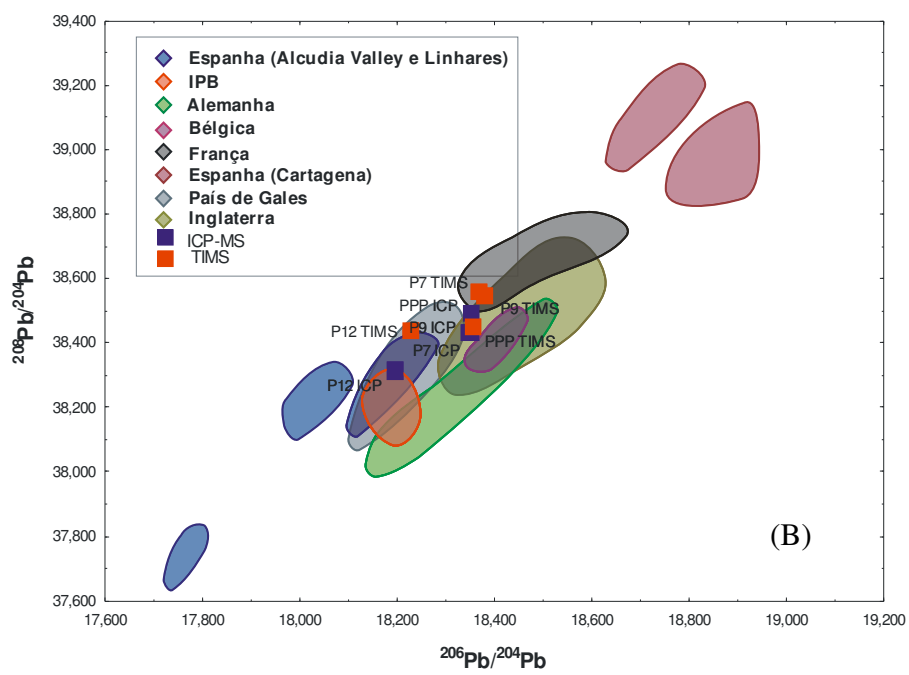
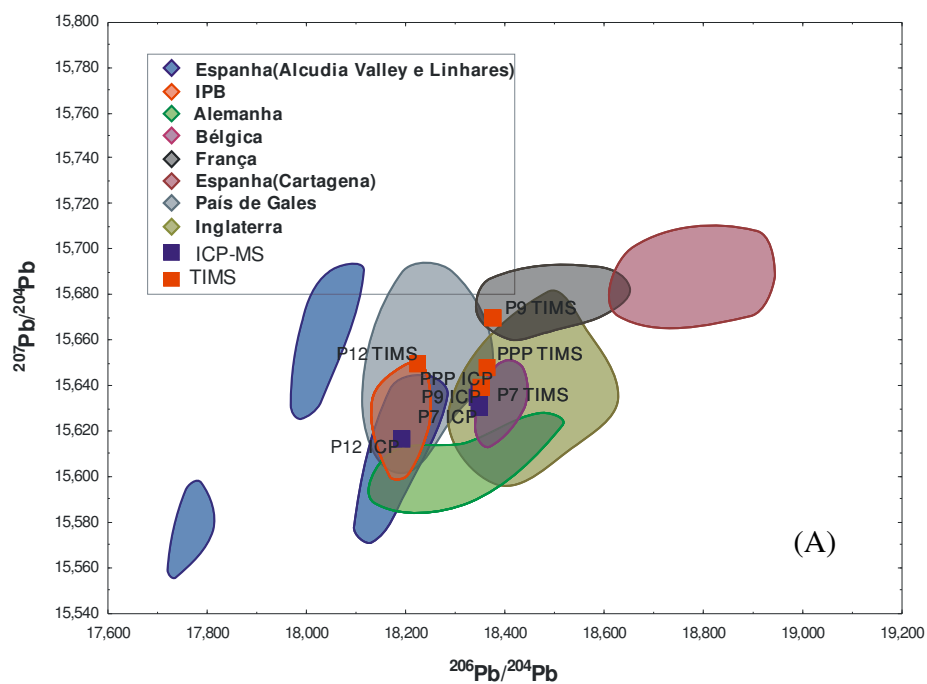
No diagrama $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (figura 15A), os pontos analíticos da amostra P₇ e PPP (TIMS) e das amostras P₇, P₉ e PPP (ICP-MS) se sobrepõem e se posicionam no campo dos depósitos da Inglaterra e na interseção entre os depósitos da Bélgica e do País de Gales. O ponto analítico da amostra P₉ (TIMS) apresenta uma razão $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ significativamente mais elevada e se posiciona no campo dos depósitos franceses, e fora dos campos dos depósitos belgas, ingleses e do país de Gales apontados. Os dois pontos analíticos da amostra P12 ocupam posição significativamente no diagrama, sendo nos campos dos depósitos da Espanha (Vale do Alcuia) e

do Portugal (IPB) no caso da leitura por ICP-MS e no campo dos depósitos do País de Gales, na interseção com o campo dos depósitos Vale do Alcludia na Espanha.

No caso do diagrama $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (figura 15B), a situação se repete praticamente. Os pontos analíticos da amostra P₇ e PPP (TIMS) e das amostras P₇, P₉ e PPP (ICP-MS) localizam-se novamente no campo dos depósitos da Inglaterra bem próximo ao limite do campo dos depósitos do País de Gales enquanto que o ponto analítico da amostra P₉ (TIMS) se posiciona novamente dentro do campo dos depósitos franceses, no limite com o campo dos depósitos ingleses. Os pontos analíticos da amostra P12 obtidos por ICP-MS e TIMS, ocupam os mesmos campos que no diagrama anterior, respectivamente.

Finalmente, no caso do diagrama $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (Figura 15C), a diferença de posição dos pontos analíticos das amostras P₇ e PPP (TIMS), P₇, P₉ e PPP (ICP-MS) com o ponto da amostra P₉ (TIMS) se torna bem menor e todos se localizam nos campos de depósitos ingleses e de depósitos franceses, na área onde esses dois campos se sobrepõem. A amostra P₉ (TIMS) se posiciona no limita entre esses dois campos. Consta-se também que os pontos analíticos ICP-MS e TIMS da amostra P12 tornam-se bem mais próximos e ambos se posicionam no campo dos depósitos do País de Gales, no interseção com os campos dos depósitos da IPB e espanhóis do Vale do Alcludia.

A avaliação desses resultados indica que as diferenças de assinaturas isotópicas observadas podem levar a interpretações diferentes no caso dos diagramas envolvendo o ^{204}Pb ($^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$), já que a amostra P₉ (TIMS) aponta para um campo de depósito diferentes das outras análises. Esse problema é minimizado no caso do diagrama $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, no qual todos os pontos analíticos levam à conclusões similares na caracterização dos depósitos de origem. Sendo assim, nos capítulos seguintes, onde os todos os dados analíticos dos vidrados serão apresentados, as assinaturas isotópicas obtidas por ICP-MS e TIMS serão tratadas em conjunto no diagrama $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$.



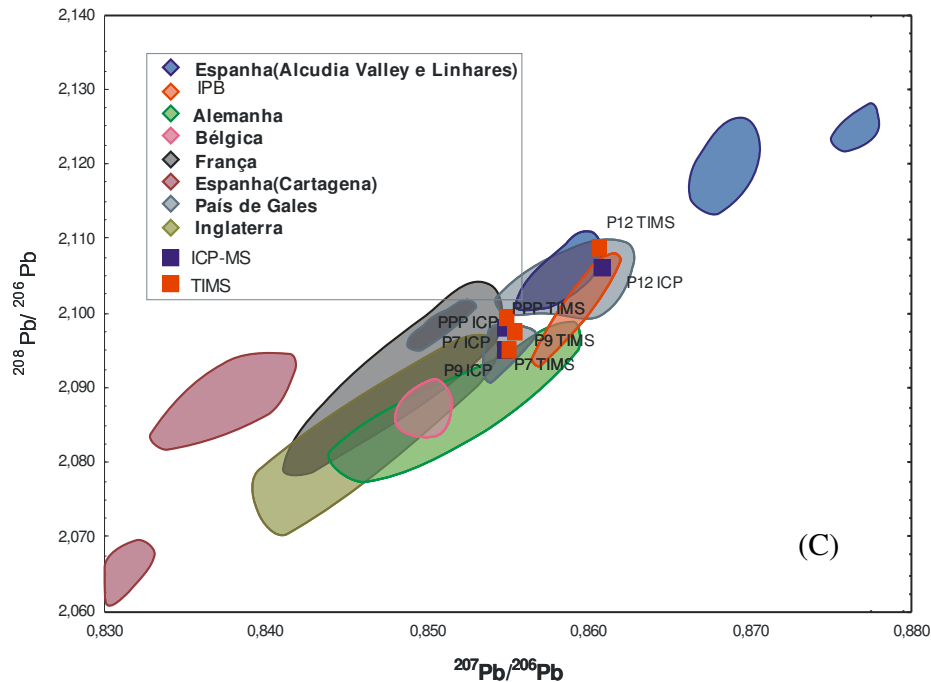


Figura 16 – Diagramas isotópicos $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (A), $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (B) e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (C) com os campos do Pb dos depósitos da Europa Ocidental e com as composições isotópicas das amostras P7, P9, P12 e PPP determinadas nos dois espectrômetros de massa ICP-MS e TIMS

7. RESULTADOS ANALÍTICOS PARA O Pb DO VIDRADO DOS AZULEJOS

Neste capítulo serão apresentadas as assinaturas isotópicas do Pb do vidrado dos azulejos históricos de acordo com o país de fabricação nos diagramas $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ com os campos dos depósitos da Europa Ocidental. Um destaque maior será dado aos resultados obtidos no vidrado de azulejos portugueses, devido à quantidade bem maior de amostras disponível para análise, em relação aos azulejos provenientes de outros países europeus. Por fim, os resultados isotópicos de Pb obtidos em amostras de azulejos de fabricação brasileira serão apresentados no anexo, com a tabela 4 com resultados por ICP-MS e a tabela 5 com resultados por TIMS.

Tabela 7 - Dados isotópicos obtidos no espectrômetro de massa MC-ICP-MS das amostras de vidro dos azulejos históricos:

Amostras	Origem	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	SE (%)	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	SE (%)	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	SE (%)	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	SE (%)	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	SE (%)
P1	Portugal	18,3114	0,0063	15,6294	0,0057	38,4048	0,0050	2,0973	0,0022	0,8535	0,0010
P2	Portugal	18,3617	0,0104	15,6380	0,0098	38,4289	0,0114	2,0929	0,0015	0,8517	0,0013
P3	Portugal	18,2000	0,0095	15,6178	0,0109	38,2873	0,0108	2,1037	0,0018	0,8581	0,0017
P5	Portugal	16,9844	0,0065	15,4928	0,0090	36,8149	0,0091	2,1676	0,0021	0,9122	0,0012
P4ii	Portugal	18,2313	0,0137	15,6231	0,0142	38,3416	0,0149	2,1031	0,0020	0,8569	0,0016
P7	Portugal	18,3451	0,0056	15,6352	0,0047	38,4296	0,0045	2,0949	0,0024	0,8523	0,0022
P8	Portugal	18,2889	0,0058	15,6293	0,0057	38,3991	0,0056	2,0995	0,0010	0,8546	0,0006
P9	Portugal	18,3465	0,0066	15,6375	0,0075	38,4328	0,0081	2,0949	0,0012	0,8523	0,0010
P10	Portugal	18,5074	0,0075	15,6552	0,0085	38,6725	0,0089	2,0896	0,0019	0,8459	0,0025
P11	Portugal	18,4080	0,0046	15,6399	0,0033	38,4692	0,0038	2,0898	0,0016	0,8496	0,0009
P12	Portugal	18,1914	0,0054	15,6166	0,0056	38,3139	0,0056	2,1061	0,0013	0,8585	0,0009
P13	Portugal	17,9265	0,0116	15,5873	0,0150	37,9319	0,0147	2,1159	0,0047	0,8695	0,0027
P13B	Portugal	17,8244	0,0185	15,5647	0,0175	37,7808	0,0178	2,1196	0,0022	0,8732	0,0015
P14	Portugal	17,8830	0,0277	15,5834	0,0199	37,8424	0,0250	2,1161	0,0023	0,8714	0,0069
P15	Portugal	18,2194	0,0189	15,6217	0,0184	38,3082	0,0184	2,1026	0,0020	0,8574	0,0011
P.P.P	Portugal	18,3482	0,0032	15,6313	0,0043	38,4939	0,0035	2,0979	0,0017	0,8519	0,0012
I ₂	Inglaterra	18,0960	0,0016	15,5659	0,0019	37,9824	0,0026	2,0989	0,0005	0,8602	0,0005
F ₁	França	18,2381	0,0043	15,6282	0,0049	38,3585	0,0047	2,1032	0,0006	0,8569	0,0007
AZF ₂	França	18,3483	0,0042	15,6398	0,0047	38,3913	0,0045	2,0923	0,0014	0,8524	0,0007
PPA-C-AL	Alemanha	18,2804	0,0016	15,6225	0,0014	38,3122	0,0025	2,0958	0,0010	0,8546	0,0003
A1	Alemanha	18,3171	0,0127	15,6206	0,0130	38,3073	0,0144	2,0913	0,0021	0,8528	0,0011
FR-AL	Alemanha	16,9070	0,0055	15,4734	0,0052	36,6734	0,0053	2,1692	0,0014	0,9152	0,0012
AZ-AL-VB	Brasil	17,3976	0,0319	15,5140	0,0307	37,0809	0,0325	2,1313	0,0054	0,8917	0,0069
RE-PAR-02	Brasil	16,9304	0,0086	15,4917	0,0100	36,6951	0,0098	2,1674	0,0018	0,9150	0,0018
RE-PAR-01	Brasil	18,3165	0,0228	15,6093	0,0226	37,9071	0,0227	2,0696	0,0024	0,8522	0,0029

Tabela 8 – Dados isotópicos obtidos no espectrômetro de massa TIMS das amostras de vidro de azulejos históricos .

