

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOQUÍMICA



*Análise Isotópica do Pb em Metais
Arqueológicos por ICP-QMS*

SUSANA ALVES DE SOUSA E SILVA GOMES

*Dissertação
Mestrado em Química Tecnológica
Ramo de Química Tecnológica*

2012

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOQUÍMICA



Análise Isotópica do Pb em Metais Arqueológicos por ICP-QMS

SUSANA ALVES DE SOUSA E SILVA GOMES

Dissertação orientada pela Doutora Maria de Fátima Araújo e
pela Professora Maria Helena Garcia

Mestrado em Química Tecnológica

2012

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi desenvolvido no IST/ITN no âmbito das actividades em arqueometalurgia do Grupo de Química Analítica e Ambiental (QAA), inserido no projecto de investigação *Metalurgia Primitiva no Território Português* – PTDC/HIS-ARQ/110442/2008. A execução deste trabalho contou com a contribuição de diversas pessoas, às quais quero manifestar a minha sincera gratidão:

À Doutora Maria de Fátima Araújo, pela orientação, colaboração e apoio prestados, bem como da transmissão dos seus conhecimentos e experiência científica;

À Professora Maria Helena Garcia (FCUL), o meu reconhecimento pela disponibilidade demonstrada;

Ao Doutor António Monge Soares, pela transmissão dos seus conhecimentos científicos e apoio na área da arqueometalurgia, bem como ao Doutor Pedro Valério, na minha iniciação ao estudo de artefactos de bronzes arqueológicos, orientação no “seu” arquivo bibliográfico e companheirismo;

Ao Doutor Joaquim Marçalo, pela disponibilidade demonstrada nos esclarecimentos sobre espectrometria de massa e revisão prestada na parte do ICP-MS;

À Doutora Mónica Afonso pela disponibilidade e apoio demonstrados na revisão das reacções de oxidação-redução e na montagem de uma célula electrolítica;

Ao Doutor Joaquim Branco e Dra. Ana Parreira pela cedência do laboratório e do ar comprimido para a reacção electrolítica, bem como do apoio prestado;

À Doutora Elin Figueiredo, pelas discussões e colaboração no estudo dos bronzes arqueológicos da Fraga dos Corvos e, à Mestre Filipa Lopes pela cedência de fotos;

Aos Professores Amílcar Guerra e João Carlos Senna-Martinez (FLUL) pela cedência do conjunto de achados de *glandes plumbeae* do Alto dos Cacos e bronzes arqueológicos da Fraga dos Corvos, respectivamente;

À Dra. Manuela Mateus pelo apoio técnico prestado.

Gostava ainda de agradecer a todas as pessoas que directamente ou indirectamente contribuíram para a garantia da realização deste trabalho, em especial à Manuela e Dina pela amizade e apoio que sempre o demonstraram, incluindo nos meus dias menos bons.

RESUMO

Análise Isotópica do Pb em Metais Arqueológicos por ICP-QMS

Com este trabalho pretende-se contribuir para a identificação de eventuais depósitos minerais utilizados como fontes de matéria-prima na manufactura de projecteis para funda de chumbo (*glandes plumbeae*), descobertas acidentalmente no Alto dos Cacos (Almeirim) atribuíveis à época Romana, e de ligas de bronzes, provenientes de um achado arqueológico na Fraga dos Corvos (Macedo de Cavaleiros) atribuível à Idade do Bronze.

Para isso, foram desenvolvidas metodologias para determinação das razões isotópicas do chumbo em pequenas amostras colhidas nos artefactos metálicos arqueológicos, por espectrometria de massa de quadrupolo simples com plasma acoplado por indução (ICP-QMS).

O conjunto de amostras de chumbos arqueológicos estudado foi constituído por 24 projecteis para funda de chumbo, obtidas por diferentes processos de fabrico, como a moldagem ou placa batida. Os valores obtidos para as razões isotópicas do Pb medidas em amostras dissolvidas em HNO₃ a 20% não permitiram distinguir grupos de composição isotópica diferenciada, sugerindo produção local.

As amostras analisadas da Fraga dos Corvos foram 4 ligas de bronzes arqueológicos e 2 vestígios de produção metalúrgica. Neste caso, após a dissolução em HNO₃ a 20%, cada amostra foi submetida a uma electrodeposição anódica para separação do Pb da matriz bronze. A análise isotópica resultante evidencia a formação de 2 grupos distintos, o que pode sugerir importação e/ou diferente idade geológica do minério.

No estudo comparativo com os depósitos mineralógicos da Península Ibérica observaram-se semelhanças significativas entre as assinaturas isotópicas dos artefactos de bronze e as dos minérios da Serra Morena e Bacia da Cantábrica, País Basco. Os artefactos de chumbo parecem mais associados a minérios da Andalusia-Múrcia e Bacia da Cantábrica, apresentando também semelhanças com minérios do sul de França (*Cévennes e Mont-Lozère Massif*) e Sardenha.

Palavras-Chave: Arqueometalurgia, Isótopos de Pb, Alto dos Cacos, Fraga dos Corvos, ICP-QMS

ABSTRACT

Lead Isotope Composition in Archaeological Metallic Artefacts by Q-ICPMS

The present study aims to contribute to the identification of mineral deposits used as raw source in the production of *glandes plumbeae*, accidentally recovered in Alto dos Cacos (Almeirim) and attributed to the Roman Period, and some bronze alloys, recovered from Fraga dos Corvos (Macedo de Cavaleiros) Bronze Age archaeological site. Therefore, methodologies to determine the lead isotope ratios in small samples taken from the archaeological metallic artefacts by quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry (Q-ICPMS) have been developed.

The collection was composed by 24 *glandes plumbeae*, obtained by different manufacture processes including casting. The lead isotope ratios obtained values by sample dissolution in HNO₃ 20% did not allow to establish groups having different isotopic compositions, which suggests a probable local production.

Bronze alloys from Fraga dos Corvos were composed by 4 archaeological artefacts and 2 fragments of metallurgical remains. In this case, after acid dissolution with HNO₃ 20%, the anodic electrochemical separation of Pb from the bronze matrix was performed. The obtained isotope ratio distribution patterns evidenced the existence of two distinct groups, which may indicate exogeneous influences and/or the use of ores with different origin

In the comparative study with Iberian mineralogical deposits, significant correspondences among the Pb isotopic patterns of bronze artefacts and those of mineral deposits from Sierra Morena and Basque-Cantabria basin were observed. Lead artefacts seem to be better associated to deposits from Andalusia-Murcia and Basque-Cantabria, but also from the south of France (*Cévennes and Mont-Lozère Massif*) and Sardinia.

Keywords: Archaeometallurgy, Lead Isotopes, Altos dos Cacos, Fraga dos Corvos, ICP-QMS

ÍNDICE

| | |
|--|------|
| AGRADECIMENTOS | i |
| RESUMO..... | iii |
| ABSTRACT..... | v |
| ÍNDICE..... | vii |
| ÍNDICE DE FIGURAS | xi |
| ÍNDICE DE TABELAS | xiii |
| LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS | xv |
| INTRODUÇÃO | 1 |
| 1. A ARQUEOMETALURGIA..... | 7 |
| 1.1. A Metalurgia..... | 10 |
| 1.2. Artefactos de chumbo | 12 |
| 1.3. Ligas metálicas – Bronzes Ternários | 14 |
| 1.4. Isótopos de Pb..... | 16 |
| 1.4.1. Radioactividade Natural | 16 |
| 1.4.2. Composição isotópica do Pb em arqueometalurgia | 21 |
| 2. <i>INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS SPECTROMETRY</i> (ICP-MS) | 23 |
| 2.1. Sistema de introdução de amostras..... | 26 |
| 2.2. Tocha ICP..... | 27 |
| 2.3. Interface..... | 28 |
| 2.4. <i>Dynamic reaction cell</i> (DRC)..... | 29 |
| 2.5. Analisador de massas – Quadrupolo simples | 31 |
| 2.6. Detector – <i>Discrete dynode electron multiplier</i> | 31 |

| | |
|--|-----|
| 2.7. Desenvolvimento do método | 32 |
| 2.8. Análise Isotópica | 33 |
| 3. METODOLOGIA | 37 |
| 3.1. Material e reagentes | 40 |
| 3.2. Instrumentação | 41 |
| 3.3. Procedimento analítico | 43 |
| 3.3.1. Dissolução de amostras de Pb metálico | 43 |
| 3.3.2. Dissolução das amostras de liga de Bronze | 45 |
| 3.3.3. Análise por ICP-QMS | 46 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 49 |
| 4.1. Optimização das condições operacionais por ICP-QMS | 51 |
| 4.2. Amostras de artefactos arqueológicos de <i>glandes plumbeae</i> | 61 |
| 4.3. Estudo comparativo entre projecteis para funda de chumbo e minérios de Espanha e Mediterrâneo | 65 |
| 4.4. Optimização da preparação de amostras em ligas de Bronze | 70 |
| 4.5. Amostras de artefactos arqueológicos de ligas de bronze | 73 |
| 4.6. Estudo comparativo entre bronzes arqueológicos e minérios de Espanha e Mediterrâneo | 76 |
| CONCLUSÃO | 81 |
| BIBLIOGRAFIA | 87 |
| SEGURANÇA E AMBIENTE | 99 |
| PLANO ECONÓMICO E ANALÍTICO | 105 |
| ANEXOS | 109 |
| Anexo I | 111 |
| Anexo II | 113 |

| | |
|-----------------|-----|
| Anexo III | 115 |
| Anexo IV | 121 |
| Anexo V | 123 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 – O processo metalúrgico (adaptado de HAUPTMANN, 2007)..... | 11 |
| Figura 2 – Série de decaimento radioactivo do ^{238}U ao ^{206}Pb , através da emissão de 8 partículas α e 6 partículas β (CABRAL, 2011)..... | 19 |
| Figura 3 – Série de decaimento radioactivo do ^{235}U ao ^{207}Pb , através da emissão de 7 partículas α e 4 partículas β (CABRAL, 2011)..... | 20 |
| Figura 4 – Série de decaimento radioactivo do ^{232}Th ao ^{208}Pb , através da emissão de 8 partículas α e 6 partículas β (CABRAL, 2011)..... | 20 |
| Figura 5 – Representação esquemática do ICP-QMS (adaptado de THOMAS, 2001a)..... | 26 |
| Figura 6 – Mecanismo de conversão das gotas de aerossol em iões com carga positiva no plasma (adaptado de THOMAS, 2001b)..... | 28 |
| Figura 7 – Representação esquemática da eliminação de interferências através de DRC (adaptado de THOMAS, 2002f)..... | 30 |
| Figura 8 – Esquema de uma célula electrolítica utilizada no presente trabalho: 1 – Anódo composto por fio em espiral de platina; 2 – Cátodo composto por folha de platina; 3 – Tubo para o ar comprimido (adaptado de ILIEV <i>et al</i> , 2003)..... | 41 |
| Figura 9 – Representação gráfica da razão isotópica do Pb 206/204 e 208/206 face ao 207/206, obtida por ICP-QMS, para o padrão NIST 981 em HNO_3 a 10% com a) <i>Sweeps</i> 400 e b) <i>Sweeps</i> 700 e variando <i>dwell time</i> | 53 |
| Figura 10 – Representação gráfica da razão isotópica do Pb 206/204 e 208/206 face ao 207/206 para o padrão NIST 981 em HNO_3 a 10% e 20% com <i>Sweeps</i> 700 e <i>Dwell Time</i> 50 10 10 05..... | 55 |
| Figura 11 – Representação gráfica dos valores dos desvios padrão relativos para as razões isotópicas do Pb 206/204, 207/206 e 208/206 para o padrão NIST 981 em HNO_3 a 20% em função da concentração de Pb | 57 |
| Figura 12 – Representação gráfica da razão isotópica do Pb 206/204 e 208/206 face ao 207/206, obtida por ICP-QMS, para amostras de PbCO_3 , Pb metálico e padrão NIST 981 em HNO_3 a 10% e 20% com <i>sweeps</i> 700 e <i>dwell time</i> 50 10 10 05..... | 59 |

| | |
|--|-----|
| Figura 13 – Representação gráfica das razões isotópicas do Pb para os projecteis para funda de chumbo (<i>glandes plumbeae</i>). Glandes oblongas: A.C. 0316; A.C. 0319; A.C. 0322 – 024; A.C. 0328 – 0330; A.C. 0332 e A.C. 0335 – 0339, glandes bicónicas: A.C. 0317; A.C. 0320; A.C. 0321; A.C. 0331; A.C. 333 e A.C. 334, glandes bitroncocónico: A.C. 0318; A.C. 0325; A.C. 0326, e glande oliviforme: A.C. 0327 (FERREIRA & SEQUEIRA, 2011). | 64 |
| Figura 14 – Comparação das razões isotópicas do Pb do conjunto de amostras de projecteis para funda de chumbo com os minérios de chumbo existentes em diversas regiões de Espanha..... | 67 |
| Figura 15 – Comparação das razões isotópicas do Pb do conjunto de amostras de projecteis para funda de chumbo com os minérios de chumbo existentes em algumas regiões do Mediterrâneo..... | 69 |
| Figura 16 – Ânodo de Pt antes e após a electrodeposição anódica do Pb com o padrão BCS 183. | 71 |
| Figura 17 – Representação gráfica dos artefactos (verde) e dos vestígios de produção metalúrgica (azul) de ligas de bronze da Fraga dos Corvos..... | 75 |
| Figura 18 – Comparação das razões isotópicas do Pb dos bronzes arqueológicos com os minérios de chumbo e de cobre existentes em diversas regiões da Península Ibérica..... | 78 |
| Figura 19 – Comparação das razões isotópicas do Pb dos bronze arqueológicos com os minérios de chumbo e de cobre existentes em diversas regiões do Mediterrâneo. | 79 |
| Figura 20 – a) Corrosivo (C) e b) Oxidante (O). | 102 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 - Abundância relativa dos isótopos de Pb e o tempo de semi-desintegração do decaimento dos seus isótopos de origem (KOMÁREK <i>et al.</i> , 2008; MARGUÍ <i>et al.</i> 2007)..... | 21 |
| Tabela 2 – Critérios de optimização para ICP-QMS ELAN DRC-e (cps – contagens por segundo, u.m.a. – unidade de massa atómica)..... | 42 |
| Tabela 3 – Condições instrumentais para determinação de isótopos de Pb por ICP-QMS | 43 |
| Tabela 4 – Referência das amostras e respectiva composição percentual do Pb (FIGUEIREDO <i>et al.</i> , 2009)..... | 46 |
| Tabela 5 – Comparação do desvio padrão relativo obtido nas medições da solução do padrão NIST 981 resultante da dissolução em HNO ₃ a 10%, com o <i>sweeps</i> a 400 e 700 e mantendo o <i>dwell time</i> 50 para o isótopo 204, 10 para os isótopos 206 e 207 e 05 para o isótopo 208. | 54 |
| Tabela 6 – Valores médios (<i>Avg</i>) das razões isotópicas 206/204, 207/206 e 208/206 obtidas para amostras de Pb metálico e PbCO ₃ e respectivos desvios padrão relativos (<i>RSD</i>), bem como os valores obtidos para o padrão NIST 981 analisado como amostra, com <i>sweeps</i> 700 e <i>dwell time</i> 50 10 10 05..... | 58 |
| Tabela 7 – Valor médio dos desvios padrão relativos calculados para as razões isotópicas 206/204, 207/206 e 208/206 das sequências 1, 2 e 3 com o padrão NIST 981 intercalado com as amostras de Pb metálico e PbCO ₃ | 60 |
| Tabela 8 – Razões isotópicas 206/204, 207/206 e 208/206 e <i>RSD</i> 's obtidos nos artefactos arqueológicos de projecteis para funda de chumbo do Alto dos Cacos | 62 |
| Tabela 9 – Comparação dos valores de intensidade (contagens por segundo) obtidas para o Pb removido (BCS 183) através de electrólise para os diferentes tempos de electrodeposição anódica. | 72 |
| Tabela 10 – Comparação dos valores médios das razões isotópicas 206/204, 207/206 e 208/206 e dos desvios padrão relativos obtidos nos diferentes tempos de electrodeposição anódica do Pb no padrão Bronze BCS 183..... | 72 |

Tabela 11 – Valores médios das razões isotópicas $^{206}/^{204}$, $^{207}/^{206}$ e $^{208}/^{206}$ e dos desvios padrão relativos obtidos nos artefactos e vestígios de produção metalúrgica de ligas de bronze da Fraga dos Corvos.....74

Tabela 12 – Custo/30 amostras para análise isotópica de Pb por ICP-QMS em metais arqueológicos.....108

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|-------------------|---|
| Avrg | <i>Average</i> (Valor médio) |
| BCS | <i>British Chemical Standard</i> |
| cps | Contagem por segundos |
| DC | <i>Direct current</i> |
| EDXRF | <i>Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence</i> |
| ICP-QMS | <i>Inductively Coupled Plasma Quadrupole Mass Spectrometer</i> |
| λ | Constante de proporcionalidade ou constante de decaimento |
| m/z | Razão massa/carga |
| MC-ICP-MS | <i>Multi Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i> |
| <i>N</i> | Número de átomos |
| NIST | <i>National Institute of Standards and Technology</i> |
| OES | <i>Optical Emission Spectroscopy</i> |
| OM | <i>Optical Microscopy</i> |
| PbCO ₃ | Cerussite/Carbonato de chumbo |
| PbO | Litargírio/Óxido de chumbo |
| PbS | Galena/Sulfureto de chumbo |
| PIXE | <i>Particle Induce X-Ray Emission</i> |
| RF | <i>Radio Frequency</i> |
| RCF | <i>Ratio Correction Factor</i> (Factor de correção) |
| RSD | <i>Relative Standard Deviation</i> (Desvio Padrão Relativo) |
| SAM | <i>Studien zu den Anfängen der Metallurgie</i> (<i>Studies on the beginnings of metallurgy</i>) |
| SEM | <i>Scanning Electron Microscopy</i> |
| $t_{1/2}$ | Tempo ou período de semi-desintegração |
| u.m.a. | Unidade de Massa Atómica |
| XRF | <i>X-Ray Fluorescence</i> |

INTRODUÇÃO

A Arqueologia pode ser definida como o estudo da vivência do Homem desde a Pré-história, como se organizavam em grupos sociais e exploravam o meio em seu redor, o que comiam, o que faziam, em que acreditavam, como se comunicavam entre eles e porquê as suas sociedades foram alteradas (POLLARD *et al.*, 2007). A ciência interdisciplinar que aplica métodos físicos e químicos em investigação arqueológica designa-se por Arqueometria, e de um modo geral abrange três áreas principais: de prospecção arqueológica; de datação e de análise de materiais arqueológicos, como artefactos metálicos e cerâmicos, ossos, solos e sedimentos (CABRAL, 1981).

O estudo da metalurgia antiga, nomeadamente, de materiais metálicos e vestígios dos processos metalúrgicos de produção, como escórias, cadinhos e materiais refractários, utilizados pelo Homem na Pré-história designa-se por Arqueometalurgia. Esta área científica dedica-se ao conhecimento da proveniência dos materiais metálicos e tecnologia de produção, permitindo ainda interpretar a evolução dos materiais utilizados e dos processos de fabrico nas sociedades antigas, com o início no Calcolítico (CRADDOCK, 1995). A utilização dos metais e suas ligas constituem etapas significativas na inovação tecnológica da Humanidade o que conduziu a uma divisão clássica da Pré-História: a Idade dos Metais, constituída por Idade do Cobre, Idade do Bronze e Idade do Ferro. No território português, o período que se considera relativo à Idade do Cobre situa-se, aproximadamente, entre os 3000 a.C. e os 2250 - 2000 a.C., e é caracterizado pela presença de ligas de cobre arsenical. A Idade do Bronze, entre 2250 - 2000 a.C. e 800 a.C., caracteriza-se também pela presença de ligas de cobre arsenical e de cobre - estanho. Durante a Idade do Ferro, entre 800 a.C. e 500 - 400 a.C., para além da produção de artefactos em ferro, apareceram as primeiras ligas ternárias, bronzes com teores elevados de chumbo.

Daqui pode inferir-se a importância da Arqueometalurgia como ferramenta na investigação das sociedades primitivas. Em Portugal, segundo o trabalho recentemente publicado por MÜLLER & PERNIKA (2009), alguns dos trabalhos pioneiros consistiram em análises pontuais de artefactos metálicos por investigadores nos finais do século XIX e na primeira metade do século XX. Contudo a investigação em arqueometalurgia sofreu um desenvolvimento muito significativo com as análises efectuadas pelos investigadores de Stuttgart, no decurso do projecto SAM ("*Studien*

zu den Anfängen der Metallurgie”), as quais permitiram a compilação das composições químicas de artefactos pré e proto-históricos de cobre (JUNGHANS *et al.*, 1960, 1968, 1974 *in* SOARES *et al.*, 2004) e ouro (HAUPTMANN, 1970, 1982 *in* SOARES *et al.*, 2004). Estes investigadores utilizaram a espectroscopia óptica de emissão (OES – *Optical Emission Spectroscopy*) para a análise dos materiais, método destrutivo, para o qual retiraram pequenas quantidades de material do interior dos artefactos utilizando brocas. Nos finais da década de 70, do século passado, retomaram-se as análises de artefactos metálicos, utilizando, desta vez, métodos não-destrutivos de análise, nomeadamente a espectrometria de fluorescência de raios-X e a técnica PIXE (*Particle Induce X-Ray Emission*) (por exemplo, GIL *et al.*, 1979; CABRAL *et al.*, 1984).

Actualmente, as técnicas analíticas utilizadas na área da arqueometalurgia, são diversas, a maior parte das quais visam o estudo da composição química e estrutural dos materiais metálicos arqueológicos. Especificamente, para a determinação da composição química dos metais arqueológicos, a técnica mais recorrente é a espectrometria de fluorescência de raios X, dispersiva de energias. Esta técnica tem como vantagem a possibilidade de realizar análises não destrutivas, imprescindível no estudo de materiais arqueológicos, identificando simultaneamente os elementos presentes na amostra, desde as percentagens até aos mg/kg (VAN GRIEKEN & MARKOWICZ, 1993). Em Portugal, na última década, muitos trabalhos envolvendo artefactos metálicos arqueológicos foram realizados recorrendo à análise elementar por EDXRF (por exemplo, ARAÚJO *et al.*, 2004; SOUSA *et al.*, 2004; FIGUEIREDO *et al.*, 2007a; VALÉRIO *et al.*, 2006). No que se refere à análise microestrutural, a sua aplicação em estudos sistemáticos foi iniciada na última década e utilizam-se, em geral métodos de microscopia óptica e electrónica de varrimento (por exemplo, VALÉRIO *et al.*, 2010; SILVA *et al.*, 2008). Para além destes métodos, só muito recentemente foram realizados alguns ensaios sobre a interpretação da assinatura isotópica do chumbo (Pb) em artefactos metálicos arqueológicos provenientes de sítios portugueses (MÜLLER & CARDOSO, 2008; MÜLLER & SOARES, 2008). Esta é uma poderosa ferramenta científica para identificação da origem das matérias-primas que lhes deram origem.

A investigação em arqueometalurgia, na qual se enquadra este trabalho, foi desenvolvida no âmbito de um projecto de investigação multidisciplinar (Metalurgia Primitiva no Território Português, PTDC/HIS-ARQ/110442/2008) o qual prevê a determinação da composição química, incluindo elementos vestigiais e a composição isotópica em artefactos metálicos e minérios. A determinação das razões isotópicas do Pb tem sido utilizada para estudar a idade geológica da formação de minério, sendo considerada um método de grande importância para o estudo de proveniências de artefactos metálicos, permitindo associar as assinaturas isotópicas dos artefactos com a dos minérios. A técnica analítica de maior desenvolvimento com capacidade de análise elementar a níveis de concentração vestigial e ultra-vestigial, e determinação de razões isotópicas com elevada sensibilidade, selectividade e rapidez denomina-se ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*). O ICP-MS consiste na vaporização e ionização da amostra por indução do plasma, formado sob atmosfera de argon e originando temperaturas elevadas, transferindo o feixe iónico resultante para o espectrómetro de massa onde ocorre a detecção de iões de acordo com uma determinada razão massa/carga (m/z).

Nos capítulos que se seguem serão abordados, com maior detalhe, a investigação em arqueometalurgia incluindo o processo metalúrgico, os minérios de Pb e as ligas de bronze, analisadas neste trabalho, bem como, a importância da composição isotópica do Pb para o estudo de proveniências, e da técnica de ICP-MS, com filtro de massas do tipo quadrupolo, para a determinação das razões isotópicas do Pb.

1. A ARQUEOMETALURGIA

Desde o início da investigação em arqueometalurgia tem sido discutido a utilização de elementos metálicos vestigiais presentes em artefactos de cobre, chumbo e bronze na eventual identificação de minérios específicos ou depósitos minerais a partir dos quais terá sido extraído o metal, através do estabelecimento de uma assinatura geoquímica. O objectivo inicial, a que se propuseram os investigadores alemães no âmbito do projecto SAM foi a identificação das matérias primas (minérios) a partir das quais os artefactos metálicos terão sido produzidos, um estudo que permitiria a reconstrução das rotas de comércio antigas bem como das interacções culturais. Contudo, apesar de elevado número de análises realizado (22 000 amostras de objectos metálicos) os objectivos propostos não foram atingidos (HAUPTMANN, 2007).