Amostra		$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2σ	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2σ	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2σ	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	2σ	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	2σ
P7	Portugal	18,35124	0,01467	15,63921	0,01873	38,44663	0,06135	0,85220	0,000341	2,094964	0,001676
P9	Portugal	18,37782	0,01468	15,66987	0,01874	38,54878	0,06140	0,85267	0,000341	2,097688	0,001681
P12	Portugal	18,22437	0,01461	15,64983	0,01875	38,43350	0,06131	0,85874	0,000343	2,108933	0,001687
PPP	Portugal	18,36514	0,01479	15,64803	0,01886	38,55675	0,06156	0,85206	0,000344	2,099557	0,001682
P7S	Portugal	18,35663	0,01488	15,64762	0,01888	38,47633	0,06178	0,85242	0,000342	2,096053	0,001677
P9S	Portugal	18,38752	0,01485	15,68703	0,01893	38,60340	0,06178	0,85314	0,000341	2,099496	0,001677
AZP-BM	Portugal	18,25921	0,01589	15,64189	0,01988	38,42215	0,06423	0,85661	0,000346	2,104194	0,001704
P67	Portugal	18,38598	0,01472	15,67375	0,01879	38,54355	0,06150	0,85248	0,000342	2,096389	0,001674
ND-56-FR	França	18,46829	0,01486	15,66437	0,01886	38,59884	0,06187	0,84818	0,000341	2,090177	0,001678
AZPR1-SN	Portugal	18,32324	0,01469	15,65205	0,01876	38,48195	0,06136	0,85420	0,000341	2,100952	0,001685
AZPR-SN	Portugal	18,23332	0,01457	15,64175	0,01873	38,40191	0,06122	0,85792	0,000343	2,100188	0,001676
LONGPORT	Inglaterra	18,33089	0,01607	15,65033	0,01974	38,43725	0,06315	0,85389	0,000344	2,106316	0,001682
12X12-OL	Brasil	17,32718	0,01414	15,54925	0,01908	37,24581	0,06083	0,89729	0,000361	2,096825	0,001693
10X10-26	Brasil	16,91146	0,01371	15,50818	0,01876	36,72124	0,06062	0,91701	0,000368	2,149610	0,001749
PMCA	Desc	18,45174	0,01484	15,66983	0,01884	38,53520	0,06177	0,84922	0,000341	2,088387	0,001677
FM	França	17,95302	0,01465	15,59528	0,01906	37,90453	0,06189	0,86872	0,000358	2,111296	0,001726
CMJ	Desc	18,38038	0,01471	15,62955	0,01873	38,42504	0,06128	0,85033	0,00034	2,090445	0,001669
PMJ-07	Desc	18,46645	0,01483	15,65510	0,01887	38,53064	0,06174	0,84778	0,000342	2,086594	0,001680
AZP-51C	Portugal	18,35833	0,01483	15,68127	0,01894	38,59142	0,06192	0,85419	0,000343	2,102150	0,001683
PMJ-08	Desc	18,45867	0,01507	15,66213	0,01896	38,56293	0,06213	0,84847	0,000341	2,089006	0,001682
PM-05	Desc	18,43396	0,01480	15,65183	0,01884	38,51096	0,06180	0,84909	0,000342	2,088990	0,001678
A91	Alemanha	17,38768	0,01395	15,51010	0,01859	37,18300	0,05933	0,89201	0,000357	2,138475	0,001709
P20	Portugal	18,29446	0,01468	15,61994	0,01876	38,37291	0,06143	0,85382	0,000342	2,097592	0,001681
FR-I-02	Inglaterra	18,06662	0,01443	15,54182	0,01860	37,89770	0,06037	0,85924	0,000344	2,097657	0,001675
SNAC	Desc	17,21039	0,01445	15,51710	0,01886	37,10228	0,06024	0,90157	0,000361	2,155874	0,001728
AZP94	Portugal	18,17872	0,01463	15,59175	0,01879	38,24472	0,06133	0,85770	0,000345	2,103743	0,001692
FR-I-01	Inglaterra	16,68467	0,01345	15,44258	0,01862	36,39219	0,05831	0,92562	0,000371	2,181213	0,001746
FR-I-03	Inglaterra	18,03020	0,01446	15,54208	0,01868	37,87034	0,06063	0,86200	0,000346	2,100417	0,001686
10X10-OL-BRA	Brasil	18,16874	0,01525	15,57351	0,01904	37,88020	0,06115	0,85709	0,000343	2,084678	0,001665
BGP	Portugal	18,31236	0,01463	15,59771	0,01867	38,29206	0,06101	0,85178	0,000341	2,091114	0,001669
SLPH	Brasil	18,34049	0,01465	15,60335	0,01867	38,30828	0,06103	0,85080	0,000342	2,088810	0,001672
SLI	Brasil	18,45379	0,01481	15,60583	0,01877	38,33494	0,06157	0,84568	0,000339	2,075714	0,001706

7.1. ASSINATURA ISOTÓPICA DO Pb DE AMOSTRAS DE AZULEJOS PORTUGUESES

No total, foram analisadas 23 amostras de vidro de azulejos portugueses, sendo 8 por TIMS e 15 por ICP-MS. Os pontos analíticos apresentam um arranjo aproximadamente linear com grande espalhamento. As assinaturas isotópicas variam de 0,8457 até 0,9256 para a razão $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e de 2,085 até 2,155 para a razão $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$. Os pontos se posicionaram em quase todos os campos de assinatura isotópica de Pb dos depósitos da Europa Ocidental, principalmente nos campos dos depósitos espanhóis do Vale de Alcudia, do País de Gales, da França e Inglaterra. Um ponto (amostra P₁₁) cai no campo dos depósitos belgas, porém se sobrepõe ao campo dos depósitos ingleses, e franceses. Esse mesmo ponto junto com outro ponto (amostra BGP) se posiciona também no limite do campo dos depósitos alemães. Três amostras (P₁₃, P₁₄, P_{13B}) apresentando os mais altos valores das razões isotópicas somente podem ser explicados pela utilização de Pb dos depósitos espanhóis de Alcudia. Mesmo assim, os pontos não se sobrepõem com os campos dos referidos depósitos indicando a provável mistura com Pb de outra origem. Outras 7 amostras também têm assinatura isotópica compatíveis com os depósitos menos radiogênicos do Vale de Alcudia (P_{4ii}, P₃, P₁₂, P₁₅, AZP-BM, AZPR-SN, AZP-94). Entretanto, essas assinaturas isotópicas também se localizam no campo dos depósitos do País de Gales que se sobrepõe com o campo do Vale de Alcudia. Seis amostras se localizaram no campo dos depósitos franceses, em uma área onde não há sobreposição com depósitos de outros países (P₁₀, PPP, P₈, P₁, AZP-51C, AZPR1-SN). Além disso, dois pontos se posicionam também no campo dos depósitos franceses no limite com o campo dos depósitos ingleses (P₂₀, P₆₇) e mais dois pontos se localizam em uma área do diagrama onde os depósitos franceses e ingleses se sobrepõem (P₂, P₉). Nenhuma das amostras portuguesas se localizou no campo dos depósitos de Pb portugueses, dos depósitos alemães e da região de Cartagena na Espanha.

Os resultados analíticos apontam para uma origem variada do Pb utilizado na fabricação dos azulejos portugueses. Certamente o Pb é proveniente de depósitos distintos e de vários países, menos o próprio Portugal. Os depósitos do Vale de Alcudia, na Espanha constituem um dos prováveis depósitos por parte de Pb dos azulejos. Depósitos franceses, ingleses e do País de Gales também podem dar conta das assinaturas isotópicas do Pb dos azulejos portugueses. Uma fonte a

partir de depósitos exclusivamente franceses poderia justificar as composições isotópicas encontradas para os azulejos portugueses. Por outro lado, uma origem do Pb a partir de depósitos da Bélgica e da Alemanha é pouco provável. Finalmente, não se pode descartar a possibilidade de ter havido mistura de Pb proveniente de vários depósitos como sugerido pelos pontos P₁₃, P_{13B} e P₁₄. Esses pontos, apesar de localizarem-se próximo aos depósitos do Vale de Alcudia (figura 16) ficaram fora dos campos definidos pelos referidos depósitos. Uma mistura de Pb com assinatura isotópica seja dos depósitos menos radiogênicos do vale de Alcudia ou com depósitos de outros países da Europa Ocidental é portanto necessária para explicar essa posição. As amostras P₁₃ e P_{13B} correspondem, respectivamente, ao vidrado e biscoito da mesma amostra de azulejo, e passaram pelo mesmo procedimento químico. As composições isotópicas apresentaram composições isotópicas próximas, porém suficientemente diferentes para indicar alguma diferença no chumbo utilizado na fabricação desses dois componentes do azulejo. Uma possível explicação para essa diferença reside na composição química e mineralógica distinta do biscoito em relação ao vidrado. Sanjad e Costa (2009) identificaram no biscoito uma composição mineralógica na matéria prima constituída por quartzo, argilo-minerais, e carbonatos de Ca e Mg e determinaram um teor de 1840 ppm de Pb. Por outro lado, o vidrado apresenta fases cristalinas de cassiterita e quartzo e o óxido de Pb como componente principal (vários %) junto com SnO₂, SiO₂ e Al₂O₃. Enquanto o Pb do vidrado é proveniente provavelmente de minério de Pb, o Pb do biscoito é proveniente dos diversos minerais utilizados na fabricação, os quais não têm nenhuma relação com o Pb do vidrado, possuindo, portanto uma composição isotópica distinta.

Finalmente um ponto analítico (ponto P₅) forneceu uma assinatura isotópica que não pode ser explicado por nenhum dos depósitos europeus repertoriado. As razões isotópicas do Pb superiores a 0,912 e 2,16 para ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb e ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb respectivamente são elevadas demais para serem produzidas por um Pb de depósitos da Europa Ocidental.

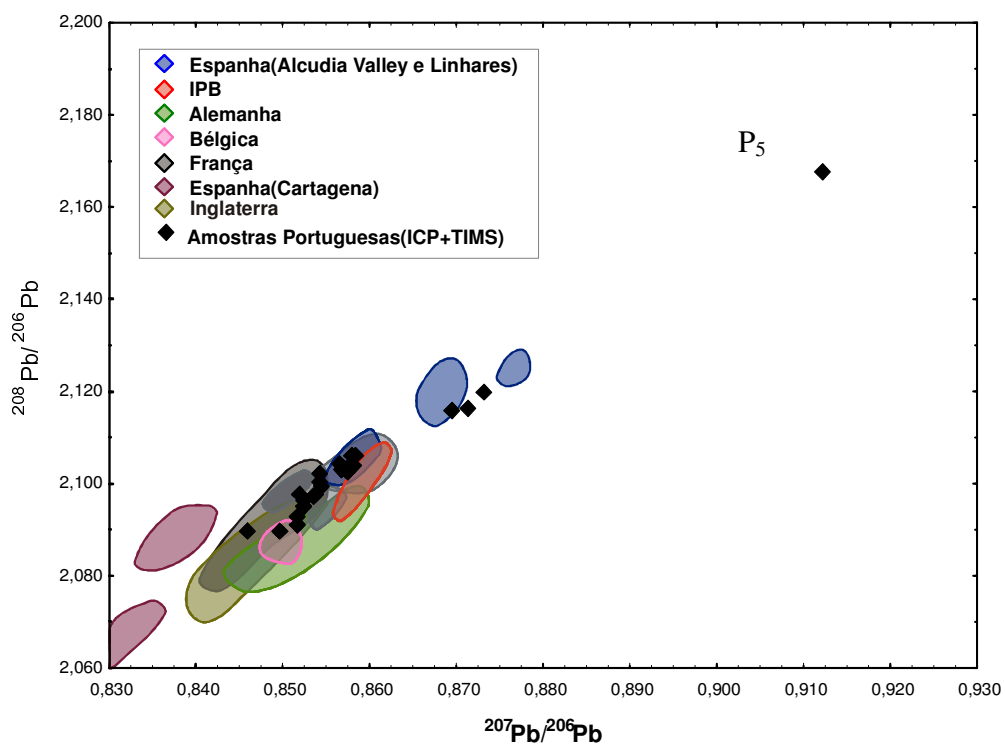
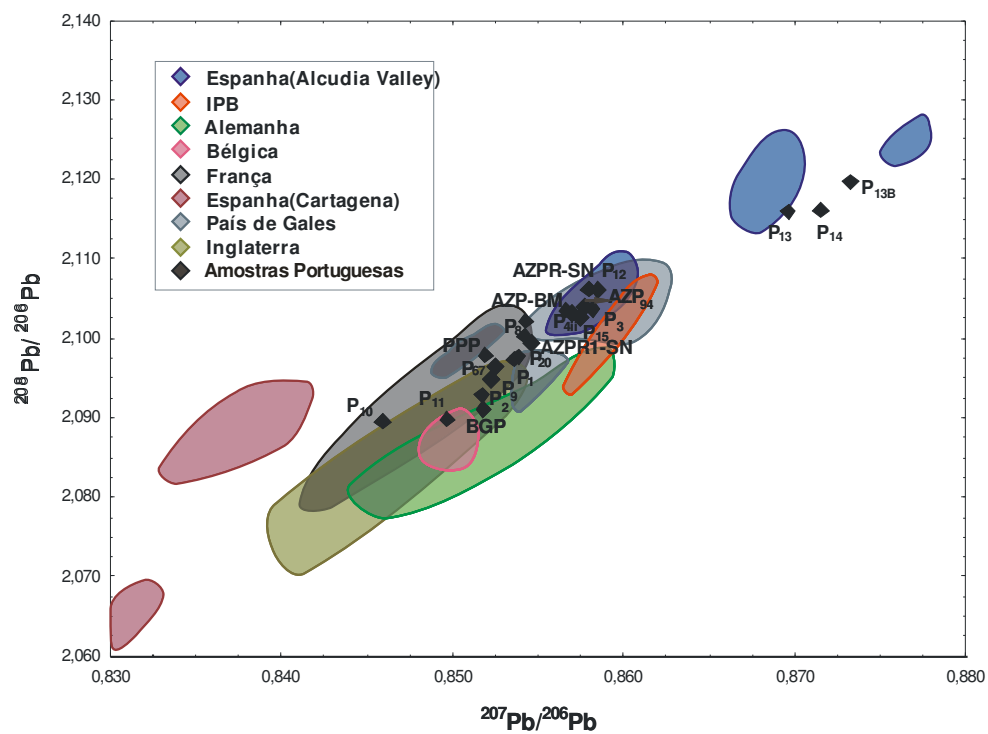
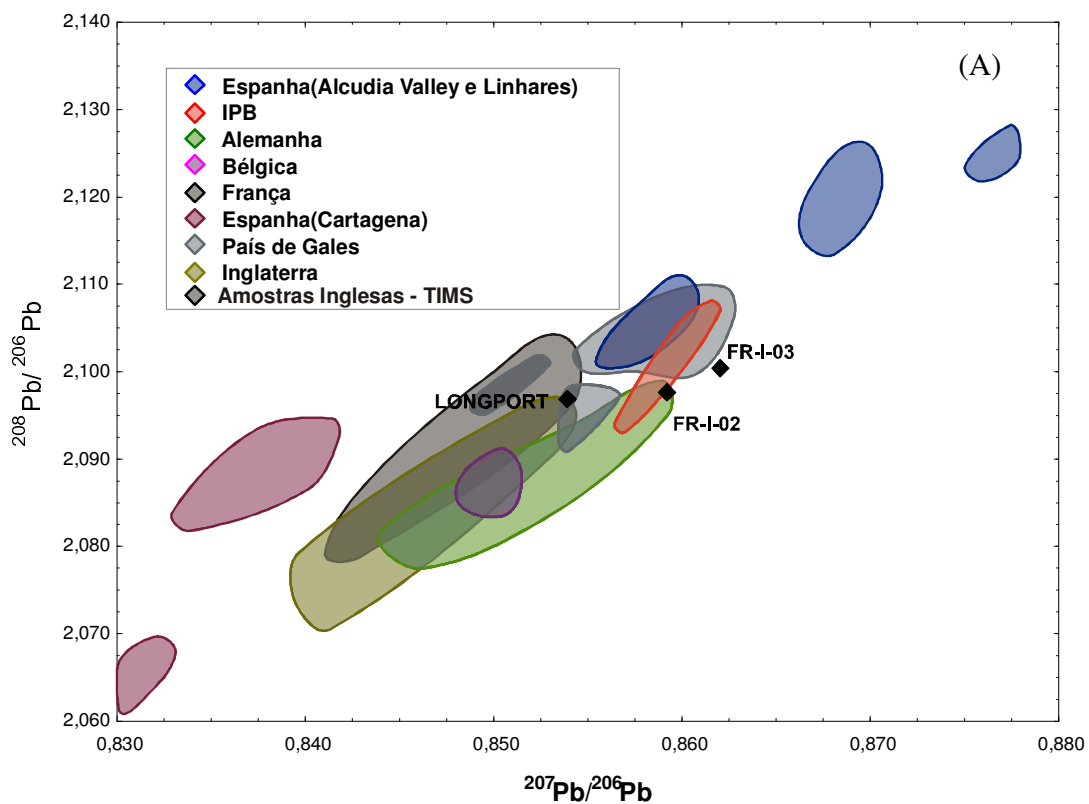


Figura 17 - Diagrama isotópico $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ dos depósitos europeus com amostras portuguesas analisadas no MC-ICP-MS e TIMS.

7.2. ASSINATURA ISOTÓPICA DO Pb DE AMOSTRAS DE AZULEJOS INGLESES

Foram analisadas 5 amostras de vidro de azulejos ingleses. Três amostras (I₂, FR-I-02 e FR-I-03) não se sobrepõem a nenhum dos campos definidos, porém, se posicionam na beira do campo dos depósitos do País de Gales, Portugal (IPB) e Alemanha. Apresentam assinaturas isotópicas diferente das amostras de azulejos portugueses. Parecem apresentar um arranjo linear que poderia refletir uma mistura de Pb de depósitos diferentes, porém, esse alinhamento pode ser apenas fortuito. Uma quarta amostra (amostra Longport) tem assinatura isotópica diferente das três outras, e se posicionam no limite entre os campos dos depósitos franceses, ingleses e do País de Gales, sobrepondo-se a alguns azulejos portugueses (P₁ e P₂₀). Além disso, uma quinta amostra (FR-I-01) apresenta uma composição isotópica com valores bastante elevada com uma semelhança da amostra de azulejo português P₅, com valores ainda mais altas das razões $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ($\approx 2,181$) e $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ($\approx 0,926$).