Assim, em estudos de proveniência, baseados na composição química tem-se observado ser difícil estabelecer uma relação directa entre o minério e o artefacto metálico uma vez que ocorrem variações mineralógicas e químicas dentro de um mesmo depósito de minério, principalmente entre a superfície e o interior, podendo ocorrer também fraccionamento dos elementos vestigiais como consequência do processo metalúrgico de transformação do minério em metal. Este fenómeno não ocorre contudo com a composição isotópica do Pb, que depende principalmente da idade geológica do depósito de minério e não apresenta fraccionamento isotópico durante o processo metalúrgico, possibilitando a sua utilização adequada em estudos de proveniência de artefactos metálicos. A composição isotópica do Pb consiste na formação de 4 isótopos estáveis ^{208}Pb , ^{207}Pb , ^{206}Pb e ^{204}Pb , sendo os 3 primeiros isótopos precursores resultantes das séries de decaimento do tório (Th) e urânio (U), e o ^{204}Pb , sendo não radiogénico, mantém a sua concentração inicial (HAUPTMANN, 2007). O desenvolvimento de técnicas de espectrometria de massa na determinação dos isótopos de Pb permitiu a sua aplicação em estudos de proveniência em diversas áreas, como: agricultura, para autenticação de produtos alimentares, principalmente no vinho, no sentido de se distinguir entre as diferentes regiões de origem da vinha; ambiente, para avaliar a contribuição e fontes de contaminantes, e para distinguir entre fontes naturais e antrópicas; análise forense, para auxiliar em processos de investigação criminal com armas de fogo (balística); e arqueometria com o objectivo de determinar a proveniência e rotas de circulação de artefactos metálicos, no qual se

enquadra o presente trabalho (BALCAEN *et al.*, 2010). No que se refere à arqueometria, a determinação das razões isotópicas de Pb tem sido muito utilizada na determinação da origem de materiais metálicos arqueológicos com origens e cronologias diversas (VILLA, 2009; STOS-GALE & GALE, 2009; MÜLLER & SOARES, 2008).

A assinatura isotópica é característica de um determinado minério sendo transferido uniformemente da matéria prima para o produto final. No entanto, é importante realçar que a produção de ligas metálicas utilizando minérios de proveniências diferentes, bem como a reciclagem de metais, podem levar à mistura de materiais com diferente composição isotópica de Pb.

1.1. A Metalurgia

A produção e utilização de metais requerem uma variedade de metodologias de forma a transformar o minério em metal, durante as quais ocorrem variações físicas e químicas dos materiais. Estas transformações podem ser representadas através de um conjunto de passos que resumem o processo metalúrgico, como se pode observar na Figura 1 (HAUPTMANN, 2007):

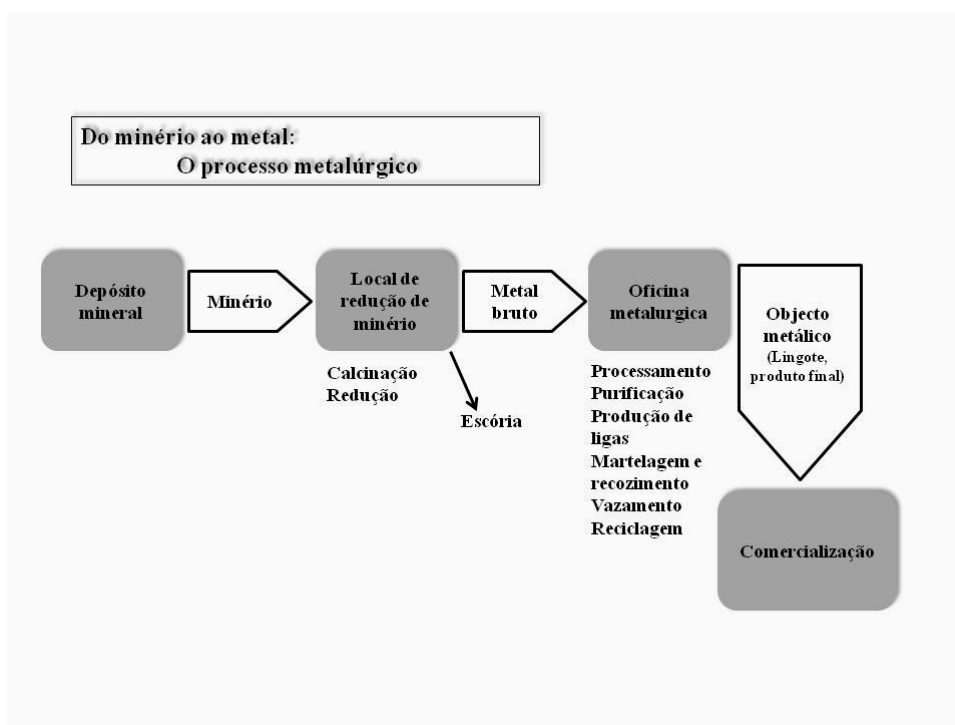


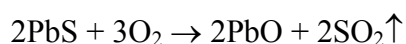
Figura 1 – O processo metalúrgico (adaptado de HAUPTMANN, 2007).

O processo metalúrgico envolve a transformação da matéria prima, iniciada com a extracção do minério, seguido de processos de redução durante os quais se podem produzir escórias, metal bruto, ligas metálicas e outros produtos intermediários. O metal é tratado em diferentes passos – e se necessário associado com outros metais – até se conseguir o produto final, como por exemplo lingotes, machados ou cinzéis, com composições diferentes (ex: cobres, bronzes) podendo então ser comercializados, e muito mais tarde virem a ser encontrados em contextos arqueológicos. No processo metalúrgico é importante distinguir cada um dos passos, desde a exploração mineira, uma vez que podem ser controlados por diferentes factores. Por exemplo, enquanto a exploração do minério está relacionada com um dado depósito mineral, a redução e alguns processos metalúrgicos mais complexos, utilizados numa determinada época, dependem da estrutura organizacional da sociedade bem como das diferentes condições sócio-económicas em que esta se inseria. Em arqueometalurgia é, então, importante ter em consideração algumas

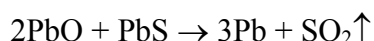
destas questões que podem ser importantes na interpretação do processo metalúrgico para uma dada sociedade (HAUPTMANN, 2007).

1.2. Artefactos de chumbo

O minério de chumbo mais comum é a galena (PbS), sendo provavelmente a principal fonte de chumbo para o Homem pré-histórico. A cerusite (PbCO₃) e outros minerais oxidados de chumbo constituem outras possíveis fontes deste elemento. A galena pode ser facilmente separada da restante ganga do minério devido à sua elevada densidade e natureza compacta. Apesar de se tratar de um sulfureto, a redução deste minério pode ser realizada directamente, não necessitando de uma calcinação prévia, que geralmente é aplicada na redução de outros sulfuretos. Numa atmosfera moderadamente oxidante, as reacções podem ser expressas da seguinte forma:



O óxido de chumbo, PbO, vai reagir com a restante galena, do seguinte modo:



Apesar da simplicidade dos processos de redução dos minérios de chumbo existe uma ausência de evidências arqueológicas da sua utilização durante a pré-história, observando-se contudo que a sua utilização se generalizou na Época Romana (CRADDOCK, 1995). No entanto, é de salientar que a produção do chumbo está estreitamente associada à exploração da prata. Na Península Ibérica, os primeiros artefactos de prata foram produzidos ainda na Idade do Bronze, a partir da prata nativa. Com os contactos Orientalizantes, designadamente através da influência fenícia, a copelação da prata torna-se o processo metalúrgico usual para a obtenção deste metal (ORTIZ, 2003). Todavia, nesta operação é necessário fazer-se a adição de chumbo, o qual sofre uma oxidação preferencial, separando-se da prata sob a forma

globular e o sub-produto resultante, o litargírio (PbO), é facilmente reduzido a chumbo metálico (CABRAL & ARAÚJO, 1983). A exploração crescente da prata resultou assim, na produção de grandes quantidades de chumbo e, durante a Época Romana, o chumbo foi objecto de larga utilização. A sua aplicação foi muito variada, em tubagens para drenagem, abastecimento de água em cidades e *villas*, na união de elementos de estatuária ou de elementos arquitectónicos, bem como em pequenos artefactos como pesos, artigos de joalheria e ainda para fins militares nos projecteis para funda de chumbo, designado pelos latinos por *glandes plumbeae* (GUERRA, 1987). Em consequência, a determinação das fontes deste metal reveste-se da maior importância na identificação de rotas comerciais, em particular, as que se referem ao Império Romano (CRADDOCK, 1995).

Na década de 60, investigadores tentaram estabelecer a origem provável de um grande número de chumbos Romanos comparando a sua composição isotópica com minérios de galena que tinham sido explorados pelos Romanos (GRÖGLER *et al*, 1966 in LARANJEIRA E SILVA, 1968). Em Portugal, o único trabalho que conhecemos foi realizado por LARANJEIRA e FRONTEIRA e SILVA (1968) no qual foram determinadas as razões isotópicas do Pb, recorrendo a um espectrómetro de massa (tipo MS2-SG) com triplo filamento e multiplicador de electrões, em quatro amostras das tubagens da rede hidráulica de Conimbriga, verificando-se que teriam origens diversas. Num trabalho recente sobre a determinação de razões isotópicas de Pb em projecteis de chumbo, descobertos acidentalmente em Dobrudja (Roménia), foi utilizada o MC-ICP-MS (*Multi Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*). Com os resultados obtidos foi possível atribuir a proveniência destes artefactos arqueológicos de chumbo à presença do Exército do Antigo Império da Macedónia e Romano (VLAD *et al*, 2011). Para o presente trabalho, foi seleccionado um conjunto de projecteis para funda de chumbo, descobertas acidentalmente em Alto dos Cacos, Almeirim, e que de acordo com os arqueólogos terá pertencido ao Exército Romano no território da Hispânia Ulterior. Estes projecteis estão geralmente associados a zonas de conflito ou a zonas de carácter militar como acampamentos romanos. O conjunto de amostras estudado foi encontrado numa zona onde, provavelmente, houve ocupação romana durante as Guerras Sertorianas e as Guerras Civis (GUERRA, 1987).

1.3. Ligas metálicas – Bronzes Ternários

As ligas metálicas não são muito frequentes na Natureza, existindo no entanto alguns elementos que se podem apresentar sob a forma de metais nativos como por exemplo, o ouro e a prata, que podem conter teores variáveis de cobre. Na pré-história, o Homem poderá ter reconhecido as vantagens que estes materiais apresentavam, passando eventualmente a fabricar ligas de composição variada. As ligas de cobre arsenical terão sido as primeiras a serem produzidas na pré-história, no entanto as ligas de cobre e estanho foram as mais utilizadas. Uma liga metálica pode apresentar propriedades diferentes dependendo dos materiais que a constituem, como por exemplo a dureza, podendo assim ser seleccionadas de acordo com a funcionalidade de um dado artefacto. O facto das ligas de cobre e estanho terem sido as mais exploradas durante a pré-história, deu origem à denominação de um período da Antiguidade – a Idade do Bronze (MOHEN, 1990). Esta liga metálica terá tido o seu início através da redução de minérios de cobre com outros de estanho, como por exemplo, nos artefactos em bronze provenientes de descobertas isoladas de ligas de bronze com 6 a 10% de estanho, de diversos locais da Bulgária e Roménia, datados do III milénio a.C. (CRADDOCK, 1995).

Na Península Ibérica, o início da produção metalúrgica foi atribuído ao último quartel do 3º milénio a.C. não sofrendo alterações significativas durante grande parte do 2º milénio. A introdução tardia das ligas de bronze pode dever-se à facilidade de produção dos cobres arsenicais, uma consequência da abundância de minérios de cobre ricos em arsénio. Em Portugal, segundo as evidências arqueológicas disponíveis, a difusão da metalurgia do bronze parece ter ocorrido de Norte para Sul, tendo ocorrido nesta última região por volta de 1400-1200 a.C. (SENNA-MARTINEZ, 2007).

O aparecimento de determinadas ligas está directamente relacionado com a ocorrência de certos minerais necessários à sua produção. Por exemplo, as ligas ternárias de cobre, estanho e chumbo (Cu-Sn-Pb) apresentam-se disseminados por toda a região atlântica (MOHEN, 1990), sendo bronzes característicos da transição do Bronze Final para Idade do Ferro. A adição de chumbo às ligas de Cu-Sn reduz o ponto de fusão da liga e aumenta a fluidez do metal fundido, sendo ideal para a

produção de artefactos de grandes dimensões ou com formas mais complexas e que não sejam sujeitos a uma elevada acção mecânica (MONTERO *et al.*, 2003). Estas propriedades que o chumbo fornece à liga são uma consequência do seu baixo ponto de fusão (327,5°C) e solubilidade. O baixo ponto de fusão permite que o chumbo se mantenha no estado líquido enquanto se inicia o processo de arrefecimento da liga e a consequente solidificação das fases contendo cobre e estanho. Como este metal se encontra nas zonas de fronteira entre os grãos sólidos que se vão formando com o arrefecimento, ele actua como um lubrificante durante este processo, facilitando o preenchimento de moldes mais complexos ou de maiores dimensões (KLEIN & HAUPTMANN, 1999). A baixa solubilidade provoca a distribuição heterogénea do chumbo sob a forma de inclusões quando presente em concentrações muito elevadas. A distribuição destas inclusões de chumbo depende da velocidade de arrefecimento da liga, ou seja, quanto mais lento for o seu arrefecimento mais irregular será a distribuição das inclusões de chumbo (INGO *et al.*, 2000 e 1997). Pelo facto destas inclusões se encontrarem geralmente rodeadas por bolhas de gás, a liga metálica é frágil e de difícil utilização para artefactos que necessitem de um elevado grau de dureza (MOHEN, 1990).