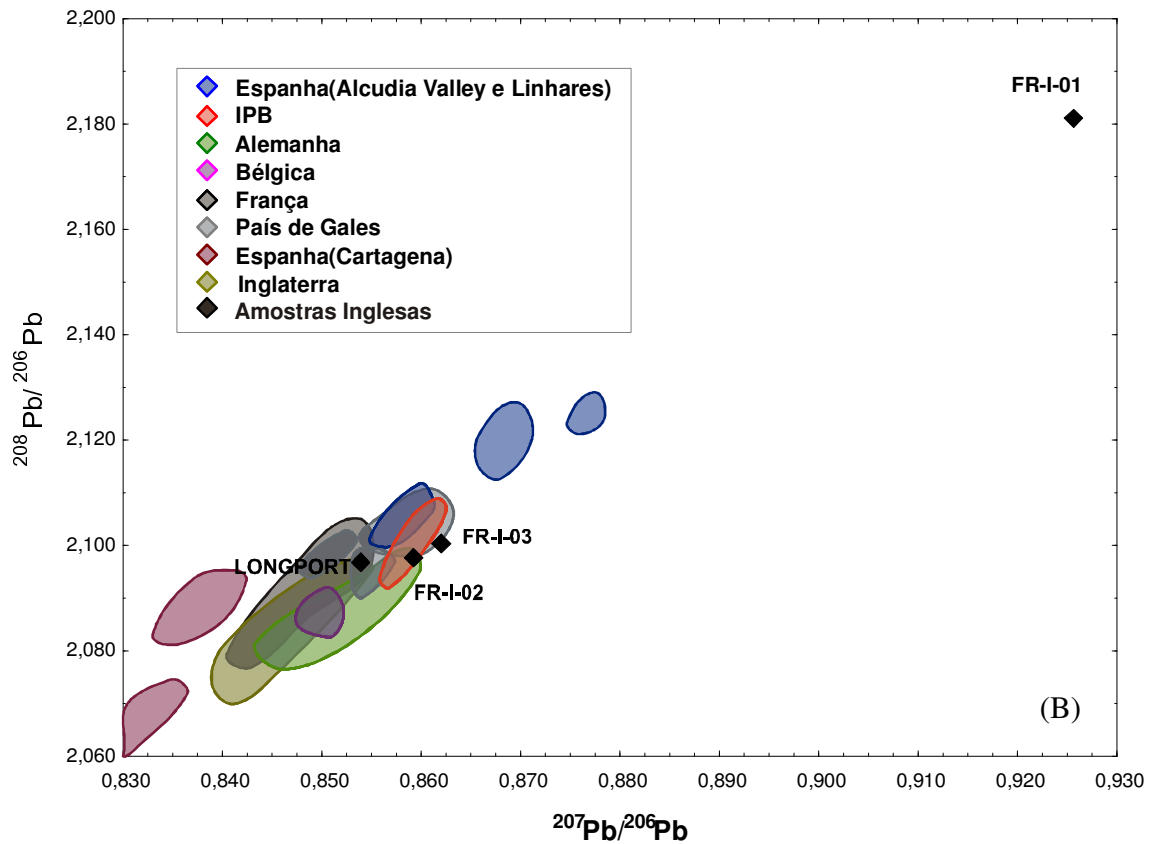


Figura 18 A e B - Diagrama isotópico $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ dos depósitos europeus com amostras inglesas analisadas no MC-ICP-MS e TIMS.

7.3. ASSINATURA ISOTÓPICA DO Pb DE AMOSTRAS DE AZULEJOS FRANCESES

As quatro amostras de azulejos franceses apresentam um grande espalhamento das assinaturas isotópicas, cobrindo praticamente o mesmo intervalo de composições isotópicas que os azulejos de fabricação portuguesa. Uma amostra ocupa uma posição similar à amostra P₂ portuguesa no ponto tríplice entre depósitos alemães, franceses e ingleses. Uma outra amostra se posiciona no campo dos depósitos franceses e ingleses e a terceira no campo principal dos depósitos do País de Gales que se sobrepõe ao campo menos radiogênico dos depósitos espanhóis do Vale de Alcudia. A quarta amostra apresenta uma composição isotópica mais elevada e se posicionam próximo do campo do Vale de Alcudia com composições isotópicas intermediárias. Dessa forma, a participação de Pb desses depósitos espanhóis na fabricação desse azulejo é

praticamente comprovada apesar da amostra ficar um pouco fora do campo definido para esses depósitos.

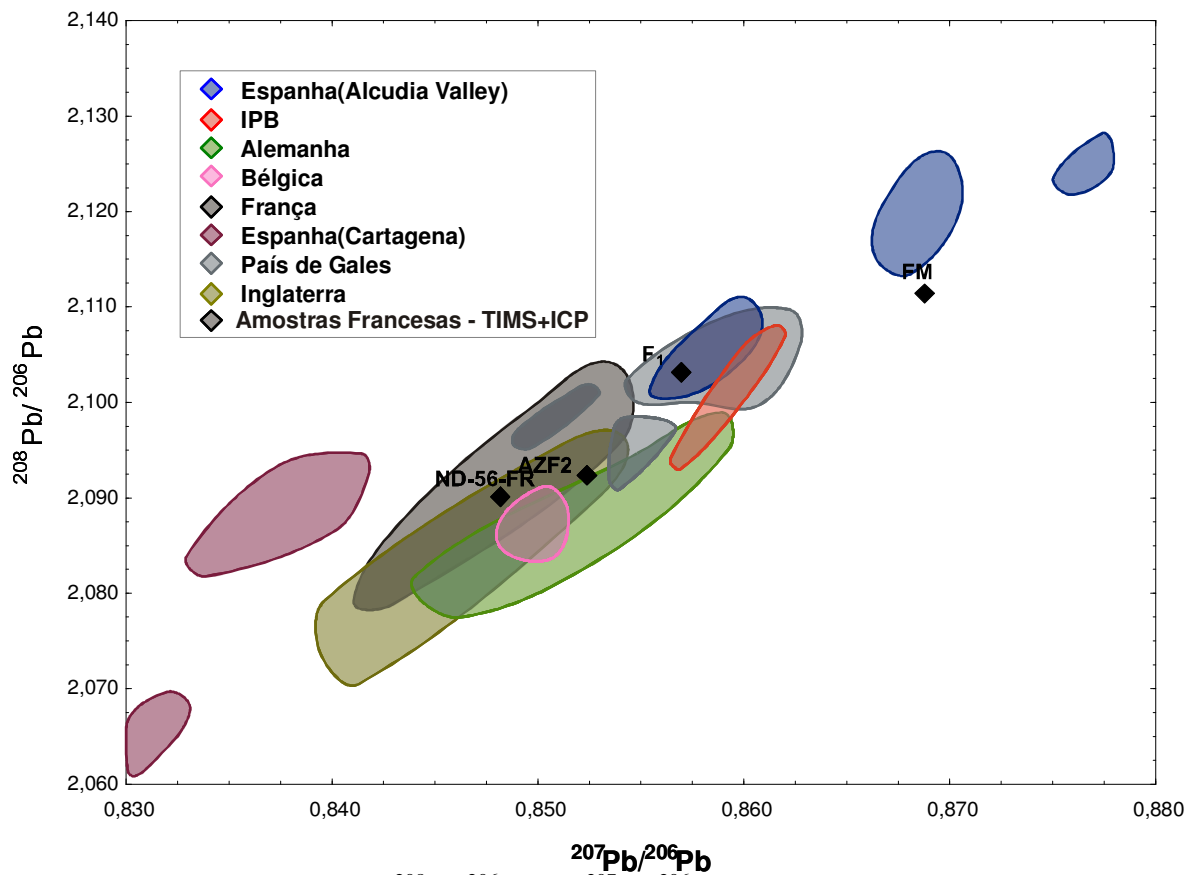


Figura 19 - Diagrama isotópico $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ dos depósitos europeus com amostras francesas analisadas no MC-ICP-MS e TIMS.

7.4. ASSINATURA ISOTÓPICA DO Pb DE AMOSTRAS DE AZULEJOS ALEMÃES

Quatro amostras de azulejos de fabricação alemã foram analisadas. Novamente, observa-se uma variação importante de composição isotópica, porém, menor que para as amostras portuguesas e francesas. Uma amostra se posiciona nos campos dos depósitos do Portugal (IPB) e dos depósitos com assinatura mais radiogênica do País de Gales, a segunda se localiza no campo menos radiogênico dos depósitos do País de Gales, no limite com o campo dos depósitos ingleses enquanto que a terceira amostra é a única que apresenta uma assinatura isotópica compatível com

os depósitos alemães e, menos assim, domínio em que os campos desses depósitos se sobrepõem ao campo dos depósitos ingleses, em uma posição similar à das amostras P₂ portuguesa e AZF2 francesa. Novamente, o arranjo aproximadamente linear das amostras no diagrama $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ poderia sugerir misturas entre Pb extraídos de depósitos de países diferentes. O número limitado de amostras não permite ser conclusivo sobre essa possibilidade. Uma quarta amostra de azulejo alemã (amostra FR-AL), a semelhança das amostras P5 portuguesa e FR-I-01 inglesa apresentam razões isotópicas muito mais elevadas que aquelas de todos os depósitos da Europa Ocidental

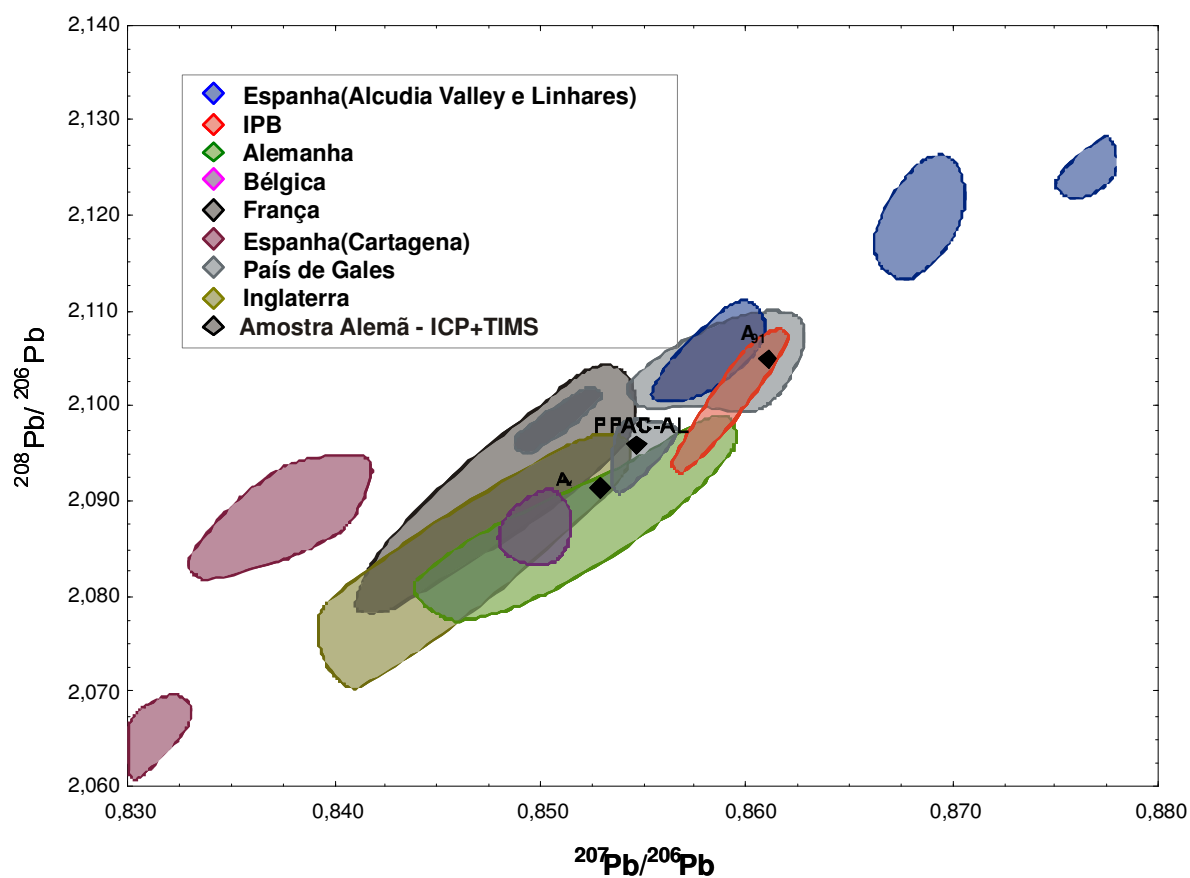


Figura 20 - Diagrama isotópico $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ dos depósitos europeus com amostras alemãs analisadas no MC-ICP-MS e TIMS.

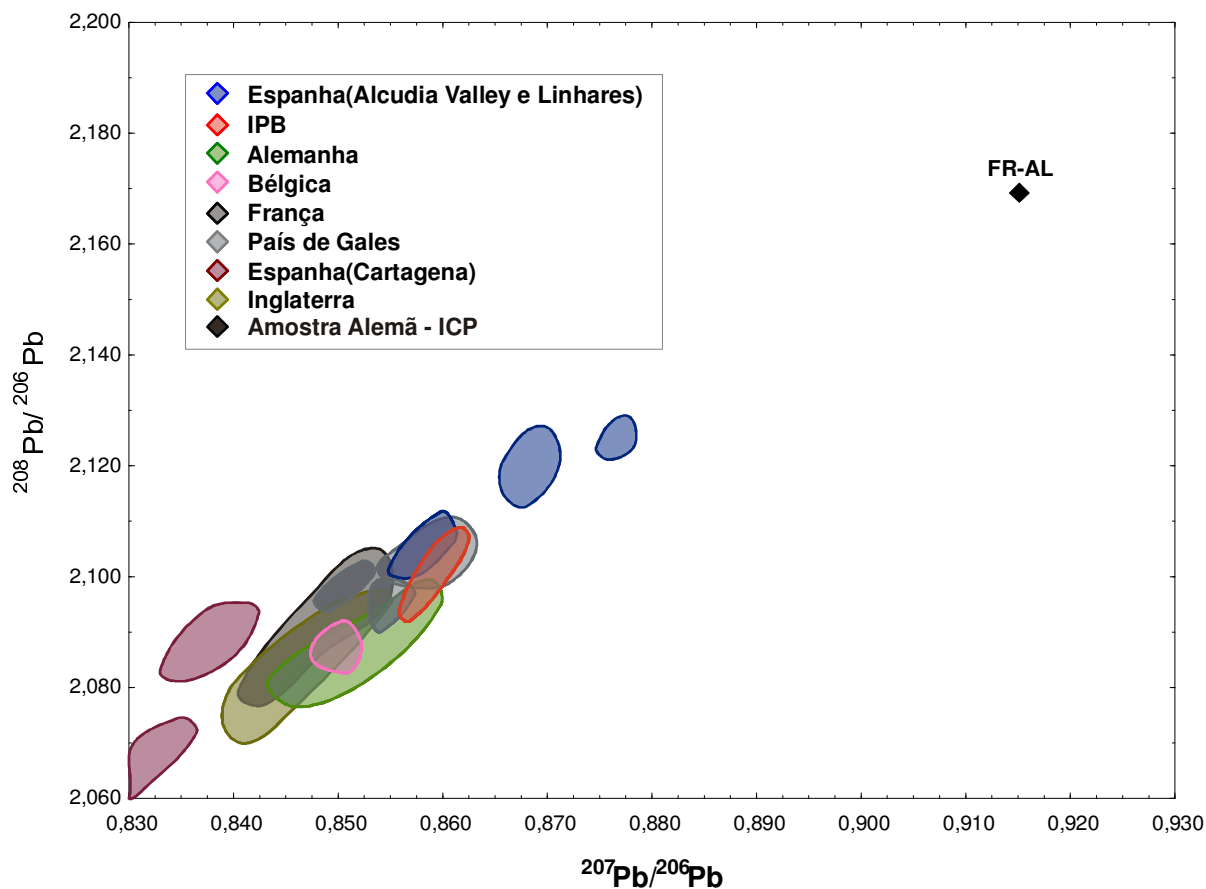


Figura 21 - Diagrama isotópico $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ dos depósitos europeus com amostra alemã com altas razões analisada no MC-ICP-MS.

7.5. ASSINATURA ISOTÓPICA DO Pb DE AMOSTRAS DE AZULEJOS DE ORIGEM DESCONHECIDA

As amostras desconhecidas são todas do padrão maçaroca, que são azulejos “seiscentistas”. A amostra PMCA é do século XVII e as outras amostras são do século XVIII. No diagrama $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, cinco amostras de azulejos de origem desconhecida apresentam uma assinatura isotópica homogênea e se concentram no campo dos depósitos da Bélgica (figura 21). Entretanto, devido à sobreposição dos campos de composição isotópica de Pb dos depósitos, o Pb dessas amostras poderia também ser proveniente depósitos franceses, ingleses ou alemães. Além de apresentarem homogeneidade de composição isotópica de Pb, essa

composição localiza-se em uma área do diagrama distinta das outras amostras. De todo o conjunto de amostras analisadas nesse trabalho, apenas uma amostra de azulejos portugueses (amostra P₁₁) posiciona-se no mesmo campo das amostras de origem desconhecida.

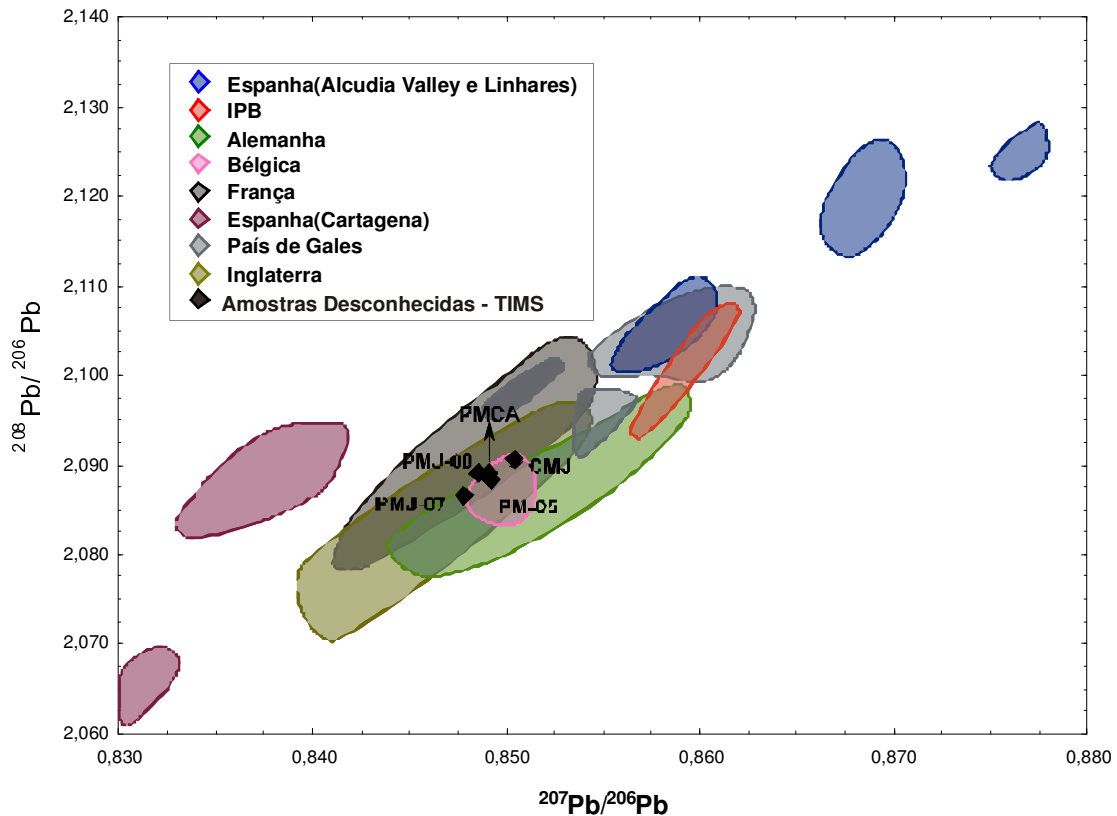


Figura 22 - Diagrama isotópico $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ dos depósitos europeus com amostras desconhecidas analisadas no TIMS.

Uma sexta amostra, identificada como SNAC na tabela xxx também é de origem desconhecida, entretanto, segundo Sanjad (com. pessoal) essa amostra se distingue das outras por ser do século XIX. Essa amostra apresenta uma assinatura isotópica de Pb completamente distinta das demais com altas razões isotópicas e fora de todos os campos dos depósitos da Europa ocidental, à semelhança da amostra portuguesa P5, alemã FR-AL e inglesa FR-I-01.

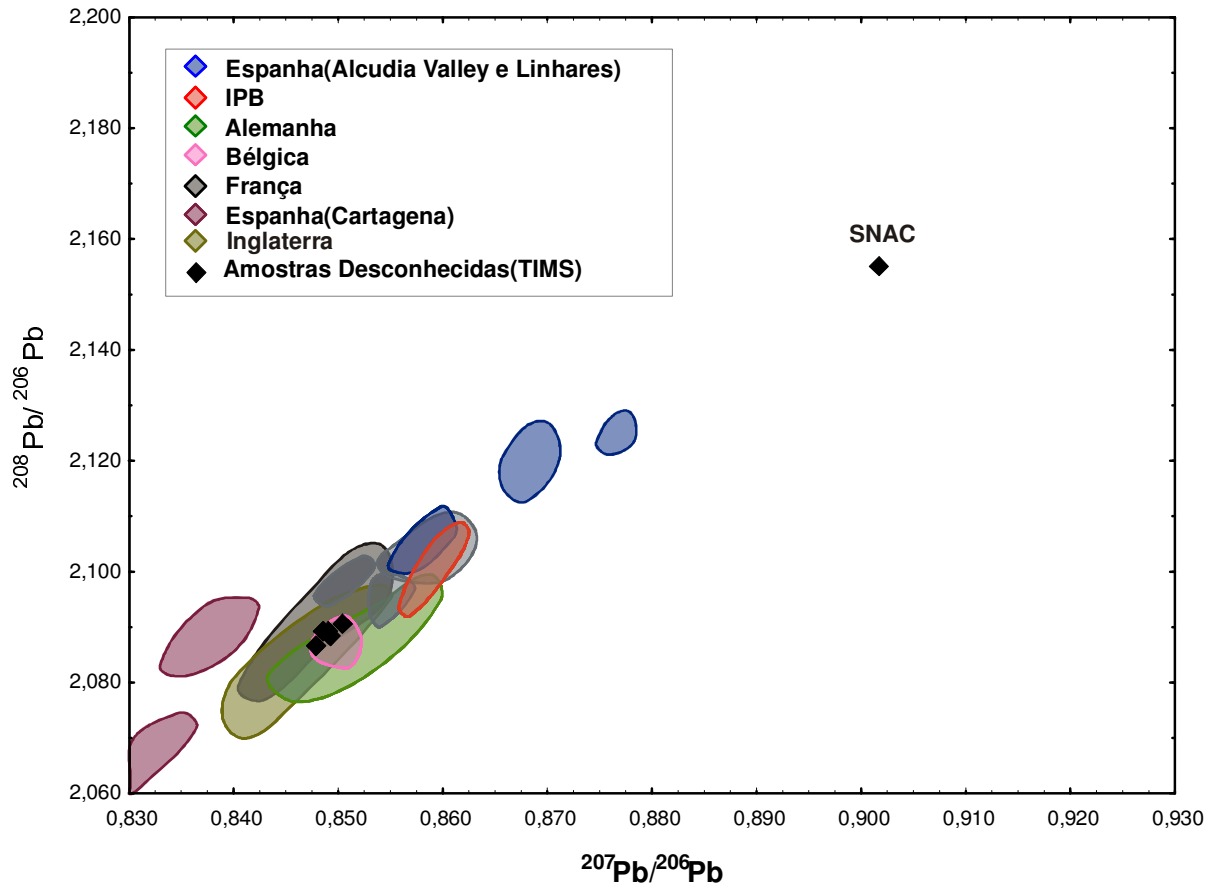


Figura 23 - Diagrama isotópico $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ dos depósitos europeus com amostras desconhecidas analisadas no espectrômetro TIMS.

7.6. ASSINATURA ISOTÓPICA DO Pb DE AMOSTRAS DE AZULEJOS BRASILEIROS

As amostras brasileiras são azulejos recentes de fabricação moderna. Três amostras foram analisadas no MC-ICP-MS e cinco no TIMS. Dois conjuntos principais de assinatura isotópica podem ser evidenciados no diagrama isotópico dos depósitos de Pb brasileiros (figura 23). Quatro amostras (12x12-OL, 10x10-26, RE-PAR-02, AZ-AL-VB) se localizam entre os campos definidos pelos depósitos do Vale do Ribeira e de Morro Agudo. As outras quatro amostras (SLI, SLH, 10x10-OL-BRA e RE-PAR-01) posicionam-se entre os domínios dos depósitos de Nova Redenção e Morro Agudo, sendo que três delas se posicionam no campo dos depósitos da Europa Ocidental. Composição de uma mistura entre o Pb dos depósitos de Nova Redenção e Morro

Agudo. Nenhuma das amostras se sobrepõe em um dos campos de depósito brasileiros apontando para provável mistura de Pb de depósitos distintos.

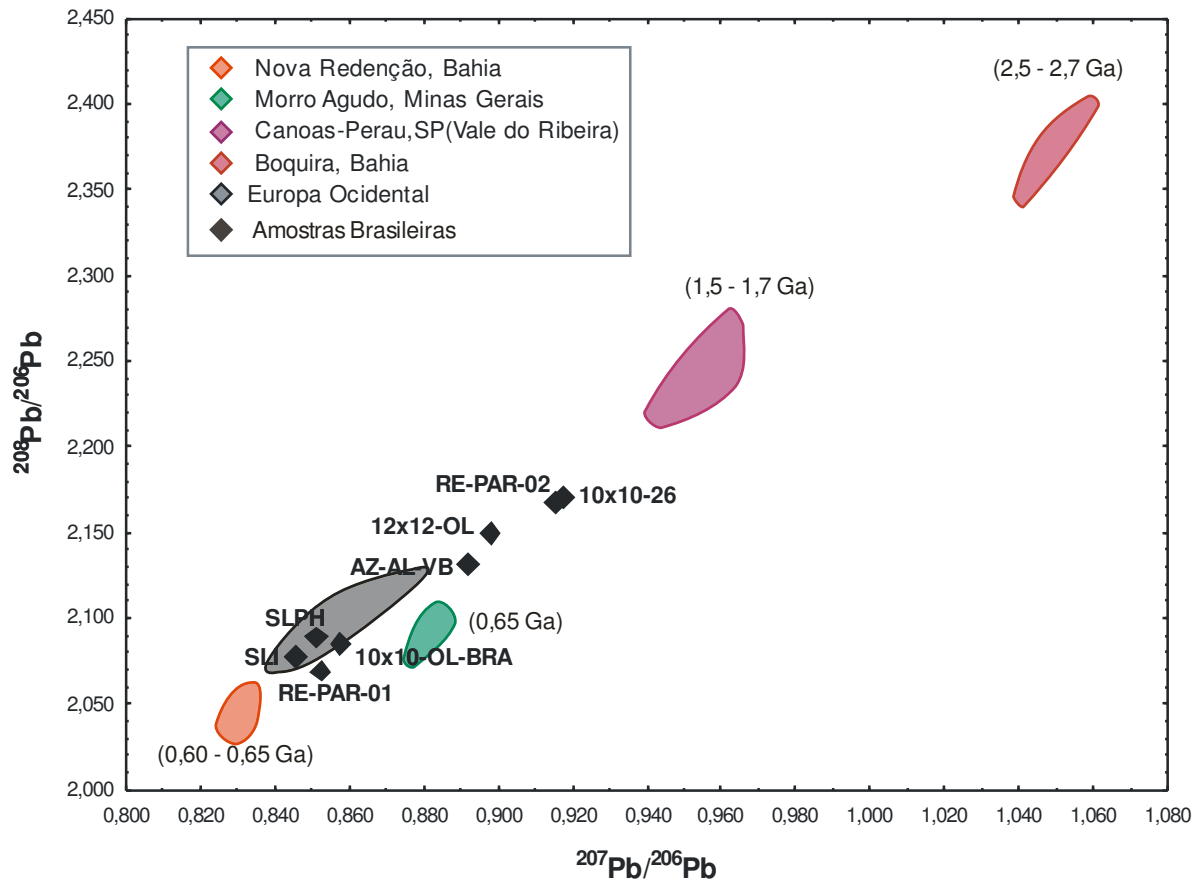


Figura 24 - Diagrama isotópico $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ dos depósitos brasileiros com amostras brasileiras analisadas, com o campo dos depósitos dos países da Europa Ocidental também mostrado no diagrama.

8. DISCUSSÃO E INTERPRETAÇÕES

Nesse capítulo, serão discutidos os resultados de assinaturas isotópicas do Pb do vidrado dos azulejos históricos de acordo com o país de fabricação nos diagramas $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ com os campos dos depósitos da Europa Ocidental. Um destaque maior será dado aos resultados obtidos no vidrado de azulejos portugueses, devido à quantidade bem maior de amostras disponível para análise, em relação aos azulejos provenientes de outros países europeus.

Relação entre país de fabricação dos azulejos e país de produção do Pb: Uma das hipóteses mais lógica seria considerar que o Pb utilizado na fabricação dos azulejos seja proveniente do próprio país. Entretanto, os resultados isotópicos mostram que não existe uma relação claramente estabelecida entre país de origem do Pb e do azulejo. No caso dos azulejos portugueses, pelo menos quatro países da Europa Ocidental (Espanha, Inglaterra, País de Gales e França) poderiam ter fornecido o Pb. Apenas o próprio país de fabricação (Portugal) pode ser seguramente descartado com fornecedor do Pb, já que nenhum dos dados isotópicos se posicionou no campo da IPB. Provavelmente, a Bélgica e a Alemanha podem ser descartadas também como fornecedoras. No mínimo, dois países de produção de Pb (França e Espanha) devem ser apontados como fornecedores. Entretanto a sobreposição dos campos dos depósitos não permita excluir a participação de outros países como a Inglaterra e o País de Gales como fornecedores. Por outro lado, as assinaturas isotópicas específicas dos depósitos do Vale de Alcudia permitem afirmar com certeza que os mesmos foram origem do Pb de parte dos azulejos portugueses. No caso dos azulejos ingleses, não há como afirmar uma origem inglesa do Pb apesar das composições isotópicas serem aproximadamente compatíveis com uma origem em depósitos do País de Gales. De qualquer forma há evidência de pelo menos duas proveniências distintas do Pb já que o azulejo “Longport” apresenta uma composição isotópica diferente das demais. A situação se repete no caso dos azulejos de fabricação francesa, para os quais pelos menos dois países distintos forneceram o Pb utilizado na fabricação dos azulejos. O primeiro é comprovadamente a Espanha, já que apenas os depósitos do Vale de Alcudia poderiam produzir a assinatura isotópica do Pb da amostra FM . O segundo país fornecedor é provavelmente a própria França. Porém, novamente a sobreposição com o campo de depósitos ingleses não permite assegurar essa proveniência. Finalmente para os azulejos de fabricação alemã, novamente outros

países fornecedores devem ser apontados para o Pb além da própria Alemanha. Sendo assim, para todos os azulejos investigados, o próprio país de origem, em regra geral não é o fornecedor do Pb, ou quando é, não é o único. Os resultados permitam descartar os depósitos espanhóis de Cartagena, apesar dos mesmos terem sido explorados na época da fabricação dos azulejos para suprir as necessidades em Pb durante a segunda metade do século XIX (Arribas e Tosdal, 1994). Surpreendentemente, os depósitos portugueses também praticamente não forneceram Pb para a fabricação dos azulejos de Portugal e de praticamente nenhum outro país da Europa Ocidental.