Os elevados teores de Pb presentes nas ligas de bronze são característicos dos bronzes atlânticos do Final da Idade do Bronze, nomeadamente na França e Ilhas Britânicas. No decorrer deste período a percentagem de Pb aumentou, 8 a 9%, diminuindo progressivamente o teor em Sn, 5 a 7 % (TYLECOTE, 1990).

Em Portugal, os primeiros bronzes ternários (Pb > 2%) encontram-se em contextos Orientalizantes, relacionados com a presença dos Fenícios na Península Ibérica, nomeadamente Fraga dos Corvos (FIGUEIREDO *et al.*, 2009) e Quinta do Almaraz (VALÉRIO *et al.*, 2012).

Neste trabalho foram estudadas amostras de bronze provenientes do sítio arqueológico da Fraga dos Corvos, localizada no Concelho de Macedo de Cavaleiros (Trás-os-Montes), cujos teores de chumbo variam entre 1,6 e 6 % (Figueiredo *et al.*, 2009).

1.4. Isótopos de Pb

A composição isotópica do chumbo baseia-se na formação de 4 isótopos ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb e ^{208}Pb . Os isótopos radiogénicos ^{206}Pb , ^{207}Pb e ^{208}Pb resultam, respectivamente, das séries de decaimento do urânio (^{238}U e ^{235}U) e do tório (^{232}Th), sendo o ^{204}Pb o único isótopo estável que não é produto do decaimento e cuja concentração se mantém constante ao longo do tempo.

1.4.1. Radioactividade Natural

De forma a explicar as séries de decaimento do U e Th é importante fazer uma pequena abordagem sobre a radioactividade natural.

Radioactividade define-se como sendo a desintegração espontânea de um átomo por emissão de partículas e/ou radiação, em que os principais tipos de radiação são partículas α (núcleos de hélio duplamente carregados) e β (electrões). Marie Curie observou este fenómeno para o urânio quando, em finais do século XIX, verificou que alguns minérios naturais de urânio eram ainda mais radioactivos do que o urânio puro e mais activos ainda do que um “minério” sintético preparado laboratorialmente (FRIEDLANDER *et al.*, 1981). Rutherford descobriu que os compostos de tório, à semelhança do rádio, emitem permanentemente “...uma espécie de partículas radioactivas que mantem a sua potência radioactiva durante alguns minutos. A emanção, designação dada ... actua como um gás normal”. Tem a capacidade de induzir uma radioactividade sobre todas as superficies sólidas em contacto. Nos estudos seguintes, e em colaboração com o químico Soddy, verificou que o produto resultante, a emanção, era um gás inerte de elevada massa molecular, sujeito a condições de condensação de -150°C , ao qual deu o nome de torão (ADLOFF & GUILLAUMONT, 1993; FRIEDLANDER *et al.*, 1981). Em conjunto com outros estudos permitiu-lhes concluir que a radioactividade é um fenómeno atómico, característico de certos elementos, que consiste na transmutação espontânea de um elemento noutra, realizada com a emissão de radiação. Rutherford verificou no decorrer destas experiências que o decaimento radioactivo é regulado por uma lei geral. Esta é explicada da seguinte forma: quando um átomo da espécie radioactiva

se desintegra, os produtos formados podem ser também instáveis, e desintegrar-se posteriormente. Este processo repete-se até à formação de um produto estável. A sequência dos passos de desintegração de um átomo da espécie radioactiva designa-se por série de decaimento. A probabilidade de um átomo decair durante um dado tempo dt é dado por λdt , em que λ é a constante de proporcionalidade denominada constante de decaimento para uma dada espécie radioactiva. Num sistema onde há N_0 átomos inicialmente presentes, o número de átomos que decaem num tempo dt é dado pela seguinte equação (CABRAL, 2011):

$$dN/dt = -\lambda N \quad (1)$$

Com base na equação anterior, e integrando em função do tempo, a relação entre o número de átomos presentes no instante inicial, $t = 0$, e no instante $t(N)$ é:

$$Nt = N_0 \exp(-\lambda t) \quad (2)$$

Esta lei exponencial para o decaimento das espécies radioactivas demonstra que em determinado tempo a actividade de um isótopo radioactivo terá decaído para metade do seu valor inicial, ou seja, $1/2 = \exp(-\lambda t)$. Este período de tempo designa-se por período de semi-desintegração ($t_{1/2}$) e relaciona-se com a constante de decaimento da seguinte forma:

$$t_{1/2} = \ln 2 / \lambda \approx 0,693 / \lambda \quad (3)$$

O período de semi-desintegração, e consequentemente, a constante de decaimento radioactivo têm uma grande variação de átomo para átomo (FRIEDLANDER *et al.*, 1981).

Todos os elementos provenientes de fontes naturais com número atómico superior a 83 (bismuto) são radioactivos. Estes elementos fazem parte de cadeias de decaimento radioactivo sucessivo, e todas as espécies incluídas numa determinada cadeia constituem uma série ou família radioactiva. Dos estudos realizados concluiu-

se que as 44 espécies atómicas radioactivas descendentes do urânio e do tório podem ser agrupadas em 3 famílias ou séries, “família do urânio” ou série $4n+2$, “família do actínio” ou série $4n+3$, e “família do tório” ou série $4n$, onde n é um número inteiro. Estas fórmulas gerais para as séries são explicadas pelo facto da massa atómica variar de 4 unidades num decaimento α e apenas uma pequeníssima fracção da unidade num decaimento β , assim as massas determinadas para os membros de cada família diferem aproximadamente de múltiplos de 4 (CABRAL, 2011; FRIEDLANDER *et al.*, 1981).

A família do urânio, também conhecida por $4n+2$, tem como isótopo de origem o ^{238}U , e após 14 transformações (8 decaimentos por emissão de partículas α e 6 decaimentos por emissão de partículas β) atinge como produto final um isótopo estável, o ^{206}Pb . A série de decaimento do U inclui também o rádio (Ra) e os seus produtos de decaimento como se pode observar na figura 2 (CABRAL, 2011; FRIEDLANDER *et al.*, 1981).

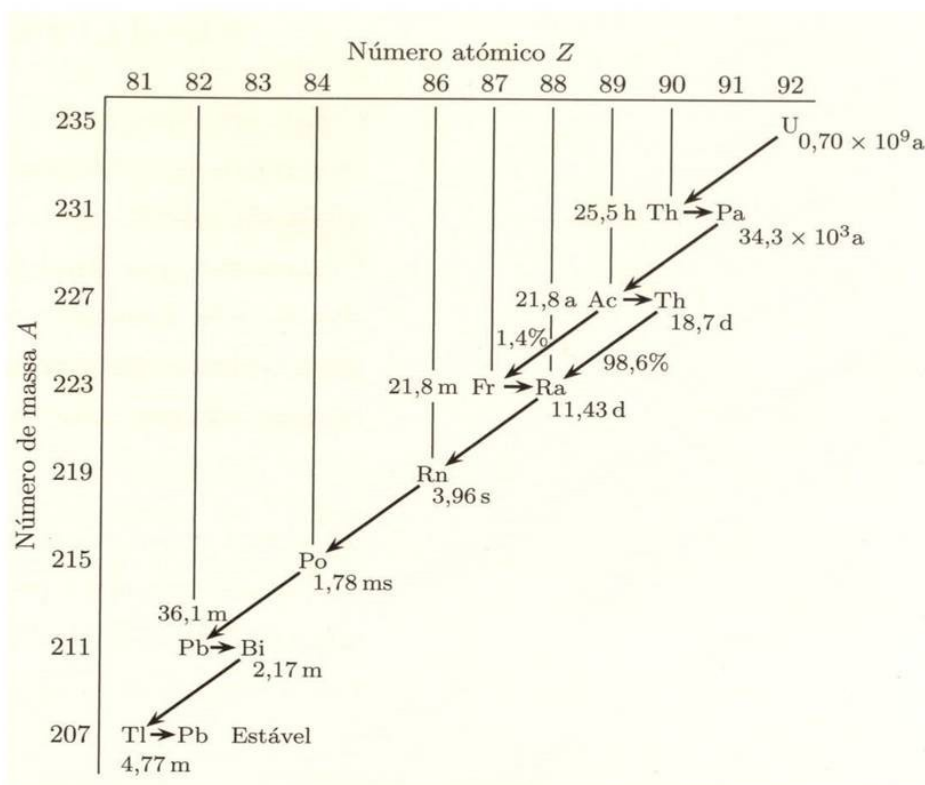


Figura 2 – Série de decaimento radioativo do ^{238}U ao ^{206}Pb , através da emissão de 8 partículas α e 6 partículas β (CABRAL, 2011).

^{232}Th é o isótopo de origem para a “família do tório” ou série $4n$, e tem como produto final o isótopo estável ^{208}Pb . A série $4n+3$ ou família do actínio tem o ^{235}U (inicialmente conhecido por actínio) como o isótopo de origem, e o ^{207}Pb como o isótopo estável (Figuras 3 e 4).

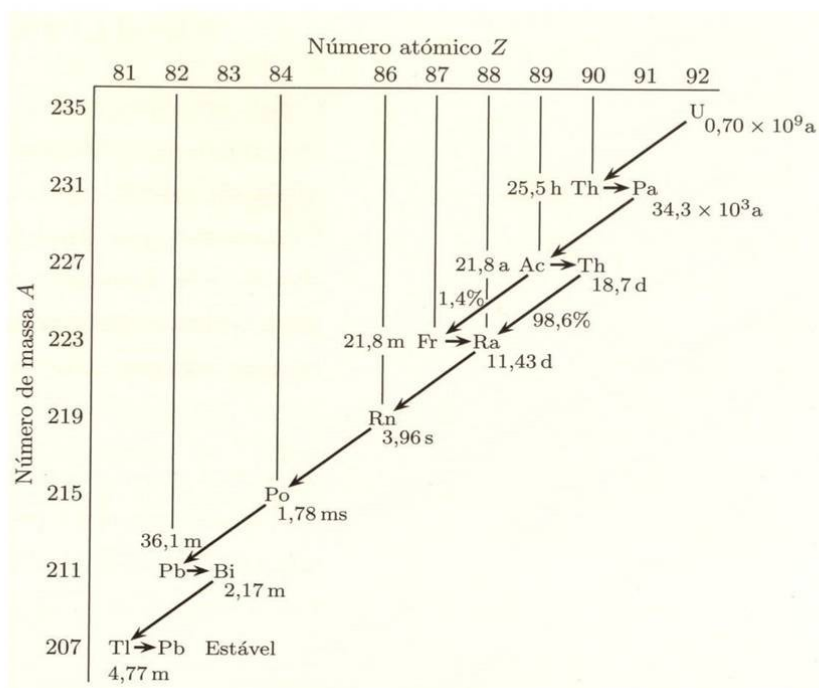


Figura 3 – Série de decaimento radioativo do ^{235}U ao ^{207}Pb , através da emissão de 7 partículas α e 4 partículas β (CABRAL, 2011).

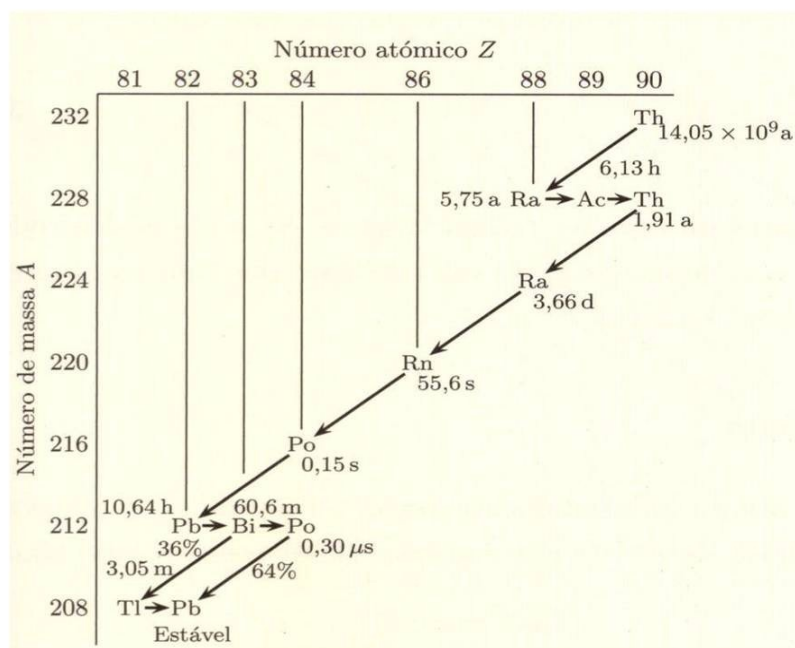


Figura 4 – Série de decaimento radioativo do ^{232}Th ao ^{208}Pb , através da emissão de 8 partículas α e 6 partículas β (CABRAL, 2011).

A abundância relativa dos isótopos de Pb numa determinada massa mineral depende essencialmente da concentração relativa de Pb, Th e U nessa mesma massa aquando da sua formação, do tempo de semi-desintegração ($t_{1/2}$) dos isótopos de Pb, bem como do período de tempo que decorreu desde essa formação - Tabela 1.

| Isótopo de Origem | Isótopos de Pb | Tempo de semi-desintegração ($t_{1/2}$) (anos) | Constante de decaimento (anos^{-1}) | Abundância relativa (%) |
|-------------------|-------------------|--|--|-------------------------|
| - | ^{204}Pb | - | - | 1,4 |
| ^{238}U | ^{206}Pb | $4,466 \times 10^9$ | $\lambda_{238\text{U}} = 1,552 \times 10^{-10}$ | 24,1 |
| ^{235}U | ^{207}Pb | $0,704 \times 10^9$ | $\lambda_{235\text{U}} = 9,850 \times 10^{-10}$ | 22,1 |
| ^{232}Th | ^{208}Pb | $1,401 \times 10^{10}$ | $\lambda_{232\text{Th}} = 4,948 \times 10^{-10}$ | 52,4 |

Tabela 1 - Abundância relativa dos isótopos de Pb e o tempo de semi-desintegração do decaimento dos seus isótopos de origem (KOMÁREK *et al.*, 2008; MARGUÍ *et al.* 2007).

1.4.2. Composição isotópica do Pb em arqueometalurgia

As composições isotópicas do Pb decorrem de vários processos incluindo o decaimento radioactivo do U e Th para o Pb, a proporção relativa inicial de U-Th-Pb, bem como do tempo de formação do minério. O Pb pode existir num minério como sendo o principal mineral, como a galena (PbS), ou em quantidades vestigiais misturados com outros minerais. Apesar do Pb existir em diversas quantidades num dado minério, as razões isotópicas do Pb só são semelhantes para qualquer mineral do jazigo desde que tenha sido submetido ao mesmo processo geológico (ROHL & NEEDHAM, 1998). Segundo Barnes, teoricamente é possível ter para cada depósito mineral específico uma assinatura isotópica própria, embora em muitos casos essa diferença seja tão pequena que exige a utilização de técnicas analíticas de elevada sensibilidade como a espectrometria de massa de alta resolução para os diferenciar (STOS-GALE & GALE, 2009).

Os estudos de proveniência com os isótopos de Pb baseiam-se nas diferentes proporções dos átomos de isótopos de Pb existentes num mineral relacionado com a sua história geológica, permitindo caracterizar geograficamente a fonte de minerais de acordo com o padrão das razões isotópicas do Pb medidas (STOS-GALE, 2001). Esta análise isotópica é principalmente utilizada para estudos de proveniência de artefactos metálicos, uma vez que a assinatura isotópica se mantém constante, independentemente da temperatura de calcinação do minério ou das condições de oxidação-redução como já foi referido no sub-capítulo 1.1 – A Metalurgia. No entanto, durante o processo metalúrgico, a utilização de matérias primas contendo chumbo com origens diversas ou a reciclagem de metais podem associar materiais com composição isotópica distintas (HAUPTMANN, 2007; ROHL & NEEDHAM, 1998).

Em arqueometalurgia, para os estudos de proveniência normalmente faz-se uma representação gráfica (X, Y) das razões isotópicas de Pb: $^{207/206}\text{Pb}$ versus $^{208/206}\text{Pb}$ e $^{206/204}\text{Pb}$. Este método de representação dos isótopos de Pb é muito utilizado em geoquímica isotópica (STOS-GALE & GALE, 2009). Os isótopos ^{206}Pb , ^{207}Pb e ^{208}Pb podem, em geral, ser medidos com maior exactidão devido às suas elevadas abundâncias: 24,1442%; 22,0833% e 52,3470%, respectivamente. O mesmo pode não acontecer com o isótopo ^{204}Pb devido à sua reduzida abundância relativa (1,4255%). Acrescenta-se ainda que, a abundância do ^{207}Pb tem variado ligeiramente ao longo do tempo, comparativamente ao ^{206}Pb , porque grande parte do ^{235}U já decaiu e o ^{238}U tem uma abundância relativamente elevada na Terra (KOMÁREK *et al.* 2008; HAUPTMANN, 2007; ROHL & NEEDHAM, 1998).

2. INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS SPECTROMETRY (ICP-MS)

A espectrometria de massa com plasma acoplado por indução, cuja designação em inglês é *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* (ICP-MS) é uma técnica que nas últimas duas décadas contribuiu de forma muito significativa em estudos que envolviam a análise de amostras ambientais, biológicas, geológicas e arqueológicas. O ICP-MS apresenta capacidades analíticas muito particulares dado que permite a análise multielementar a níveis de concentração vestigial e ultravestigial, e determinação de razões isotópicas com elevada sensibilidade, selectividade e rapidez. No entanto, levou algum tempo a tornar-se popular comparativamente a outras técnicas de análise vestigial, pois era considerada complexa necessitando de pessoal especializado. Actualmente, é utilizada por muitos laboratórios em análises de rotina, oferecendo baixos limites de detecção com elevada sensibilidade, e facilidade de manuseamento para amostras de matrizes simples ou complexas.

De um modo resumido, a técnica de ICP-MS consiste na ionização de uma amostra, através de um nebulizador onde é transformada em partículas de aerossol finamente divididas que juntamente com argon (Ar) produz pequenas gotas ao entrar numa câmara de *spray*. Uma pequena porção desse aerossol (apenas 1%) é transportada da câmara de *spray* para a tocha do ICP. Na tocha, as partículas de aerossol são transportadas pelo plasma indutivo, a altas temperaturas, onde são vaporizadas e ionizadas à medida que passam por uma resistência em espiral. Pelo facto do ICP-MS operar a diferentes pressões possui uma interface que permite a transferência do feixe iónico do plasma (a pressão atmosférica) para o espectrómetro de massa (sob vácuo) permitindo a detecção desses iões de acordo com uma determinada razão massa/carga (m/z). O sinal eléctrico resultante é então convertido em sinal digital utilizado para indicar a intensidade do ião.

O equipamento no qual foi realizado este trabalho é um ICP-QMS com filtro de massas tipo quadrupolo da ELAN DRC-e da Perkin Elmer (*Axial Field Technology*). Este espectrómetro é constituído por um sistema de introdução de amostras, uma fonte iónica formada pelo plasma acoplado indutivamente, uma célula de colisão/reacção (*Dynamic Reaction Cell – DRC*), um analisador de massas tipo quadrupolo simples e um detector, semelhante ao apresentado na Figura 5.

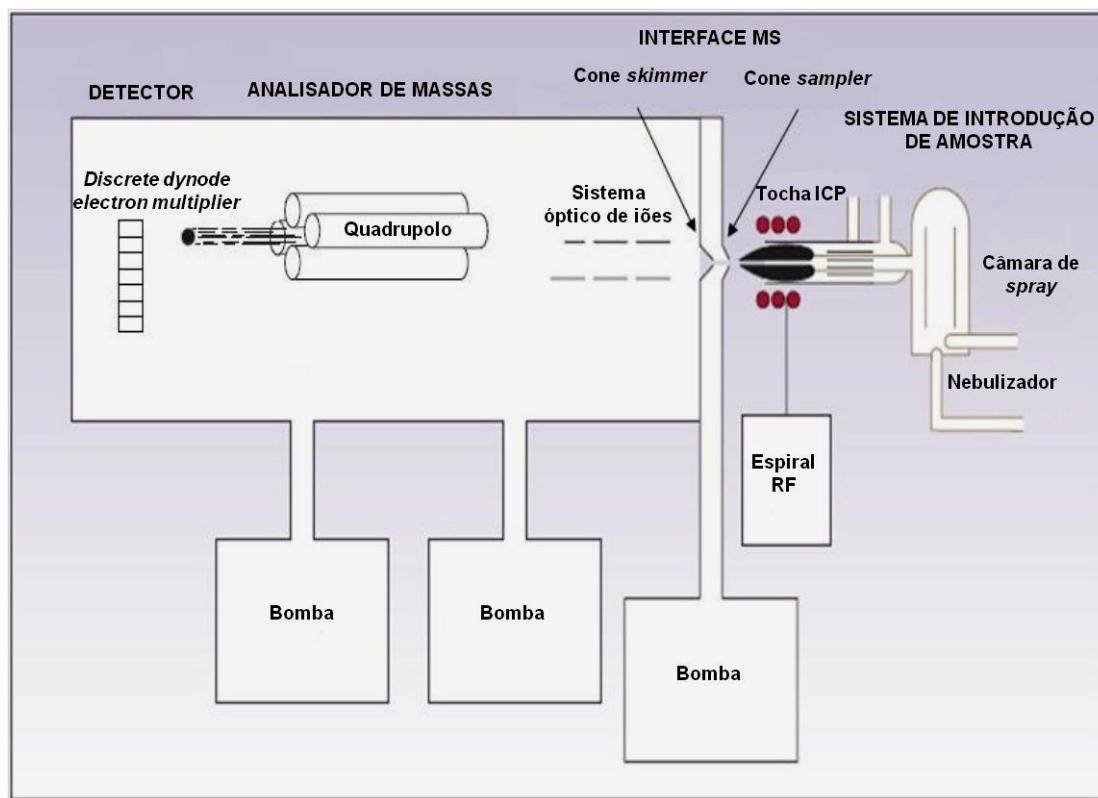


Figura 5 – Representação esquemática do ICP-QMS (adaptado de THOMAS, 2001a)

2.1. Sistema de introdução de amostras

O sistema de introdução de amostra é composto por uma bomba peristáltica que injeta a amostra em estado líquido no nebulizador, de geometria concêntrica, com um fluxo a velocidade constante, independentemente da viscosidade da solução (amostra, padrão ou branco). Neste tipo de nebulizador, a solução é transformada em aerossol por interação com um reduzido fluxo de argon (0,80 l/min). A nuvem gerada é constituída por finas partículas de aerossol que passam para a câmara de *spray*, do tipo ciclónico, onde ocorre a separação destas gotículas em função do seu tamanho. As gotículas maiores ($>10\ \mu\text{m}$) são expulsas ao colidirem com as paredes da câmara de *spray*, e as de tamanho reduzido ($5 - 10\ \mu\text{m}$) e com velocidade adequada passam para o plasma, submetido a altas temperaturas. A câmara de *spray*

é arrefecida externamente, entre 2 e 5 °C, para uma estabilidade térmica da amostra e minimização da quantidade de solvente no plasma, o que favorece a redução de óxidos e a capacidade de aspirar solventes orgânicos voláteis. A câmara de *spray* ciclónica permite ter uma elevada sensibilidade e baixos limites de detecção (THOMAS, 2001a; CHANDRASEKARAN, 2008).

2.2. Tocha ICP

As gotas de aerossol, resultantes da nebulização da amostra, saem da câmara de *spray* e são encaminhadas para a tocha, onde a resistência em espiral que a rodeia está ligada a um gerador de radio frequência (RF), com uma potência de 1100 W.

Quando se aplica uma determinada energia eléctrica do gerador RF, uma corrente oscila alternadamente na espiral provocando um intenso campo electromagnético na tocha. Sob atmosfera de Ar, uma faísca de alta voltagem é aplicada ao gás para iniciar o plasma. No processo alguns electrões adquirem energia suficiente para formar colisões inelásticas com os átomos de Ar.

Na colisão dos electrões com os átomos de Ar pode ser transferida energia suficiente para ionizar o gás, libertando outros electrões. O estado estacionário do plasma é atingido quando a velocidade à qual os electrões são libertados por ionização for igual à velocidade à qual eles se perdem por recombinação. Esta colisão induzida pelo árgon continua numa reacção em cadeia, quebrando as moléculas de gás em átomos, iões e electrões e dando origem a uma descarga que se designa por ionização por indução de plasma, operando a uma temperatura de 6000K, ou seja, o analito é sujeito a uma dessolvatação, vaporização, atomização e por fim ionização - Figura 6 (THOMAS, 2001b; CHANDRASEKARAN, 2008).