Diferença e sobreposição das assinaturas isotópicas entre os azulejos de diferentes países: Mesmo não tendo uma relação direta ou genética entre o país de fabricação dos azulejos e o Pb dos vidrados, poderia se esperar assinaturas distintas para os azulejos de cada país de fabricação. Entretanto, a heterogeneidade das composições isotópicas e a diversidade de origem de Pb na fabricação dos azulejos limitam a capacidade de identificação da proveniência de acordo com a assinatura isotópica do Pb, impedindo definir um padrão de assinatura isotópica para cada país. Tanto o Pb de azulejos portugueses quanto daqueles provenientes dos outros países define campo de composições isotópicas que se sobrepõem pelo menos parcialmente, apenas os azulejos de fabricação ingleses apresentam um campo distinto de todos os outros porém mesmo assim, pelo menos uma amostra (Longport) tem composição isotópica indistinguível de alguns azulejos alemães e portugueses.

Mistura de Pb proveniente de depósitos distintos: As assinaturas isotópicas dos azulejos dos diferentes países têm tendência a apresentar arranjos aproximadamente lineares nos diagrama $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$. Essa disposição pode ser apenas fortuita, sendo controlada pela própria disposição linear dos campos de depósitos da Europa Ocidental naquele diagrama. Entretanto, não se pode descartar a possibilidade de mistura de Pb de origem diferente para explicar também esses alinhamentos. Tendo em vista a diversidade de origem do Pb para os azulejos de um determinado país é bastante plausível que, em função da disponibilidade no mercado e das variações dos valores de dessa commodity, tenha ocorrido mistura de Pb de um ou vários depósitos, inclusive de países distintos para ser utilizado na fabricação dos azulejos ou de outros produtos manufaturados. Ao longo do século XIX, sobretudo durante a segunda metade do século, em função do aumento da demande de Pb para suprir as necessidades da industrialização,

depósitos de Pb se esgotaram e outros depósitos entraram em exploração. Como mencionado anteriormente foi o caso no Reino Unido onde os depósitos do País de Gales passaram a ser explorados na segunda metade do século XIX, enquanto que diminuía a exploração dos depósitos ingleses da região de Pennines, até então responsável por uma parte significativa da produção da Europa Ocidental.

A conseqüência dos pontos levantados acima para o estudo da proveniência dos azulejos é que a composição isotópica do vidro dos azulejos do final do século XIX, início do século XX não é suficientemente discriminatória para poder identificar o país de fabricação. Os pontos que mais restringem essa utilização são a similaridade da assinatura isotópica dos depósitos como já se previa de acordo com a semelhança de idade e contexto geológico, e a diversidade de origem do Pb empregado para fabricar os azulejos em cada país. Entretanto, essas assinaturas isotópicas trazem informações sobre a importância relativa da contribuição dos depósitos de cada país para a fabricação dos azulejos. A escassez de informações históricas seguras a respeito dos azulejos e da exploração e produção de Pb na Europa Ocidental também limita o aproveitamento das composições isotópicas de Pb para estudo de proveniência dos azulejos.

As quatro amostras com razões isotópicas menos radiogênicas (P₅, FR-I-01, FR-AL e SNAC) com altas razões isotópicas ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} > 0,9$ - $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} > 2,16$) indicam uma fonte de Pb que não pode ter sido extraído de nenhum dos depósitos da Europa Ocidental levantados nesse trabalho. A hipótese de uma origem do Pb de um outro país europeu ou mesmo do Oriente Médio onde foram explorados outros depósitos de Pb também é pouco provável. Com efeito, as assinaturas isotópicas sugerem que o Pb tenha sido extraído de depósitos pré-cambrianos, portanto mais antigos daqueles depósitos europeus ou do Oriente Médio geralmente associados a um contexto geológico fanerozóico. Os levantamentos de assinatura isotópica de depósitos de outros países Europeus (Itália, Bulgária, República Tcheca,) ou do Oriente Médio ou da África do Norte (Chipre, Turquia, Tunísia, Oman) também não apresentaram composições isotópicas de Pb suficientemente elevadas para explicar a origem do Pb dessas amostras (Novak et al. 2003, Weeks et al. 2009, Klein et al. 2004, Stos –Gale et al. 1998, Wolf et al. 2003). É preciso buscar a origem desse Pb em depósitos de outros continentes com história pré-cambrianas. Depósitos brasileiros como aqueles do Vale do Ribeira ou de Boquira (figura 25) poderiam ter fornecido Pb com composição isotópica compatível porém não há registro histórico de exportação de Pb do

Brasil para a Europa Ocidental no século XIX. Por outro lado, a produção de Pb da Europa Ocidental dominada pela Inglaterra e a Espanha começou a declinar a partir da 1850 e, no final do século XIX, Os Estados Unidos, o Canadá e a Austrália assumiram a liderança na produção mundial de Pb sobre os depósitos europeus, (Rich, 1994). Como o período de fabricação dos azulejos que apresentaram essas assinaturas isotópicas foi estimado do final do século XIX ou início do século XX, é plausível que o Pb utilizado na fabricação tenha sido importado de um desses países. O fato de ter sido encontradas essas assinaturas de Pb em amostras portuguesa, inglesa e alemã indica que a importação de Pb de outros continentes não foi apenas para atender a demanda de um país específico e sim suprir uma carência em toda Europa Ocidental na virada do século XIX para o século XX.

No caso das amostras da cidade de São Luís de origem desconhecida, o fato marcante foi a relativa homogeneidade das composições isotópicas e o posicionamento em uma área do diagrama onde se localizou apenas uma outra amostra em todo o acervo analisado. Essa homogeneidade e a localização específica no diagrama pode indicar uma origem comum a todas essas amostras. Entretanto, o que diferencia essas amostras das outras é a época em que foram fabricadas. Todas são de fabricação anterior ao século XIX e a assinatura isotópica distinta das amostras do século XIX pode revelar uma mudança histórica dos depósitos explorados para a extração do Pb. Essa hipótese é sustentada pelo fato da sexta amostra de origem desconhecida (amostra SNAC), que apresentou uma assinatura isotópica de Pb completamente diferente, ter sido considerada como de fabricação mais recente, no final do século XIX – início do século XX. Esse resultado sugere que, mesmo se as assinaturas isotópicas não possibilitam estabelecer com segurança o país de fabricação dos azulejos, essas assinaturas possam constituir um auxílio na identificação de outras características dos azulejos como, por exemplo, o período de fabricação ou outros critérios que possam ter influenciado a assinatura isotópica do Pb. No caso dos azulejos de fabricação portuguesa, para os quais tem-se mais amostras, os fabricantes foram identificados no diagrama $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ para os que possuem as marcas no tardo (figura 24). No diagrama, as amostras correspondentes aos diversos fabricantes se posicionam em grupos relativamente homogêneos e, para a maioria, se distinguem dos outros fabricantes. As amostras da marca Sacavem se agrupam no campo dos depósitos do Vale de Alcudia com composições isotópicas mais radiogênicas, enquanto que amostras das marcas JPV e Devesas apresentam

assinatura isotópica mais radiogênicas, no campo do Vale de Alcudia ou País de Gales. As três amostras de marca Viuva Lamego formam um grupo homogêneo com assinatura isotópica mais radiogênica no domínio dos depósitos franceses ou ingleses. No caso das amostras de azulejos de marca Carvalhinho, as assinaturas isotópicas apresentam maior diversidade e não definem um grupo homogêneo. O número de amostras de azulejos de cada fabricante é bastante reduzido (4 ao máximo) mas é suficiente para sugerir que essas diferenças entre as marcas sejam reais e possam constituir uma guia de identificação, no futuro, caso essa observação seja consolidada através da análise isotópica de novas amostras dessas marcas. De qualquer forma, esses resultados sugerem que cada fabricante tinha fornecedores distintos para o Pb utilizado no vidrado.

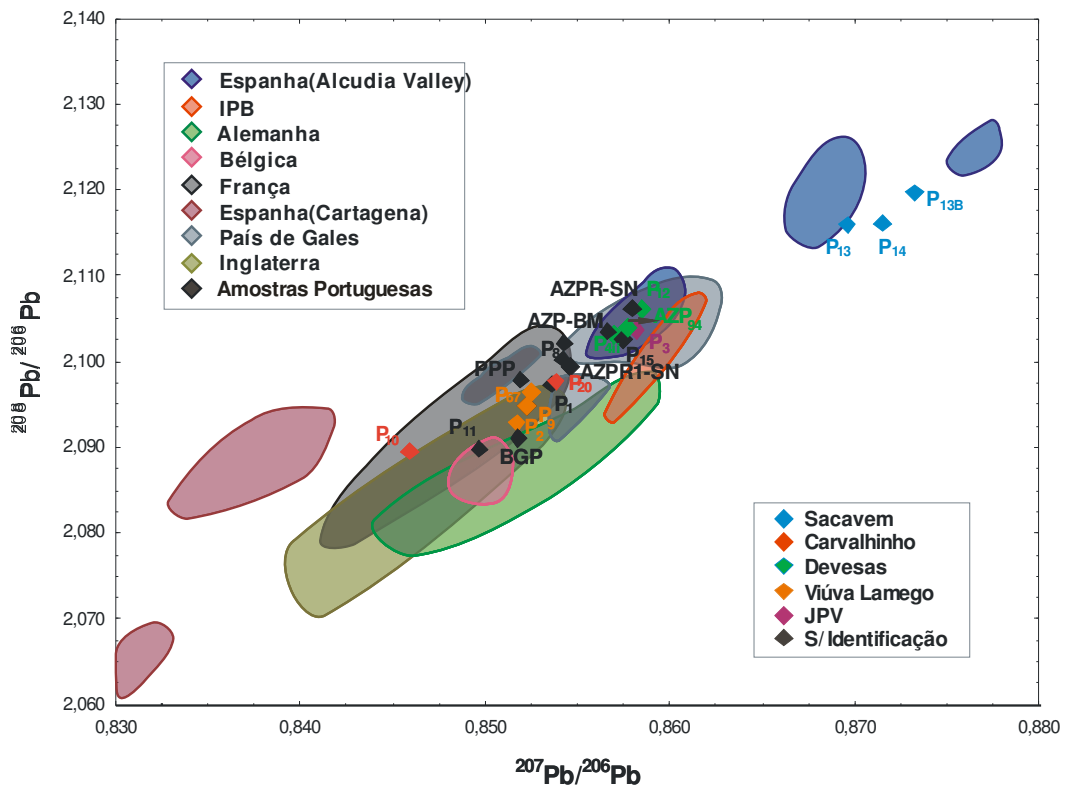


Figura 26 - Diagrama isotópico $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ dos depósitos europeus com as amostras portuguesas e fábricas.

Os azulejos brasileiros são de fábricas atuais e vendidos em lojas de material de construção ou em lojas de “souvenir” no caso das duas amostras de réplicas dos azulejos da Cidade de São Luis (amostras SLPH e SLI) e apresentaram um grande espalhamento no diagrama

$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$. Como foi comentado no capítulo anterior, a disposição dos pontos que não coincidam com nenhuma jazida brasileira de Pb, o arranjo linear pode ser interpretado como uma reta de uma mistura de Pb de diversas origens, em proporção variáveis. Uma mistura de Pb proveniente dos depósitos de Nova Redenção e de Canoas – Perau poderia explicar adequadamente a disposição dos pontos das amostras brasileiras. Entretanto, o fato da exploração do Pb das minas do Vale do Ribeira ter sido encerrada desde a década de 1990, exclui uma proveniência de Pb desses depósitos e sugere uma participação de Pb do depósito de Boquirá para explicar as composições isotópicas menos radiogênicas (figura 25). Uma contribuição de Pb do depósito de Morro Agudo na fabricação dos azulejos brasileiros também pode ser excluída já que os valores das razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ são significativamente mais baixos do que o esperado para as razões $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ correspondentes na reta de mistura. Um ponto importante a ser destacado é a sobreposição das duas amostras de réplicas modernas de azulejos da Cidade de São Luis com o campo dos depósitos da Europa Ocidental. No caso dessas amostras, as assinaturas isotópicas do Pb não permitem distinguir essas réplicas modernas das amostras de azulejos de origem européia. Da mesma forma, os azulejos europeus do final do século XIX – início do século XX que apresentam as altas razões $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ se confundem com os azulejos brasileiros modernos, o que limita a potencialidade das composições isotópicas do Pb como critérios de distinção entre azulejos modernos e históricos.

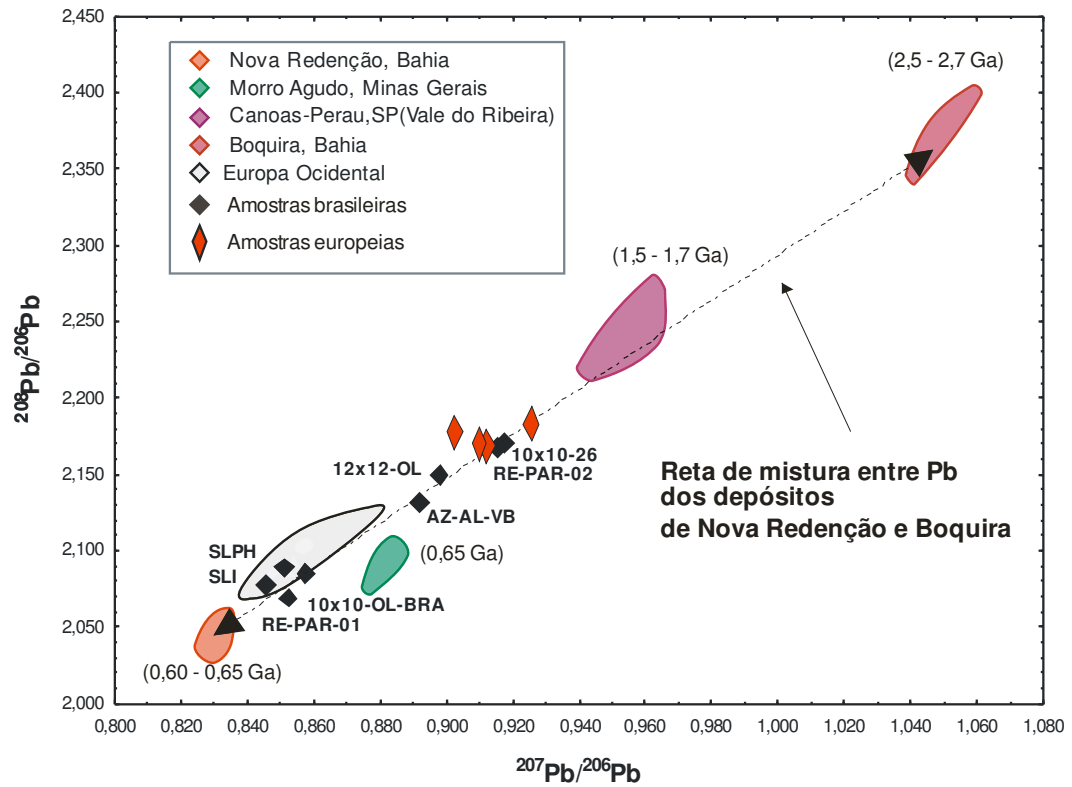


Figura 25 - Diagrama isotópico $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ dos depósitos brasileiros com as amostras de razões isotópicas altas e amostras brasileiras.

9. CONCLUSÕES

As principais conclusões que resultaram desse trabalho são as seguintes:

Devido à natureza do vidrado dos azulejos históricos e, sobretudo aos teores elevados de Pb contidos no vidrado, um protocolo analítico simples por lixiviação de Pb com ácido fluorídrico pode ser adotado para o procedimento experimental de extração do Pb no vidrado de azulejos históricos, sem necessidade de separação química e purificação do Pb por cromatografia de troca iônica.