Na trajectória da solução para o plasma, as gotículas contendo a matriz da amostra e os elementos a determinar são desidratados ao estado sólido e depois aquecidos até à forma gasosa. À medida que os átomos percorrem o plasma há uma maior absorção de energia e, eventualmente, a libertação de um electrão para formar individualmente um ião carregado. Os iões carregados individualmente saem do plasma e entram na região de interface (PERKIN ELMER SCIEX, 2010).

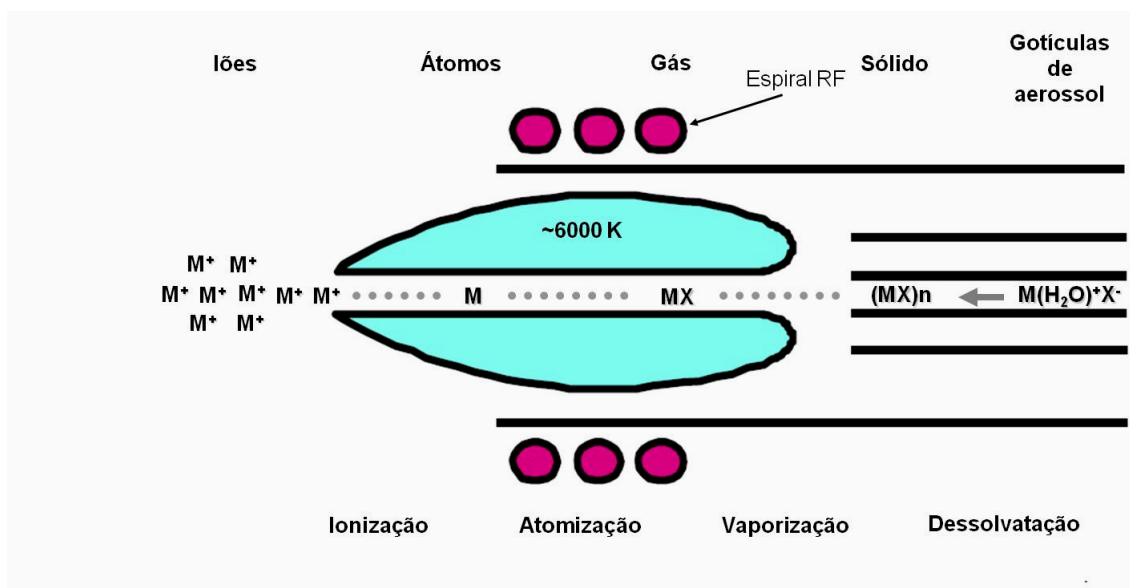


Figura 6 – Mecanismo de conversão das gotas de aerossol em íões com carga positiva no plasma (adaptado de THOMAS, 2001b).

2.3. Interface

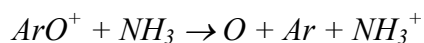
Pelo facto do ICP-QMS operar a diferentes pressões possui uma região de interface que permite a transferência do feixe de íões do plasma (à pressão atmosférica) para o espectrómetro de massa (sob vácuo) através de vários passos de redução de pressão, o que permite a presença do plasma no sistema iónico de lentes. A interface é composta por dois cones metálicos, *sampler* e *skimmer*, de níquel, com dois pequenos orifícios, cuja pressão é controlada por uma bomba mecânica. Os íões gerados no plasma, passam a seguir pelo cone *sampler* e depois pelo cone *skimmer*, onde são direccionados através do sistema óptico de íões para o espectrómetro de massa. Este sistema tem como função centrar os íões positivos extraídos do plasma através de uma região de alto vácuo do espectrómetro de massa. Dado que, os íões com a mesma carga positiva têm uma tendência natural para se repelirem e, de modo que um máximo de íões analitos passem no quadrupolo, é necessário otimizar a separação de massas e consequentemente a sua medição através de um feixe linear garantido pelo sistema óptico. Um outro papel importante do sistema óptico de íões é

impedir a passagem de partículas, espécies neutras e de fótons para o analisador de massas e detector, através de um disco metálico designado por *shadow stop* colocado a seguir ao cone *skimmer*. Estas espécies provocam instabilidade do sinal contribuindo para níveis de ruído de fundo que afectam o desempenho da medição (THOMAS, 2001c e d; CHANDRASEKARAN, 2008; PERKIN ELMER SCIEX, 2010). No entanto, a combinação dos diversos constituintes da matriz da amostra com solvente e o Ar pode dar origem à formação de espécies poliatómicas ou isobáricas no feixe iónico antes de serem direccionados para o analisador de massas. De modo a eliminar estas espécies, neste tipo de equipamento pode utilizar-se uma célula de reacção ou de colisão, DRC (BANDURA *et al.*, 2000).

2.4. Dynamic reaction cell (DRC)

Uma célula de reacção baseia-se na capacidade de eliminar interferentes através da separação por massas, e consiste num quadrupolo, que funciona como filtro selectivo, localizado entre o sistema óptico de iões e o analisador de massas quadrupolo. Nesta célula dão-se reacções químicas entre os iões e as moléculas tendo como vantagem a formação de reacções exotérmicas, em particular, mais rápidas do que as endotérmicas. Os iões interferentes vão reagir exotermicamente com um baixo fluxo de gás reactivo, como NH₃, CH₄, O₂, CO₂ ou mistura de gases, sendo convertidos quimicamente em novas espécies, enquanto que os iões analitos reagem endotermicamente. À medida que os iões interferentes e analitos passam pelo gás de reacção são convertidos em novas espécies. A massa do ião analito emerge do DRC livre de espécies interferentes e entra no analisador quadrupolo para uma eficiente separação de massas. A vantagem de utilização de um quadrupolo numa célula de reacção é que as regiões de estabilidade são mais bem definidas do que num outro multipolo (hexapolo ou octapolo), operando também como um filtro de massa (*bandpass filter*) e não apenas como um guia para focar iões. Por exemplo, pode eliminar-se a interferência da espécie ArO através da DRC onde é pressurizado ao mesmo tempo que o ião analito ⁵⁶Fe. O gás de reacção NH₃ reage com ArO⁺ para

formar um átomo de oxigénio, outro de Ar e o ião NH_3^+ , de acordo com a seguinte equação:



O campo eléctrico do quadrupolo da célula de reacção vai permitir a transmissão do ião analito ^{56}Fe para o analisador de massas, livre de interferências poliatómicas (Figura 7). A presença do ião NH_3^+ vai igualmente impedir a formação de novas interferências (THOMAS, 2002f; PERKIN ELMER SCIEX, 2010).

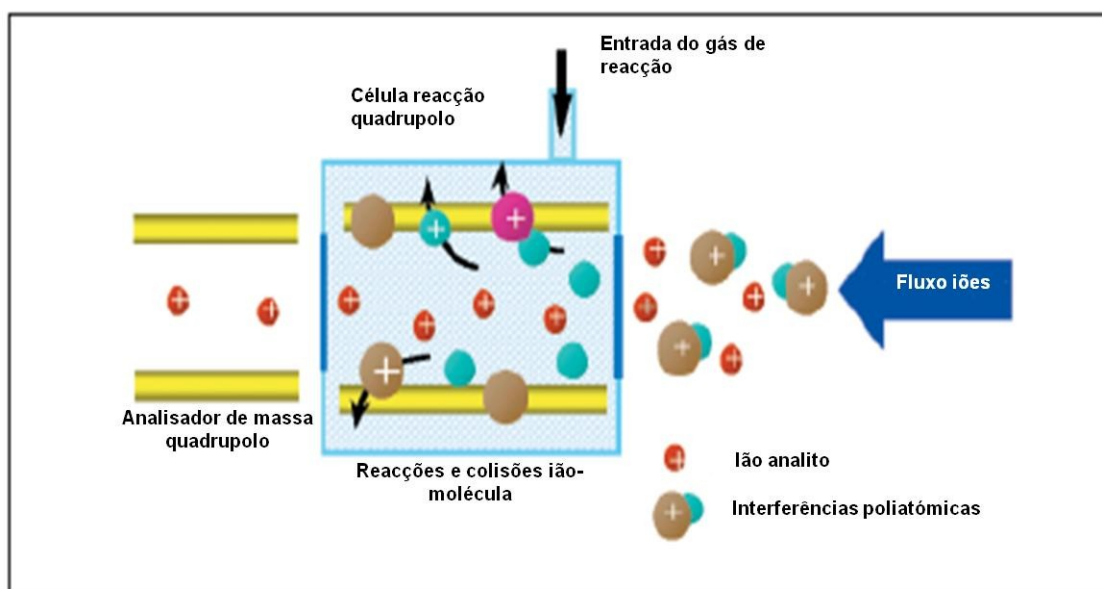


Figura 7 – Representação esquemática da eliminação de interferências através de DRC (adaptado de THOMAS, 2002f).

A vantagem na utilização de gases altamente reactivos consiste no aumento do número de reacções entre ião-molécula e, conseqüentemente, numa remoção mais eficiente das espécies interferentes. No entanto, através de uma selecção no filtro de quadrupolo da célula de reacção, os produtos das reacções entre o gás de reacção e os interferentes são rejeitados evitando a formação de novos iões interferentes. Para optimizar a utilização da DRC é necessário uma cuidada selecção do gás de reacção,

tendo em conta as diferentes velocidades de reacção do analito e das espécies interferentes, nomeadamente a troca de carga que ocorre devido à diferença de potencial de ionização dos iões intervenientes (BOLLINGER & SCHEILSMAN, 1999; THOMAS, 2002f).

2.5. Analisador de massas – Quadrupolo simples

O espectrómetro de massa separa os iões carregados em função da sua massa, funcionando como um filtro de massas. O quadrupolo é constituído por 2 pares de varetas metálicas com comprimento entre os 15 – 20 cm de comprimento e 1 cm de diâmetro, dispostos em paralelo, o que permite seleccionar uma dada massa para o detector por unidade de tempo. A separação dos iões baseia-se numa determinada razão m/z para atingir o detector, iões de trajectórias estáveis, e os iões com trajectórias instáveis passam pelos espaços entre as varetas e são desviados do quadrupolo, como consequência da combinação dos potenciais DC e RF aplicados. Numa análise multielementar, este processo é repetido para todos os analitos com diferentes razões m/z (POLLARD *et al.*, 2007; PODLAHA, 2006; THOMAS, 2001e).

2.6. Detector – *Discrete dynode electron multiplier*

O detector funciona como um contabilizador de iões que emergem do analisador de massas tendo como função converter esses iões em pulsos eléctricos por um sistema de medição integrada. A intensidade desses pulsos eléctricos corresponde ao número de iões analitos presentes na amostra. Ou seja, por cada impacto do ião proveniente do quadrupolo ocorre a libertação de um electrão na superfície activa do detector, *dynode*, iniciando um processo de amplificação. Os electrões deste primeiro *dynode* dirigem-se ao segundo *dynode* que provoca a libertação de mais electrões. Esta cascata de electrões prossegue até à formação de um pulso mensurável, que por fim é capturado pelo *electron multiplier* (THOMAS, 2002g; PODLAHA, 2006).

Os electrões resultantes podem ser contabilizados individualmente (*pulse counting*) ou podem ser integrados em função do tempo gerando uma corrente eléctrica através do fluxo de electrões que pode ser medido analogicamente. Este sinal electrónico é então convertido no modo convencional por um sistema de processamento de dados, e a leitura resultante é em contagens por segundo (cps). Estas contagens por segundo são directamente proporcionais à concentração do analito, o que permite determinar a quantidade de analito presente com base numa recta de calibração. A detecção por ICP-QMS pode ser utilizada em elementos presentes na ordem de 1 ppt aos 100 ppm (CHANDRASEKARAN, 2008). O modo *SimulScan dual detector* existente neste equipamento permite medir simultaneamente analitos a baixas e altas concentrações.

2.7. Desenvolvimento do método

O *software* ELAN 6100, da Perkin Elmer, que acompanha o ICP-QMS permite alterar vários parâmetros, de modo a poderem ser realizadas medições com elevado rigor, precisão e sensibilidade. Estes parâmetros estão listados no painel do *Timing Tab* e são nomeadamente *Sweeps/Reading* e o *Dwell Time*. O *Sweeps/Reading* é o número de leituras da análise, ou seja, contabiliza o número de análises para um varrimento entre o elemento de massa mais baixa e o de massa mais alta. Um conjunto de leituras consecutivas corresponde a um replicado. Aumentando o número de *sweeps/readings* aumenta a precisão analítica. O *Dwell Time*, por unidade de massa atómica expresso em ms, é o tempo necessário de integração de dados para uma determinada razão m/z durante um único ciclo de medição. No caso da determinação de vários elementos de uma amostra é recomendável utilizar um *dwell time* curto, valor de 1 *sweeps/reading*, com múltiplos *readings/replicate*. Em função da variação destes parâmetros obtém-se o *integration time*, expresso em ms (tempo total para cada analito ser medido durante um replicado) de acordo com a seguinte equação (PERKIN ELMER SCIEX, 2007):

$$\text{Integration Time (ms)} = \text{Dwell Time} * \text{Sweeps/Reading} * \text{Readings/Replicate} \quad (4)$$

O modo de aquisição de dados mais comum para um espectro de massa por ICP-QMS é o *peak hopping*, ou seja, medição da intensidade do sinal a meio do intervalo de massas definido para cada elemento de interesse. O espectrómetro passa uma determinada quantidade de tempo, *dwell time*, medindo a intensidade de sinal nesse ponto, saltando depois para o próximo elemento a determinar. Os dados de cada medição correspondem a uma leitura (PERKIN ELMER SCIEX, 2007). A optimização do tempo de aquisição de dados reduz o efeito de ruído do plasma através de uma selecção apropriada do *dwell time*. O ciclo de medição deve ser suficientemente pequeno para que possa permitir uma análise completa num curto espaço de tempo comparativamente ao período de flutuação do ruído que necessita ser minimizado. Diferentes configurações e parâmetros de operação podem produzir diferentes ruídos de plasma, o que significa que o método depende das condições de optimização que se estabelecerem para o equipamento (BANDURA, *et al.*, 2000).

Para um melhor desempenho do equipamento estabelece-se que em cada sessão de trabalho, o plasma é ligado durante 30 a 45 min para estabilização com a passagem de uma solução de lavagem com 1% de HNO₃, seguido da optimização e *tuning* do ICP-QMS para sua calibração, recorrendo às funções do *software*. Entre cada uma das soluções da sequência de análise coloca-se uma solução de lavagem com 1% de HNO₃, de modo a prevenir algum arrastamento. As sequências são elaboradas de modo a iniciar-se sempre com um branco, e entre cada 2 ou 4 amostras deve-se intercalar um padrão. No final de cada análise, e ainda com plasma ligado deve-se passar uma solução de 1-2% de HNO₃ seguido de água ultra-pura.

2.8. Análise Isotópica

A espectrometria de massa por ionização térmica (TIMS) foi considerado durante décadas a única técnica capaz de analisar isótopos de elementos pesados com a necessária precisão para estudar variações naturais. Comparativamente, o ICP é

uma poderosa fonte iónica, a operar à pressão atmosférica, que ioniza elementos cuja energia de ionização é superior a 7,5 eV com elevada eficiência, associado a uma simples preparação de amostra bem como a nebulização dessa solução no sistema de introdução de amostra (SEGAL & HALICZ, 2005; VANHAECKE & MOENS, 2004).

A determinação das razões isotópicas desenvolvido por ICP-QMS tem como objectivo medir com rigor e precisão a razão entre dois isótopos de um elemento de uma dada amostra, comparando o isótopo de interesse a um isótopo de referência do mesmo elemento, de acordo com a seguinte equação:

$$\text{Razão isotópica} = \text{Isótopo de Interesse} / \text{Isótopo de Referência} \quad (5)$$

Para determinar as razões isotópicas com rigor, num espectrómetro de massa de quadrupolo simples é recomendável introduzir um factor de correcção para a discriminação de massas – diferença na sensibilidade entre cada isótopo medido (MONNA *et al.*, 1998). O efeito de discriminação de massas mais significativo nas medições por ICP-MS deve-se ao efeito de carga espacial. Depois do feixe de iões carregados positivamente deixar o cone *skimmer*, a repulsão entre os iões limita o número total dos que são transmitidos pela óptica de iões. Se o feixe iónico for composto por iões de massas diferentes, os iões mais leves são desviados, mantendo-se os mais pesados preferencialmente no feixe iónico. Tal facto indica que a discriminação de massas para a determinação de razões isotópicas depende não só da matriz como também da corrente iónica total produzida pela amostra (HEUMANN *et al.*, 1998). Ou seja, a discriminação de massas pelo efeito de carga espacial está correlacionado com a diferença de dispersão dos iões leves e pesados constituintes do feixe iónico. A melhor forma para corrigir a discriminação de massas é medir uma solução padrão de referência com composição isotópica certificada. A solução padrão deve ser analisada nas mesmas condições que a amostra, e conter os isótopos que se pretendem determinar. O *software* calcula automaticamente o factor de correcção da seguinte forma:

$$RCF = S_{known}/S_{measured} \quad (6)$$

onde, S_{known} – razão conhecida do isótopo padrão

$S_{measured}$ – razão do isótopo padrão afectado do branco

Uma vez determinado o RCF , afecta-se a razão isotópica a determinar nas amostras em estudo aplicando a equação:

$$X_{true} = X_{measured}/RCF \quad (7)$$

onde, $X_{measured}$ – razão do isótopo medido pelo equipamento

RCF – *Ratio correction factor* (factor de correcção) calculado previamente

O intervalo de precisão situa-se entre os 0,1% e 2%, dependendo da abundância dos isótopos para os quais a razão é determinada, e do ajuste dos parâmetros referidos anteriormente (PERKIN ELMER SCIEX, 2007; PODLAHA, 2006).

A determinação dos isótopos de Pb pelo espectrómetro de massa está ao mesmo tempo sujeito a interferência isobárica do isótopo do mercúrio (^{204}Hg) cujo sinal é amplificado podendo originar uma imprecisão sistemática na medição do ^{204}Pb . Por este facto, o mercúrio pode ser corrigido através da medição do isótopo ^{202}Hg , assumindo uma razão isotópica constante. O *software* (ELAN 6100) utilizado neste estudo permite corrigir automaticamente a medição do feixe iónico do ^{204}Pb face à contribuição do Hg da seguinte forma:

$$^{204}\text{Pb} = I(^{204}) - \text{Abundância } (^{204}\text{Hg})/\text{Abundância } (^{202}\text{Hg}) \times I(^{202}\text{Hg}) \quad (8)$$

onde, $\text{Abundância } (^{204}\text{Hg})/\text{Abundância } (^{202}\text{Hg}) = 0,23$

I – *Intensidade da massa de um isótopo específico*

3. METODOLOGIA

No âmbito deste trabalho fez-se o desenvolvimento da metodologia de análise da composição isotópica do Pb em amostras de Pb metálico e em ligas de bronze que continham teores variáveis de Pb ($1 < \text{Pb} < 6\%$).

O estudo foi iniciado com a optimização das condições de dissolução de amostras de Pb metálico, em diferentes percentagens de HNO_3 (1, 2, 3, 5, 10, 15 e 20%). Uma vez seleccionada a percentagem de HNO_3 mais adequada para a dissolução das amostras, optimizaram-se as condições de operação do ICP-QMS para a determinação das razões isotópicas de Pb. Ou seja, variar o *dwelt time* e o número de *sweeps* e, uma vez que as análises seriam realizadas num espectrómetro de massa com quadrupolo, introduzir um factor de correcção resultante das medições obtidas de uma solução padrão de composição isotópica conhecida (MONNA *et al.*, 1998). Após a optimização das condições operacionais do ICP-QMS procedeu-se à separação do Pb nas ligas de bronze por electrodeposição anódica, uma vez que esta matriz tem outros elementos maioritários (cobre e estanho) que actuam como interferentes, e por vezes ainda o ferro, arsénio e zinco que vão influenciar na determinação do Pb afectando a precisão da medição. Neste processo electroquímico ocorre a oxidação do Pb^{2+} a PbO_2 no ânodo e a redução do Cu no cátodo. Este método é mais vantajoso, face a outros métodos de separação, como a cromatografia de troca iónica, pelo facto de ser mais rápido e utilizar um volume reduzido de amostra (ILIEV *et al.*, 2003).

Fez-se igualmente uma optimização das quantidades de amostra a utilizar para as análises. Inicialmente, e utilizando fragmentos de Pb disponíveis pesou-se à volta de $\sim 0,02\text{g}$ de Pb metálico sendo necessário grandes diluições até se conseguir $10 \mu\text{g/L}$ de Pb, valor recomendado para as medições no equipamento utilizado. É importante referir que, uma vez que se trata de uma metodologia destrutiva na amostragem de artefactos arqueológicos deve ser retirada a menor quantidade possível de material. Para bronzes com cerca de 3% de Pb, e tendo em conta a quantidade de material disponível para amostragem, calculou-se que 3 mg de material seriam adequados. No caso dos artefactos de chumbo, dadas as suas dimensões e formas, foi possível retirar-se cerca de 5 mg, de forma a assegurar uma amostragem mais representativa da amostra total.

Os conjuntos de amostras de artefactos metálicos seleccionados a analisar com a metodologia implementada foram 24 projecteis para funda de chumbo provenientes de Alto dos Cacos, Almeirim e 6 artefactos de bronze provenientes da Fraga dos Corvos, Macedo de Cavaleiros.

3.1. Material e reagentes

O material de laboratório utilizado para este trabalho é de polipropileno (PP), polietileno de baixa densidade (LPDE), politetrafluoroetileno (PTFE ou TEFLON) ou perfluoralcóxido (PFA).

Para a dissolução, diluição das amostras e preparação dos padrões, as soluções foram preparadas a partir de HNO₃ 65% da MERCK bidestilado e com água ultra pura a 18 MΩ.cm obtida através do sistema MilliQ da Millipore. Para a calibração das razões isotópicas do Pb foi utilizado o material de referência certificado NIST 981 (Common Lead Isotopic Standard) do *National Institute of Standards and Technology* (Anexo I). Para o estudo da electrodeposição anódica do Pb em ligas metálicas com baixo teor de Pb, utilizou-se o material de referência certificado BCS 183 (Lead Gunmetal) da *British Chemical Standards*, com a seguinte composição elementar: 84,5% Cu, 6,69% Sn, 3,25% Zn e 3,40% Pb.

Na construção da célula electrolítica, baseada no trabalho de ILIEV *et al.* (2003), utilizou-se um tubo de plástico de 50 ml com tampa de rosca onde foram inseridos 2 eléctrodos de platina (Pt) soldados a tubos de vidro bem como um outro tubo para introdução do fluxo de ar comprimido, e uma fonte de alimentação. O eléctrodo do cátodo é composto por uma folha de Pt de espessura 0,01 cm e superfície catódica de 1,2 cm² (1 cm x 0,6 cm), e o do ânodo por um fio de Pt em espiral com 10 cm de comprimento e espessura 0,05 cm. A espiral foi feita de modo a ter um diâmetro de 0,5 cm e espaçamento de 0,2 cm (superfície anódica = 15,7 cm²).

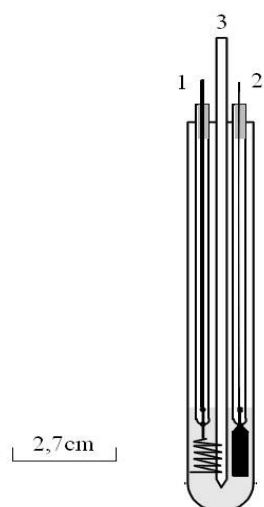


Figura 8 – Esquema de uma célula electrolítica utilizada no presente trabalho: 1 – Ânodo composto por fio em espiral de platina; 2 – Cátodo composto por folha de platina; 3 – Tubo para o ar comprimido (adaptado de ILIEV *et al*, 2003).

Na análise por ICP-QMS utilizou-se fluxo de Argon Premier X50 com pureza $\geq 99,9992\%$ da GASIN. Para a optimização e *tunning* diário e mensal das condições operacionais do equipamento foram utilizadas, respectivamente, as soluções de calibração certificada *SmartTune – Std Elan & DRC-e*, que contém 10 $\mu\text{g/L}$ de Mg, Ba, Be, Ce, Co, Rh, In, Pb, e U e *ELAN 6100 Set up/Stab/MassCal Solution*, que contém 10 $\mu\text{g/L}$ Mg, Cu, Rh, Cd, In, Ba, Ce, Pb e U ambos da Perkin Elmer Pure *Atomic Spectroscopy Standard* preparadas em 1% de HNO_3 .

3.2. Instrumentação

A preparação e análise das amostras, bem como do material de referência certificado foram realizadas em laboratório de sala limpa (Classe 5) com câmara de fluxo laminar.

Para a destilação do ácido utilizou-se o destilador de ácidos da BERGHOF e as soluções aquosas foram preparadas com água ultra pura do sistema MilliQ da MilliPore.