A determinação da assinatura isotópica de Pb pode ser realizada indiscriminadamente por espectrometria de massa por termo-ionização - TIMS e por espectrometria de massa de fonte ICP - MC-ICP-MS. Apesar de apresentar algumas diferenças nos resultados isotópicos, essas diferenças não interferem na interpretação dos resultados nos diagramas de composições isotópicas. Entre os diversos diagramas isotópicos de Pb, o diagrama $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ foi apontado como sendo o mais adequado para a discussão das assinaturas isotópicas de Pb dos azulejos.

Os resultados isotópicos obtidos para o conjunto de amostras de vidrado de azulejos de fabricação portuguesa, inglesa, francesa e alemã, quando comparado com os campos de assinaturas isotópicas dos principais depósitos minerais da Europa Ocidental susceptíveis de terem fornecido o Pb dos vidrados mostrou que para os azulejos de cada país, o Pb utilizado é proveniente de depósitos de diferentes países. Não foi encontrada uma relação direta entre país de fabricação dos azulejos e país de produção do Pb.

Praticamente todos os países da Europa Ocidental podem ter fornecido o Pb dos vidrados, porém a Espanha (Vale de Alcadía), a Inglaterra e País de Gales e, provavelmente, a França devem ter sido os principais fornecedores. O chumbo produzido nos depósitos do Portugal (IPB) e nos depósitos espanhóis da região de Cartagena não foram utilizados na fabricação dos azulejos históricos.

O contexto geológico de formação e a idade similares dos depósitos de Pb da Europa Ocidental provocam uma sobreposição dos domínios de assinaturas isotópicas de Pb de diversos países ou que constitui uma limitação para a distinção da proveniência do Pb, sobretudo no caso da Inglaterra, França, Alemanha e Bélgica. Outros fatores que restringem a utilização das assinaturas isotópicas de Pb como indicadores de proveniência dos azulejos são a sobreposição de composições isotópicas de Pb para azulejos fabricados em países distintos, as evidências de

mistura de Pb de proveniências diferentes na fabricação dos azulejos e a escassez de informações históricas sobre a mineração e comércio do Pb na Europa Ocidental ao longo dos últimos séculos.

Entretanto, a determinação das composições isotópicas de Pb dos azulejos permitiu evidenciar uma assinatura isotópica homogênea e específica para os azulejos de fabricação mais antiga, anterior ao século XIX. Permitiu também evidenciar a utilização de Pb importado de outros continentes na fabricação de azulejos de diversos países como Portugal, Inglaterra e Alemanha no final do século XIX e no início do século XX, compatível com o declínio da produção de Pb na Europa Ocidental a partir da segunda metade do século XIX. No caso dos azulejos portugueses, que constituem o maior acervo entre os azulejos investigados, foi evidenciada certa homogeneidade de assinatura isotópica em função do fabricante assim como uma diferença de assinatura isotópica entre os diversos fabricantes. Dessa forma um refinamento do estudo com um acervo maior de amostras de azulejos históricos poderia tornar a utilização da assinatura isotópica do Pb uma ferramenta proveitosa para auxiliar na identificação da idade e do fabricante de azulejos utilizados em fachadas históricas de cidades brasileiras.

Finalmente, o estudo isotópico de Pb utilizado para a fabricação de azulejos brasileiros modernos como material de construção e de réplicas de azulejos das fachadas históricas da cidade de São Luis para a indústria do turismo, mostrou que esse Pb é proveniente de uma mistura de Pb dos depósitos de Estado da Bahia (Boquira e Nova Redenção). A sobreposição da assinatura isotópica de algumas amostras de azulejos brasileiros modernos com o campo dos depósitos de Pb da Europa Ocidental e com alguns azulejos históricos de fabricação europeia limita a potencialidade das composições isotópicas do Pb como critérios de distinção entre azulejos modernos e históricos.

REFERÊNCIAS

AMANTE, A. M. S. 2002. Razões isotópicas Pb/Pb obtidas por LA-ICP-MC-MS: Avaliação e tratamento de resultados, determinação de idades e de comparação com outras técnicas analíticas. Campinas, SP: Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Geociências. 115p (Dissertação de Mestrado).

ARRIBAS, A.; TOSDAL, R. M. 1994. Isotopic composition of Pb in ore deposit of the Betic Cordillera, Spain: Origin and relationship to other European deposits. *Economic Geology* 89: 1074-1093

ATTANASIO, D.; BULTRINI, G.; INGO, G.M. 2001. The possibility of provenancing a series of bronze punic coins found at Tharros (Western Sardinia) using literature lead isotope database. *Archaeometry* 43: 529-547

BARON, S.; CARIGNAN, J.; LAURENT, S. , PLOQUIN, A. 2006. Medieval lead making on Mont-Lòzere Massif (Cévennes-France): Tracing ore sources using Pb isotopes. *Applied Geochemistry* 21: 241-252.

Breve revisão de espectrometria de massa e da técnica PDMS. Rio de Janeiro: PUC. Disponível em: http://www2.dbd.puc-rio.br/pergamum/tesesabertas/0124802_03_cap_02.pd

CABRAL, J.M.P. 1991 Arqueometria 70p

CANALS, A.; CARDELLACH, E. 1997. Ore lead and sulfur isotope pattern from the low-temperature veins of the Catalonian Coastal Ranges (NE Spain). *Mineralium Deposita* 32: 243-249

DE VOS, W.; BATISTA, M.J.; DEMETRIÁDES, A.; DURIS, M.; LEXA, J.; LIS, J.; MARSINA, K.; O'CONNOR, P.J. Mettalogenic mineral provinces and world class ore deposits in Europe.

DEJONGHE, L. 1998. Zinc – lead deposits of Belgium. *Ore Geology Review*,12: 329-354.

DOE, B.R. 1970. Lead isotopes. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, and New York, 137p.

DURALI-MUELLER, S.; BREY, G.P.; WIGG-WOLF, D.; LAHAYE, Y. 2007. Roman lead mining in Germany: its origin and development through time deduced from lead isotope provenance studies. *Journal of Archaeological Science* 34: 1555-1567

ESTUMANO, G.S. 2001. Determinação das concentrações de urânio e de chumbo pelo método de diluição isotópica: aplicação em rochas da Província de Carajás. Belém: Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências. 107p. Tese (Mestrado em Geoquímica e Petrologia) – Universidade Federal do Pará, Belém.

FAURE,G. 2005. Principles of Isotope Geology. Santa Barbara, London. John Wiley.486p.

FIGUEIREDO, B.R. 2000. Minérios e ambiente. Campinas, SP: Editora da Unicamp.

FIGUEIREDO, M.O.; SILVA, T.P.; VEIGA, J.P. 2006. A XANES study of the structural role of lead in glazes from decorated tiles, XVI to XVIII century manufacture. *Applied Physics A* 83: 209-211

HENDERSON, J.; EVANS, J.A.; SLOANE, H.J.; LENG, M.J.; DOHERT, C. 2005. The use of oxygen, strontium and lead isotopes to provenance ancient glasses in the Middle East. *Journal of Archeology Science* 32: 665-673

JOCHUM, J. 2000 Variscan ad post-Variscan lead-zinc mineralization, Rhenish Massif, Germany: evidence for sulfide precipitation via thermochemical sulfate reduction. *Mineralium Deposita* 35: 451-464

KAWASHITA, K. & TORQUATO, J.R. 1991. Geocronologia nuclear II – Métodos espectrográficos; técnicas de medida; espectrógrafos e espectrômetros. *Revista de Geologia*.

- KNAPP, A. B. 2000. Archaeology, science-based archaeology and the Mediterranean bronze age metals trade. *European Journal of Archaeology*;3: 31p.
- LEACH, D.; MACQUAR, J.C.; LAGNEAU, V.; LEVENTHAL, J.; EMSBO, P.; PREMO, W. 2006. Precipitation of lead-zinc ores in the Mississippi Valley type at Trèves, Cévennes region of southern France. *Geofluids* 6: 24-44
- LISBOA. 2006. Recursos Minerais Metálicos/Jazigos de Sulfuretos Maciços. Universidade de Lisboa.
- MANHÉS, G. 1982. Développement de l'ensemble chronométrique U-Th-Pb. Contribution à la Chronologie Initiale do Système Solaire. Paris, Université de Paris VII. p.249 (Thèse du Doctorat d'état)
- MARCOUX, E. 1998. Lead isotope systematics of the giant massive sulphide deposits in the Iberian Pyrite Belt. *Mineralium Deposita* 33: 45-58
- MISI, A. et al. 1999. Geological and isotopic constraints on the metallogenic evolution of the proterozoic sediment-hosted Pb-Zn(Ag) deposits of Brazil. *Gondwana Research* v. 2, p. 47-65.
- NIEDERSCHLAG, E.; PERNICKA, E.; SEIFERT, TH.; BARTELHEIM, M. 2003. The determination of lead isotope ratios by multiple collector ICP-MS: A case study of early bronze age artefacts an their possible relation with ore deposits of the Erzgebirge. *Archaeometry* 45: 61-100
- NOVAK, M. et. al. 2003. Origin of lead in eight Central Europe peat bogs determined from isotope ratios, strengths, and operation times of regional pollution sources. *Environmental Science & Technology* 37: 437-445

- OLIVEIRA, M.C.; MAGANHA, M.F.B. 2006. Guia técnico ambiental da indústria de cerâmica branca e de revestimento – Série P+L. São Paulo, CETESB.
- PEREIRA, Z. 2007. Palinoestratigrafia da Faixa Piritosa Ibérica, Zona Sul Portuguesa. II Encontro de Professores de Geociências do Alentejo e Algarve. Resumo. Portugal
- PLATZNER, I., EHRLICH, S., HALICZ, L. 2001. Isotope-ratio measurements of leads in NIST reference materials by multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Fresenius J Anal Chem* 370: 624-628
- RICH, V. 1994. The International Lead Hade. *Woohead Plubshing Limited*. 320p.
- RODRIGUES, E.M.S. 1992. Implantação da metodologia Pb-Pb em rocha total: exemplos de aplicação na província mineral de Carajás (PA). Belém: Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências. 120p. Tese (Mestrado em Geoquímica e Petrologia)
- ROHL, B. M. 1996. Lead isotope data from the Isotrache Laboratory, Oxford: Archaeometry data base 2, galena from Britain and Ireland. *Archaeometry* 38: 165 – 180
- REMUS, M.V.D, McNAUGHTON, N.J., HARTMANN, L.A., GROVES, D.I. and REISCHL, J.L. 1997. Pb and S isotope signature of sulfides and constraints on timing and sources of Cu (Au) mineralization at the Camaquã and Santa Maria mines, Caçapava do Sul, Southern Brazil. South American Symposium on Isotope Geology, Campos do Jordão, São Paulo, Extended Abstracts, p. 253-255
- SANJAD, T.A.B.C. 2007. Patologias e conservação de azulejos: um estudo tecnológico de conservação e restauração de azulejos dos séculos XVI, XVII e XIX, encontrados nas cidades de Belém e Salvador. Salvador: Universidade Federal da Bahia, Faculdade de Arquitetura, 206p. (Dissertação de Mestrado)

SANJAD, T.A.B.C.; COSTA, M.L. 2009 Azulejaria histórica em Belém do Pará: contribuição, tecnologia para réplicas e restauro. Belém: UFPA/SEDECT p. 109

SATO, K. and KAWASHITA, K., 2002. Espectrometria de Massas em Geologia Isotópica. *Geologia USP Série Científica*, São Paulo, v.2, p.57-77.

SCAIFE, B. BARREIRO, B. A., McDONNELL, J.G., POLLARD, A. M. 2004. Lead isotope ratios 36 galenas from the Northern Pennines. Department of Archaeological Sciences. University of Bradford.

SERPA, E.C.S.N. 2007. Obtenção de fritas cerâmicas a partir de resíduo refratário proveniente do setor metalúrgico. Florianópolis: Universidade de Santa Catarina. (Dissertação de Mestrado)

SHORTLAND, A. J. 2006. Application of lead isotope analysis to a wide range of late bronze age Egyptian materials. *Archaeometry* 48: 657-669

SIMÕES, J.M. DOS S. 1965. Azulejaria Portuguesa no Brasil. Lisboa: *Fundação Calouste Gulbenkian*, 459p.

STACEY, J.S; KRAMERS, J.D. 1975. Aproximation of terrestrial lead isotopic evolution by a two-stage model. *Earth Planet. Sci.Lett* 26: 207-221

STOS-GALE, Z. A.; GALE, N.H.; ANNETS, N.; TODOROV, T.; LILOV,P.; RADUCHEVA,A.; PANAYOTOV,I. 1998. Lead isotope data from the Isotrache Laboratory, Oxford: Archaeometry data base 5, ores from Bulgaria. *Archaeometry* 40: 217-226

TORNOS, F.; ARIAS, D. 1993. Sulfur and lead isotope geochemistry of the Rubiales Zn-Pb ore deposits (NW SPAIN). *European Journal of Mineralogy* 5: 763-773

VELASCO, F.; PESQUERA, A.; HERRERO, J.M. 1996. Lead isotope study of Zn-Pb ore deposits associated with the Basque-Cantabrian basin and Paleozoic basement, northern Spain. *Mineralium Deposita* 31: 84-92

WEEKS, L.; KEALL, E.; PASHLEY, V.; EVANS, J. 2009. Lead isotope analyses of Bronze Age copper-base artefacts from Al-Midamman, Yemen: towards the identification of an indigenous metal production and exchange system in the southern red sea region. *Archaeometry* 51: 576-597

WOLF, S.; STOS, S.; MASON, R.; TITE, M.S. 2003. Lead isotope analyses of Islamic pottery glazes from Fustat, Egypt. *Archaeometry* 45: 405 – 420

YIP, Y., CHUNG-WAH, J., TONG, W. 2008. Applications of lead isotope ratios measurements. *Trends in Analytical Chemistry*, vol. XX.

ZALDUEGUI, J. F.; MADINABEITIA, S.G.; IBARGUCHI, J.I.G. 2004. A lead isotope database: The Los Pedroches- Alcudia Area (Spain); implications for archaeometallurgical connections across southwestern and southeastern Iberia. *Archaeometry* p. 625-634.

ZARTMAN, R.E.; DOE, B.R. 1981 Plumbotectonics – The Model. *Tectonophysics* 75: 135-162

10. ANEXOS

Tabela 6 – Composições isotópicas de depósitos da Faixa Piritosa Ibérica-IPB.

Tabela 7 – Composições isotópicas de depósitos da Espanha (Vale de Alcudia).

Tabela 8 – Composições isotópicas de depósitos da França.

Tabela 9 – Composições isotópicas de depósitos da Alemanha.

Tabela 10 – Composições isotópicas de depósitos de Northern e Southern Pennines - Inglaterra

Tabela 11 – Composições isotópicas de depósitos do País de Gales (North-West Wales e Central Wales)

Tabela 12 – Composições isotópicas de depósitos da Bélgica.

Tabela 13 – Composições isotópicas de depósitos do Brasil.

Figura – Azulejos analisados

Tabela 6 – Composições isotópicas de depósitos da Faixa Piritosa Ibérica-IPB.

Localização	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
El Carmen	18,189	15,624	38,195	0,859	2,100
Santa Ana	18,188	15,627	38,190	0,859	2,100
Sierrecilla	18,233	15,624	38,181	0,857	2,094
San Telmo	18,188	15,609	38,158	0,858	2,098
	18,192	15,594	38,106	0,857	2,095
	18,183	15,604	38,135	0,858	2,097
Lomero-Poyatos	18,217	15,646	38,272	0,859	2,101
La Zarza	18,183	15,629	38,201	0,860	2,101
Concepción	18,176	15,608	38,176	0,859	2,100
San Platón	18,188	15,609	38,158	0,858	2,098
Rio Tinto, San Dionisio	18,191	15,627	38,207	0,859	2,100
	18,198	15,644	38,275	0,860	2,103
	18,192	15,640	38,257	0,860	2,103
	18,180	15,615	38,162	0,859	2,099
Herrerias	18,225	15,633	38,223	0,858	2,097
Almagrera	18,197	15,646	38,289	0,860	2,104
Torerera	18,175	15,634	38,225	0,860	2,103
Sotiel	18,166	15,629	38,208	0,860	2,103
Sotiel-Migollas	18,147	15,633	38,236	0,861	2,107
Campanario	18,149	15,628	38,220	0,861	2,106
Montinho	18,190	15,610	38,136	0,858	2,097
Los Frailes	18,171	15,621	38,164	0,860	2,100

Fonte: Marcoux (1998)

Tabela 7 – Composições isotópicas de depósitos da Espanha (Vale de Alcudia).

Localização	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
Lomo de Perro	18,236	15,619	38,348	0,857	2,103
Tetuán	18,163	15,595	38,291	0,859	2,108
El Peñocillo	18,186	15,613	38,334	0,859	2,108
El Rayo	18,168	15,601	38,304	0,859	2,108
La Herrumbrosa	18,210	15,613	38,317	0,857	2,104
La Salvadora	18,194	15,614	38,307	0,858	2,106
Navalcuemo	17,987	15,640	38,228	0,870	2,125
San José	18,157	15,610	38,240	0,860	2,106
Polvorilla	18,207	15,625	38,333	0,858	2,105
El Horcajo (Formación Alberto)	18,185	15,594	38,267	0,858	2,104
	18,185	15,599	38,276	0,858	2,105
El Horcajo (María Del Pilar)	18,183	15,594	38,261	0,858	2,104
Villagutiérrez (San Alberto)	18,142	15,582	38,173	0,859	2,104
Buenpensamiento	18,140	15,591	38,203	0,860	2,106
Villagutiérrez (Formación Bonita)	18,138	15,599	38,210	0,860	2,107
Mina de los Dolores	18,196	15,612	38,328	0,858	2,106
Mina Tres Ventas	17,752	15,574	37,734	0,877	2,126
Mina Tres Ventas	17,773	15,594	37,805	0,877	2,127
	17,755	15,575	37,736	0,877	2,125
	17,759	15,578	37,752	0,877	2,126
Cerro Verde	18,198	15,610	38,289	0,858	2,104
Victoria	18,112	15,578	38,147	0,860	2,106
Los Ángeles	18,185	15,606	38,299	0,858	2,106
Mina Encarnación	18,188	15,602	38,289	0,858	2,105
La Prometida	17,986	15,632	38,141	0,869	2,121
	17,987	15,629	38,143	0,869	2,121
La Veredilla	18,241	15,642	38,412	0,858	2,106
La Veredilla	18,187	15,612	38,320	0,858	2,107
La Emperatriz	18,175	15,612	38,291	0,859	2,107
Suroeste de Fortuna	18,196	15,612	38,266	0,858	2,103
San Bartolomé/Ingles	18,020	15,643	38,235	0,868	2,122
Romanilla/San Rafael	18,195	15,633	38,364	0,859	2,109
Romanilla/San Rafael	18,192	15,612	38,311	0,858	2,106
Romanilla/San Rafael	18,174	15,619	38,311	0,859	2,108

Romanilla/San Rafael	18,165	15,624	38,288	0,860	2,108
Abundancia	17,787	15,580	37,758	0,876	2,123
San Froilán	18,246	15,617	38,517	0,856	2,111
	18,126	15,596	38,213	0,860	2,108
La Cazadora/Campillo	18,219	15,641	38,362	0,859	2,106
Mina de Navalajeta	18,008	15,669	38,188	0,870	2,121
La Reina	18,197	15,618	38,317	0,858	2,106
La Reina	18,212	15,619	38,320	0,858	2,104
Mina Pepita	17,777	15,585	37,794	0,877	2,126
Laguna del Retamar	18,072	15,688	38,215	0,868	2,115
La Panadera	18,207	15,622	38,320	0,858	2,105
La Panadera	18,212	15,624	38,325	0,858	2,104
Nuestra Señora de la Paz	18,240	15,637	38,386	0,857	2,105
Joffre	18,174	15,617	38,307	0,859	2,108
Joffre	18,201	15,622	38,309	0,858	2,105
San Luis	18,200	15,625	38,329	0,859	2,106
Villazaide	18,184	15,638	38,366	0,860	2,110
La Jarosa	18,193	15,615	38,311	0,858	2,106
Mina Navalcaballejo	17,735	15,559	37,669	0,877	2,124
Precaución	17,790	15,577	37,779	0,876	2,124
Cora Pearl/La Romana	18,156	15,612	38,264	0,860	2,108
San Luis (Las Parras)	17,762	15,572	37,730	0,877	2,124
Mina Eufrasia	18,014	15,633	38,215	0,868	2,121
La Hipólita	18,171	15,618	38,295	0,860	2,108
Niña Diógenes	18,217	15,619	38,290	0,857	2,102
Niña Diógenes	18,195	15,606	38,262	0,858	2,103
La Boticaria	18,170	15,606	38,262	0,859	2,106
El Encinarejo	18,184	15,611	38,286	0,859	2,106
Mina de la Nava	18,045	15,687	38,293	0,869	2,122
El Risquillo	18,008	15,660	38,188	0,870	2,121
Arroyo de la Higuera	17,760	15,577	37,747	0,877	2,125
Arroyo del Nacedero	17,751	15,568	37,701	0,877	2,124
Mina Atilana	18,069	15,669	38,317	0,867	2,121
La Gitana	18,168	15,601	38,247	0,859	2,105
Grupo el Guijo	18,269	15,636	38,390	0,856	2,101
El Burcio	18,214	15,620	38,339	0,858	2,105
Santa Rosa	18,169	15,604	38,269	0,859	2,106
San Serafin	18,204	15,610	38,276	0,858	2,103
Mina Villalba	18,185	15,614	38,287	0,859	2,105

Mina las Llaves	18,029	15,644	38,209	0,868	2,119
Pozo Rico	18,052	15,656	38,265	0,867	2,120
San Benito	18,072	15,674	38,311	0,867	2,120
Pontones/Santa Isabel	18,064	15,665	38,290	0,867	2,120
	18,036	15,652	38,242	0,868	2,120
San Justo	18,073	15,673	38,311	0,867	2,120
	18,071	15,669	38,301	0,867	2,120
Los Diegos	18,059	15,664	38,283	0,867	2,120
	18,074	15,672	38,313	0,867	2,120
Mina María Aurora	18,236	15,617	38,328	0,856	2,102
Las Minillas	18,056	15,683	38,208	0,869	2,116
Mina de los Galayos	18,159	15,615	38,272	0,860	2,108
Paraje el Contadero	18,002	15,651	38,162	0,869	2,120
Arroyo Pena del Lobo	18,049	15,685	38,224	0,869	2,118
Mina Santa Rita	18,050	15,682	38,201	0,869	2,116
	18,045	15,683	38,203	0,869	2,117
Mina Rica Nueva	18,181	15,632	38,360	0,860	2,110
Virgen del Socorro	18,092	15,684	38,268	0,867	2,115
Navalahiguera	18,093	15,683	38,270	0,867	2,115

Fonte: Zalduegui et. al.(2004)

Tabela 8 – Composições isotópicas de depósitos da França.

Localização	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
<i>Allenc-Beyrac</i>					
Le Beyrac	18,587	15,680	38,786	0,844	2,087
Allenc	18,563	15,677	38,690	0,845	2,084
Eygas	18,617	15,775	38,999	0,847	2,095
<i>Ramponenche/Col du sapet</i>					
Ramponenche Mines 1	18,373	15,684	38,639	0,854	2,103
Ramponenche Mines, budge	18,518	15,678	38,760	0,847	2,093
Ramponenche Mines 2	18,377	15,679	38,623	0,853	2,102
Col du sapet	18,481	15,680	38,609	0,848	2,089
<i>Le Tournel</i>					
Le Tournel West	18,562	15,681	38,718	0,845	2,086
Orcières	18,571	15,679	38,698	0,844	2,084
Le Tournel East	18,577	15,689	38,713	0,845	2,084
<i>Bédoriès - Cocurès</i>					
La Baume	18,441	15,669	38,695	0,850	2,098
La Passerelle	18,506	15,678	38,753	0,847	2,094
Ravin des Agudes 2	18,479	15,681	38,727	0,849	2,096
<i>Vialas</i>					
Bosviel	18,372	15,672	38,536	0,853	2,098
Le Colombert B	18,359	15,672	38,545	0,854	2,100
Le Colombert A	18,369	15,671	38,524	0,853	2,097
<i>Le Bleymard</i>					
Cubières	18,572	15,678	38,683	0,844	2,083
Bleymard - Mazel (parte superior)	18,636	15,683	38,747	0,842	2,079
Malecombe	18,606	15,685	38,693	0,843	2,080
Neyrac	18,554	15,676	38,677	0,845	2,085
Cubierettes	18,596	15,674	38,715	0,843	2,082
<i>Les Bondons</i>					
Lorezettes 4	18,437	15,673	38,704	0,853	2,099
Les Colobrières	18,440	15,670	38,684	0,850	2,098
Ferrier	18,457	15,673	38,678	0,854	2,096
Les Bondons	18,435	15,670	38,686	0,850	2,099
Malaval 1	18,489	15,667	38,679	0,847	2,092
Malaval 2	18,531	15,678	38,715	0,846	2,089

<i>Montmirat</i>					
Les Devois	18,481	15,668	38,683	0,848	2,093
Le Montet	18,412	15,664	38,661	0,854	2,100
Le Montet West	18,531	15,677	38,706	0,845	2,089
Le Marazeil	18,551	15,680	38,712	0,845	2,087
Lonjagnes	18,472	15,677	38,708	0,849	2,095
Les Combettes	18,497	15,671	38,683	0,847	2,091
Combe de la baume	18,603	15,686	38,715	0,843	2,081
La Louve 2	18,556	15,671	38,692	0,845	2,085

Fonte: Baron et. al.(2006)

Tabela 9 – Composições isotópicas de depósitos da Alemanha.

Localização	Mina	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	
<i>Siegerland</i>	Fuesseberg	18,386	15,612	38,290	0,849	2,083	
		18,411	15,616	38,350	0,848	2,083	
		18,440	15,618	38,400	0,847	2,082	
		18,272	15,609	38,240	0,854	2,093	
		18,441	15,617	38,420	0,847	2,083	
	Pfannenberger Einigkeit		18,413	15,614	38,350	0,848	2,083
			18,448	15,621	38,420	0,847	2,083
			18,405	15,616	38,370	0,848	2,085
			18,441	15,618	38,400	0,847	2,082
			18,443	15,618	38,410	0,847	2,083
		18,440	15,617	38,430	0,847	2,084	
Stahlberg		18,439	15,618	38,410	0,847	2,083	
		18,319	15,612	38,240	0,852	2,087	
Brueche		18,186	15,607	38,120	0,858	2,096	
Eisenzecherzug		18,258	15,608	38,220	0,855	2,093	
Bruederbund		18,435	15,617	38,410	0,847	2,084	
Friedberg		18,500	15,623	38,510	0,844	2,082	
		18,444	15,619	38,440	0,847	2,084	
		18,438	15,616	38,400	0,847	2,083	
Peterszeche		18,377	15,613	38,290	0,850	2,084	
		18,364	15,602	38,270	0,850	2,084	
		18,397	15,613	38,330	0,849	2,083	
Georg		18,383	15,609	38,310	0,849	2,084	
		18,278	15,602	38,170	0,854	2,088	
		18,195	15,600	38,100	0,857	2,094	
Fischbacherwerk		18,195	15,600	38,100	0,857	2,094	
Ameise		18,436	15,615	38,390	0,847	2,082	
Prinz Friedrich		18,215	15,601	38,120	0,856	2,093	
Landskrone		18,481	15,621	38,480	0,845	2,082	
Victoria		18,173	15,606	38,120	0,859	2,098	
		18,167	15,604	38,110	0,859	2,098	
San Fernando		18,344	15,643	38,240	0,853	2,085	
Fischerbach		18,188	15,603	38,110	0,858	2,095	
Merkur		18,319	15,604	38,220	0,852	2,086	

	St. Andreas	18,435	15,615	38,400	0,847	2,083
	Lohmannsfeld	18,459	15,620	38,460	0,846	2,084
	Gluecksbrunnen	18,437	15,618	38,400	0,847	2,083
	Alte Lurzenbach	18,365	15,610	38,270	0,850	2,084
	Johanesberg	18,450	15,617	38,420	0,846	2,082
<i>Lahn-Dill</i>	Freudenzeche	18,402	15,613	38,330	0,848	2,083
		18,243	15,597	38,070	0,855	2,087
	Aurora Erbstollen Freital/Dorfhain	18,460	15,621	38,460	0,846	2,083
	Grubenfeldern Ritschtahl	18,480	15,622	38,490	0,845	2,083
	Boxbach	18,480	15,622	38,490	0,845	2,083
		18,473	15,620	38,470	0,846	2,082
	Muehlenbach	18,279	15,603	38,160	0,854	2,088
	Friedrichsegen	18,492	15,622	38,500	0,845	2,082
	Mercur	18,229	15,601	38,080	0,856	2,089
	Rosenberg	18,299	15,607	38,200	0,853	2,088
		18,254	15,605	38,110	0,855	2,088
	Holzappel	18,328	15,592	38,410	0,851	2,096
		18,257	15,603	38,100	0,855	2,087
<i>Eifel</i>	Rescheid, Wohlfahrt	18,375	15,613	38,280	0,850	2,083
	Rescheid, Wohlfahrt	18,488	15,620	38,490	0,845	2,082
	Mechernich, Bleiberg	18,468	15,622	38,470	0,846	2,083
	Mayen, Silbersand	18,167	15,601	38,090	0,859	2,097
	Bleialf, Gute Hoffnung	18,263	15,606	38,110	0,855	2,087
	Drohntal, Gluecksanfang	18,392	15,606	38,300	0,849	2,082
	Masterhausen, Apollo	18,346	15,604	38,240	0,851	2,084
	Anna	18,389	15,605	38,290	0,849	2,082
	Rescheid, Wohlfahrt	18,372	15,609	38,260	0,850	2,083
	Mustscheid, Klappertshardt	18,153	15,589	38,030	0,859	2,095
	Mustscheid, Klappertshardt	18,152	15,589	38,030	0,859	2,095
	Huemigskopf	18,344	15,609	38,260	0,851	2,086
	Klappertshardt	18,157	15,593	38,050	0,859	2,096
	Grube Bendisberg/Vimeburg	18,159	15,593	38,050	0,859	2,095
	Walporzheim	18,435	15,616	38,370	0,847	2,081
	Walporzheim	18,437	15,616	38,380	0,847	2,082
	Tondorf	18,424	15,613	38,330	0,847	2,080
<i>Hunsrueck</i>	Grube Adolph-Helene	18,209	15,604	38,100	0,857	2,092
	Grube Adolph-Helene	18,211	15,604	38,100	0,857	2,092
	Werlau	18,254	15,604	38,090	0,855	2,087
	Werlau	18,244	15,607	38,100	0,855	2,088

Apollo bei Mastershausen	18,209	15,579	38,060	0,856	2,090
Hunolstein	18,226	15,596	38,080	0,856	2,089
Helene-Therese, Kasel	18,285	15,606	38,130	0,853	2,085
Minheim	18,295	15,604	38,180	0,853	2,087
Grube Aurora bei Weiden	18,430	15,612	38,320	0,847	2,079
Gollenfels bei Stromberg	18,466	15,624	38,380	0,846	2,078
Altley, Barbarasegen	18,312	15,606	38,220	0,852	2,087
Werlau, St. Goar	18,274	15,604	38,120	0,854	2,086

Fonte: Klein et. al.(2004)

Tabela 10 – Composições isotópicas de depósitos de Northern e Southern Pennines - Inglaterra

Northern Pennines

Localização	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
Nentsberry mine	18,420	15,661	38,534	0,850	2,092
Nentsberry mine	18,372	15,629	38,406	0,851	2,090
Nentsberry mine	18,326	15,584	38,262	0,850	2,088
Nentsberry mine	18,424	15,680	38,592	0,851	2,095
Nentsberry mine	18,409	15,662	38,539	0,851	2,093
Rotherhope Fell mine	18,387	15,623	38,434	0,850	2,090
Rotherhope Fell mine	18,384	15,629	38,415	0,850	2,090
Rotherhope Fell mine	18,414	15,657	38,522	0,850	2,092
	18,382	15,634	38,426	0,851	2,090
	18,369	15,608	38,328	0,850	2,087
Hartley Birkett	18,614	15,634	38,600	0,840	2,074
Hilton mine	18,550	15,697	38,706	0,846	2,087
Brownley Hill mine	18,462	15,645	38,539	0,847	2,087
Killhope	18,675	15,690	38,833	0,840	2,079
Small Cleugh mine	18,396	15,620	38,382	0,849	2,086
Near Eddy's Bridge	18,310	15,627	38,346	0,853	2,094
Closehouse mine	18,403	15,656	38,484	0,851	2,091
Seaham colliery	18,354	15,640	38,455	0,852	2,095
Cow Green mine	18,459	15,629	38,496	0,847	2,085
Cow Green mine	18,304	15,631	38,361	0,854	2,096
Cow Green mine	18,416	15,631	38,450	0,849	2,088
Cow Green mine	18,261	15,629	38,343	0,856	2,100
Flushiemere mine dump	18,386	15,600	38,461	0,848	2,092
Flushiemere mine dump	18,476	15,650	38,554	0,847	2,087
Flushiemere mine dump	18,372	15,589	38,285	0,849	2,084
Little Eaggleshop mine	18,424	15,638	38,492	0,849	2,089
Silverband mine	18,394	15,634	38,437	0,850	2,090
Barbary mine	18,412	15,608	38,394	0,848	2,085
Blackdene mine	18,742	15,669	38,775	0,836	2,069
Boltsburn mine	18,411	15,632	38,438	0,849	2,088
Boltsburn mine	18,374	15,615	38,374	0,850	2,089
Boltsburn mine	18,443	15,671	38,570	0,850	2,091

Boltsburn mine	18,489	15,655	38,577	0,847	2,086
Frazers Hush	18,486	15,678	38,582	0,848	2,087
Frazers Hush	18,540	15,659	38,622	0,845	2,083
Fullwood	18,412	15,637	38,444	0,849	2,088
Groverake	18,549	15,665	38,611	0,845	2,082
Brandon Walls	18,351	15,636	38,406	0,852	2,093
Sedling mine	18,755	15,651	38,725	0,835	2,065
Sedling mine	18,396	15,632	38,434	0,850	2,089
Burtree Pasture mine	18,452	15,628	38,450	0,847	2,084
St. Peter's mine	18,380	15,622	38,404	0,850	2,089
Swinhope mine	18,402	15,625	38,415	0,849	2,088
Allenheads	18,582	15,644	38,606	0,842	2,078
Langley Barony mine	18,080	15,582	38,098	0,862	2,107
Settlingstones mine	18,368	15,630	38,414	0,851	2,091
Maskhill mine	18,543	15,618	38,527	0,842	2,078
Coldstones Quarry	18,571	15,624	38,473	0,841	2,072
Coldstones Quarry	18,573	15,627	38,485	0,841	2,072

Southern Pennines

Localização	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
Fall Hill Quarry	18,514	15,633	38,452	0,844	2,077
Mogshawe rake	18,476	15,622	38,415	0,846	2,079
Mogshawe rake	18,483	15,635	38,457	0,846	2,081
Mask Hill mine	18,522	15,635	38,447	0,844	2,076
Speedwell mine	18,457	15,634	38,447	0,847	2,083
Speedwell mine	18,470	15,646	38,459	0,847	2,082
Speedwell mine	18,481	15,626	38,432	0,846	2,080
Ball Eye mine	18,327	15,635	38,332	0,853	2,092
Dene Quarry	18,484	15,629	38,421	0,846	2,079
Old Cells Vein	18,467	15,620	38,380	0,846	2,078
Mine 'neath Black Rocks	18,450	15,618	38,382	0,846	2,080
Glebe mines	18,488	15,630	38,433	0,845	2,079
Ladywash mine	18,486	15,647	38,485	0,846	2,082
Ladywash mine	18,468	15,643	38,529	0,847	2,086
Snake mine	18,461	15,619	38,394	0,846	2,080
Ringing Rake	18,468	15,631	38,427	0,846	2,081
Old Dimple mine	18,440	15,626	38,374	0,847	2,081
Millclose mine	18,462	15,609	38,354	0,845	2,077
Millclose mine	18,521	15,669	38,541	0,846	2,081
Winster	18,457	15,647	38,474	0,848	2,085
Winster Pitts	18,547	15,699	38,661	0,846	2,084
Shottle Rake	18,443	15,627	38,412	0,847	2,083
	18,458	15,653	38,459	0,848	2,084
Lord Ferrer's mine	18,451	15,655	38,450	0,848	2,084
Lord Ferrer's mine	18,433	15,642	38,410	0,849	2,084
	18,445	15,649	38,433	0,848	2,084
Breedon Quarry	18,747	15,660	38,515	0,835	2,054

Fonte: Rohl (1996)

Tabela 11 – Composições isotópicas de depósitos do País de Gales (North-West Wales e Central Wales)

North-West Wales

Localização	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
Llanfair	18,291	15,627	38,281	0,854	2,093
St. George's Quarry	18,476	15,623	38,430	0,846	2,080
Parys Mt.	18,380	15,650	38,248	0,851	2,081
Parys Mt.	18,411	15,674	38,325	0,851	2,082
Parys Mt.	18,424	15,692	38,392	0,852	2,084
Parys Mt. (anglesite)	18,378	15,643	38,252	0,851	2,081
Parys Mt. (bluestone)	18,232	15,640	38,222	0,858	2,096
Castell Carn Dochan	18,142	15,615	38,054	0,861	2,098
Castell Carn Dochan	18,149	15,625	38,085	0,861	2,098
Votty & Bowydd mine	18,132	15,658	38,236	0,864	2,109
Trecastell mine	18,460	15,651	38,536	0,848	2,088
Berth Lwyn/Befn Coch	18,282	15,628	38,091	0,855	2,084
Gwynfynydd Gold mine	18,328	15,656	38,195	0,854	2,084
Gwynfynydd Gold mine	18,314	15,638	38,146	0,854	2,083
Gwynfynydd Gold mine	18,312	15,635	38,128	0,854	2,082
Gwynfynydd Gold mine	18,314	15,639	38,137	0,854	2,082
Gwynfynydd Gold mine	18,319	15,645	38,158	0,854	2,083
St. David's mine	18,327	15,649	38,169	0,854	2,083
Parc mine	18,321	15,649	38,428	0,854	2,097
Parc mine	18,265	15,639	38,301	0,856	2,097
Parc mine	18,230	15,568	38,137	0,854	2,092
Parc mine	18,246	15,619	38,259	0,856	2,097
Parc mine	18,254	15,626	38,259	0,856	2,096
Parc mine	18,283	15,627	38,319	0,855	2,096
Parc mine	18,278	15,629	38,297	0,855	2,095
Benallt mine	18,206	15,648	38,130	0,859	2,094
Benallt mine	18,202	15,643	38,124	0,859	2,095
Benallt mine	18,183	15,618	38,035	0,859	2,092
Benallt mine	18,212	15,656	38,166	0,860	2,096
Benallt mine	18,199	15,638	38,104	0,859	2,094
Diphwys Tarw mine	18,194	15,634	38,100	0,859	2,094

Central Wales

Localização	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
Copa Hill	18,188	15,667	38,298	0,861	2,106
Copa Hill	18,163	15,636	38,197	0,861	2,103
Copa Hill	18,158	15,643	38,227	0,861	2,105
Copa Hill	18,194	15,672	38,304	0,861	2,105
Copa Hill	18,188	15,666	38,287	0,861	2,105
Copa Hill	18,188	15,665	38,282	0,861	2,105
Copa Hill	18,193	15,673	38,307	0,862	2,106
Copa Hill	18,117	15,601	38,110	0,861	2,104
Copa Hill	18,170	15,638	38,192	0,861	2,102
Copa Hill	18,251	15,656	38,396	0,858	2,104
Copa Hill	18,155	15,633	38,166	0,861	2,102
Copa Hill	18,154	15,626	38,139	0,861	2,101
Copa Hill	15,160	13,048	31,854	0,861	2,101
Copa Hill	18,157	15,632	38,159	0,861	2,102
Copa Hill	18,171	15,642	38,200	0,861	2,102
Copa Hill	18,243	15,647	38,370	0,858	2,103
Copa Hill	18,243	15,646	38,367	0,858	2,103
Copa Hill	18,165	15,636	38,183	0,861	2,102
Copa Hill	18,164	15,633	38,166	0,861	2,101
Daren	18,193	15,687	38,360	0,862	2,109
Daren	18,187	15,678	38,330	0,862	2,108
Daren	18,135	15,620	38,143	0,861	2,103
Daren	18,180	15,670	38,306	0,862	2,107
Bleanceulan mine	18,249	15,660	38,434	0,858	2,106
Loveden	18,440	15,669	38,676	0,850	2,097
Loveden	18,421	15,650	38,616	0,850	2,096
Loveden	18,400	15,662	38,629	0,851	2,099
Nantyrarian	18,147	15,627	38,160	0,861	2,103
Nantyrarian	18,165	15,646	38,227	0,861	2,104
Nantyrarian	18,162	15,628	38,186	0,861	2,103
Nantyrarian	18,141	15,618	38,127	0,861	2,102
Nantyrarian	18,172	15,656	38,251	0,862	2,105
Esgairwyn mine	18,236	15,637	38,314	0,857	2,101
Allt-y-crib	18,146	15,633	38,165	0,862	2,103
Allt-y-crib	18,157	15,638	38,203	0,861	2,104

Erglodd mine	18,159	15,648	38,214	0,862	2,104
Penpontbren mine	18,166	15,653	38,233	0,862	2,105
Penpontbren mine	18,188	15,632	38,203	0,859	2,100
Brynarian mine	18,144	15,630	38,156	0,861	2,103
Dolclettwr/Llainhir	18,408	15,632	38,582	0,849	2,096
Llancynfelyn	18,170	15,640	38,212	0,861	2,103
Llancynfelyn	18,152	15,639	38,183	0,862	2,104
Llancynfelyn	18,141	15,626	38,143	0,861	2,103
Llancynfelyn	18,151	15,639	38,188	0,862	2,104
Llancynfelyn	18,159	15,641	38,190	0,861	2,103
Llancynfelyn	18,159	15,651	38,226	0,862	2,105
Llancynfelyn	18,156	15,647	38,216	0,862	2,105
Llancynfelyn	18,149	15,637	38,179	0,862	2,104
Llancynfelyn	18,144	15,625	38,139	0,861	2,102
Llancynfelyn	18,160	15,645	38,207	0,862	2,104
Pandy mine	18,362	15,653	38,578	0,852	2,101
Llwynmalus	18,298	15,673	38,490	0,857	2,104
Esgairfraith	18,144	15,632	38,158	0,862	2,103
Esgairhir	18,152	15,630	38,159	0,861	2,102
Esgairhir	18,295	15,686	38,462	0,857	2,102
Go g i n a n	18,157	15,643	38,203	0,862	2,104
Hafan	18,158	15,638	38,189	0,861	2,103
Ysbyty Ystwyth	18,242	15,671	38,416	0,859	2,106
Nant y Mwyn	18,130	15,633	38,187	0,862	2,106
Bacheiddon mine	18,241	15,617	38,361	0,856	2,103
Bacheiddon mine	18,296	15,640	38,465	0,855	2,102
Cwmyr mine	18,241	15,620	38,352	0,856	2,103
Llanerch-yr-aur mine	18,241	15,646	38,385	0,858	2,104
Llanerch-yr-aur mine	18,241	15,651	38,399	0,858	2,105
Dylife	18,268	15,633	38,388	0,856	2,101
Dylife	18,248	15,644	38,394	0,857	2,104
Dylife, Bradford	18,184	15,606	38,211	0,858	2,101
Dylife, Boundary	18,233	15,634	38,333	0,857	2,102
Dyfnwgwm	18,221	15,641	38,369	0,858	2,106
Dyfnwgwm	18,190	15,613	38,227	0,858	2,102
Nantyreira	18,167	15,619	38,218	0,860	2,104
Nantyreira	18,198	15,650	38,325	0,860	2,106
Nantyreira	18,173	15,629	38,259	0,860	2,105
Nantyreira	18,204	15,660	38,357	0,860	2,107
Nantyreira	18,212	15,675	38,403	0,861	2,109
Cwmbach	18,321	15,661	38,493	0,855	2,101

Drosgol	18,262	15,681	38,486	0,859	2,107
Geyfron	19,328	16,536	40,647	0,856	2,103

Tabela 12 – Composições isotópicas de depósitos da Bélgica.

Localização	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
Bleiberg	18,423	15,631	38,428	0,848	2,086
	18,257	15,591	38,241	0,854	2,095
Dickenbusch	18,397	15,647	38,353	0,851	2,085
	18,357	15,622	38,340	0,851	2,089
Engis	18,368	15,617	38,344	0,850	2,088
Fossey	18,385	15,630	38,366	0,850	2,087
Lontzen	18,368	15,618	38,390	0,850	2,090
Membach	18,185	15,573	38,046	0,856	2,092
	18,283	15,660	38,333	0,857	2,097
Rocheux-Oneux	18,380	15,642	38,350	0,851	2,087
	18,384	15,618	38,347	0,850	2,086
Schmalgraf	18,444	15,669	38,489	0,850	2,087

Fonte: Dejonghe (1998)

Tabela 13 – Composições isotópicas de depósitos do Brasil.

Localização	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
N.Redenção, Bahia					
	19,304	16,077	39,497	0,833	2,046
	18,585	15,894	37,966	0,855	2,043
	19,300	16,064	39,437	0,832	2,043
	19,340	16,078	39,550	0,831	2,045
	19,466	16,203	39,920	0,832	2,051
	19,667	16,259	40,105	0,827	2,039
	19,499	16,259	40,105	0,834	2,057
	19,244	16,016	39,280	0,832	2,041
Morro Agudo, MG					
	17,692	15,569	36,890	0,880	2,085
	17,791	15,602	36,980	0,877	2,079
	17,911	15,812	37,670	0,883	2,103
	17,715	15,692	37,150	0,886	2,097
	17,794	15,710	37,250	0,883	2,093

Canoas-Perau,SP(Vale do ribeira)					
	16,356	15,727	37,193	0,962	2,274
	16,273	15,512	39,597	0,953	2,433
	16,505	15,549	36,676	0,942	2,222
	16,200	15,490	36,471	0,956	2,251
	16,240	15,510	36,589	0,955	2,253
	16,310	15,560	36,719	0,954	2,251
	16,189	15,508	36,584	0,958	2,260
	16,368	15,570	36,763	0,951	2,246
	16,270	15,630	36,370	0,961	2,235
	16,157	15,466	36,436	0,957	2,255
	16,238	15,527	36,619	0,956	2,255
Boquira,Bahia					
	14,754	15,384	34,696	1,043	2,352
	14,742	15,602	35,364	1,058	2,399
	14,889	15,576	35,318	1,046	2,372
	14,680	15,289	34,440	1,041	2,346
	16,193	15,624	36,850	0,965	2,276
	14,842	15,539	35,188	1,047	2,371

Fonte: Misi et. al.(1999)



Amostra P1



Amostra P2



Amostra P3



Amostra P4ii



Amostra P5



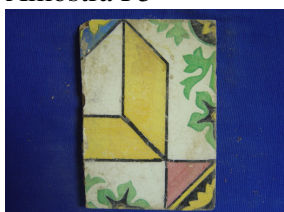
Amostra P6



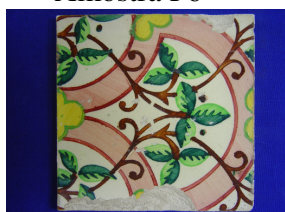
Amostra P7



Amostra P8



Amostra P9



Amostra P10



Amostra P11



Amostra P12



Amostra P13



Amostra P14



Amostra P15



Amostra A91



ERROR: stackunderflow
OFFENDING COMMAND: ~

STACK:

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)