A análise por ICP-QMS foi realizada num Elan DRC-e da Perkin Elmer, *Axial Field Technology*, constituído por um nebulizador concêntrico, câmara de spray ciclónica de quartzo com *Peltier cooled PC³*, cones *sampler* e *skimmer* de níquel com diâmetro 1,1 mm e 0,9 mm respectivamente, analisador de massas tipo simples quadrupolo e detector composto por *discrete dynode electron multiplier* e *simultaneous analog and pulse*. Antes de iniciar as medições de amostras por ICP-QMS é necessário que as condições operacionais estejam optimizadas bem como o *tunning* do espectrómetro de massa. Os seguintes critérios de desempenho, especificados para este equipamento têm de ser cumpridos do seguinte modo (Tabela 2).

| | |
|------------------------------|---------------------|
| Sensibilidade Mg (10 ppb) | $\geq 50\ 000$ cps |
| Sensibilidade U (10 ppb) | $\geq 200\ 000$ cps |
| Sensibilidade In (10 ppb) | $\geq 250\ 000$ cps |
| Ba ²⁺ /Ba | $\leq 3\%$ |
| CeO ⁺ /Ce | $\leq 3\%$ |
| <i>Background</i> 220 uma | < 2 cps |

Tabela 2 – Critérios de optimização para ICP-QMS ELAN DRC-e (cps – contagens por segundo, u.m.a. – unidade de massa atómica).

Para a determinação das razões isotópicas de Pb, as condições instrumentais de análise foram as seguintes:

| | |
|------------------------|--------------|
| Potência RF | 1100W |
| Fluxo de Argon | |
| Plasma | 15,0 l/min |
| Nebulizador | 0,80 l/min |
| <i>Dwell time</i> (ms) | |
| ²⁰⁸ Pb | 10 |
| ²⁰⁷ Pb | 20 |
| ²⁰⁶ Pb | 20 |
| ²⁰⁴ Pb | 50 |
| <i>Sweep</i> | 400 |
| Scan Mode | Peak hopping |

Tabela 3 – Condições instrumentais para determinação de isótopos de Pb por ICP-QMS

3.3. Procedimento analítico

3.3.1. Dissolução de amostras de Pb metálico

O processo de determinação das razões isotópicas do Pb foi iniciado com a dissolução das amostras de chumbo metálico, em diferentes percentagens de HNO₃ bidestilado. As percentagens de HNO₃ preparadas em água ultra-pura foram 1, 2, 3, 5, 10, 15 e 20%. Pesaram-se cerca de 18 mg de amostras de chumbo metálico e dissolveram-se com 25 ml de HNO₃ bidestilado, em diferentes concentrações (1, 2, 3 e 5%), a 95 °C durante um tempo máximo de 3 h, e após a utilização do banho de ultra-sons à temperatura de 35 °C durante 1 h. Verificou-se contudo que para algumas réplicas a dissolução não foi completa, havendo depósito de resíduo, sendo necessário recorrer a uma centrifugação a 3500 rpm durante 10 min. As digestões com 10, 15 e 20% de HNO₃ foram realizadas utilizando um banho de ultra-sons à temperatura de 30 °C, durante um tempo máximo de 2 h.

A reacção química que ocorre na dissolução do chumbo metálico com o HNO_3 é seguinte:



Ou seja, o HNO_3 oxida o Pb para formar PbO , passando do estado de oxidação 0 para +2 como passo intermediário, e este ao reagir com o excesso de HNO_3 , leva à formação de nitrato de chumbo aquoso ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$), cuja solução pode ser analisada por ICP-QMS após diluição adequada e libertação de dióxido de azoto (NO_2).

Uma vez conseguida a completa dissolução do chumbo, o volume e a massa necessária a retirar do material disponível foram ajustados, tendo em conta que o valor total de sólidos dissolvidos (TDS) a ser introduzida no ICP-QMS tem de ser inferior a 1 g/L.

Em função do factor tempo de dissolução das amostras optou-se por otimizar as condições operacionais do ICP-QMS, fazendo variar o *dwel time* e depois o *sweeps* para as soluções cuja dissolução em meio ácido foi mais rápida, 5, 10 e 20% de HNO_3 .

Para a análise por ICP-QMS procedeu-se às diluições adequadas, com água ultra-pura ou acidificada.

Os artefactos de chumbo seleccionados para a análise por ICP-QMS foram um conjunto de projecteis para funda de chumbo, composto por 24 amostras, provenientes do Alto dos Cacos, Almeirim (Santarém), cuja identificação e o registo fotográfico se apresentam nos anexos II e III, respectivamente. O procedimento analítico consistiu na dissolução de aproximadamente 5 mg de chumbo metálico em 10 ml de HNO_3 20% bidestilado em banho de ultra-sons a 30 °C, seguido de diluição para injeção directa no ICP-QMS.

3.3.2. Dissolução das amostras de liga de Bronze

A liga de bronze utilizada para testes foi o material certificado de referência BCS 183 (*British Chemical Standards*) cuja composição é a seguinte: Cu 84,5%, Sn 6,69%, Zn 3,25% e Pb 3,40%. Recolheu-se cerca de 3 mg de material a partir dos discos metálicos o qual foi dissolvido em 10 ml de HNO₃ 20% em banho de ultrasounds a 35 °C, durante 1 h 30 min.

Para a oxidação anódica do Pb²⁺ a PbO₂ de acordo com o procedimento descrito por ILIEV *et al.* (2003) montou-se uma célula electrolítica num tubo de plástico com os eléctrodos de Pt, introduziu-se um fluxo de ar contínuo a volume constante, 50 ml/min, de modo a aumentar a eficiência da reacção e eliminar o NO₂, e uma fonte de alimentação com aplicação de uma corrente com intensidade de 12,5 mA. Antes de introduzir os eléctrodos na solução de dissolução da amostra, estes são limpos à chama para oxidação das impurezas e mergulhados numa solução de ácido sulfúrico 1 M, durante 30 min. Ao fim deste tempo são passados por água e de seguida por acetona, sendo imediatamente montados no tubo que contém a solução de dissolução. A electrodeposição anódica é realizada em banho termostaticado a 80 °C. Os tempos de electrodeposição estudados foram 120, 60, 45 e 30 min. No final de cada um destes testes, o ânodo foi removido da célula electrolítica, lavado com água ultra-pura, e o precipitado de PbO₂ removido por dissolução em 5 ml da mistura de HNO₃/H₂O₂ (10% HNO₃, 3% H₂O₂). Após diluição adequada da amostra a solução pode ser injectada directamente no ICP-QMS.

Os artefactos de bronze estudados neste trabalho foram os primeiros a serem analisados por ICP-QMS em Portugal para a determinação das razões isotópicas e pertencem ao sítio arqueológico da Fraga dos Corvos, localizada no Concelho de Macedo de Cavaleiros (Trás-os-Montes), datado da Idade do Bronze. O conjunto era composto por 6 amostras de artefactos e vestígios de produção metalúrgica de ligas de bronze, cuja denominação e composição percentual do Pb encontram-se apresentadas na seguinte tabela, e o registo fotográfico no anexo IV:

| Referência | Amostra | Pb (%) |
|------------|---------------------|--------|
| FC-1517 | Fragmento de barra | 1,6 |
| FC-206 | Fragmento de barra | 2 |
| FC-3091 | Terminal de torques | 2,3 |
| FC-95 | Fíbula | 2,5 |
| FC-2253 | Pingo de fundição | 4,2 |
| FC-474 | Nódulo | 6 |

Tabela 4 – Referência das amostras e respectiva composição percentual do Pb (FIGUEIREDO *et al.*, 2009).

A electrodeposição anódica do Pb foi realizada para todas as amostras num período de tempo de 60 min, mantendo as mesmas condições de banho termostaticado, 80 °C, fluxo de ar contínuo, 50 ml/min, e intensidade de corrente de 12,5 mA. O precipitado de PbO₂ obtido foi recuperado por dissolução com 5 ml de mistura de 10% HNO₃ : 3% H₂O₂, e diluído antes de ser analisado por ICP-QMS.

3.3.3. Análise por ICP-QMS

No ICP-QMS é necessário em cada sessão de trabalho, uma estabilização de entre 30 a 45min com o plasma ligado, seguido do *Tune* e optimização das condições de medida do ICP-QMS para a sua calibração, recorrendo à função do software *SmartTune*. Quando os critérios de controlo em cada um dos métodos do processo de optimização são conseguidos, elabora-se uma sequência de análise iniciando-se sempre com um branco (solução acidificada para diluição das amostras), seguido de padrão e amostras. O *flush* em cada análise é de 35 s. Entre cada uma das soluções da

sequência de análise coloca-se uma solução de lavagem HNO₃ 1% durante 1 min 30 s, de modo a prevenir alguma interferência por arrastamento. Para a determinação isotópica do Pb e com o objectivo de diminuir a variabilidade entre as réplicas, fizeram-se ensaios alterando os parâmetros de análise *sweeps/reading* e o *dwell time*, de forma a estabelecer a melhor sequência de análise. Na fase posterior foram feitos testes para selecção da concentração de Pb mais favorável na determinação das razões isotópicas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Optimização das condições operacionais por ICP-QMS

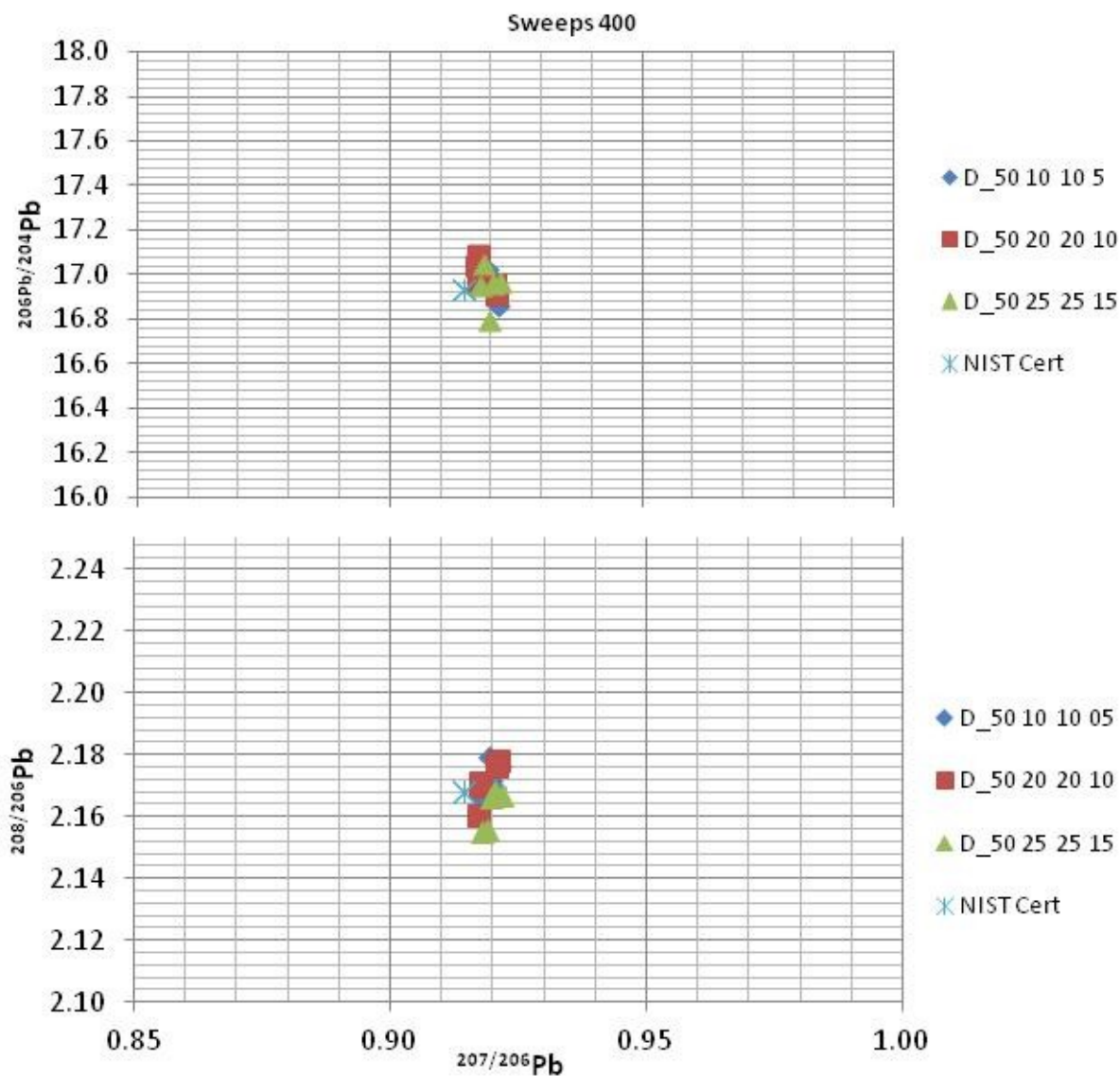
Para a optimização das condições operacionais do ICP-QMS recorreu-se às soluções obtidas por dissolução do Pb metálico em HNO₃ a 5, 10 e 20% medindo 3 réplicas para cada uma, e fez-se variar o *dwell time* entre 100, 50, 25, 20, 10 e 5 para os isótopos do Pb 204, 206, 207 e 208, mantendo o *sweeps* a 400. Os resultados obtidos encontram-se em Anexo V (Figura A1), e verificou-se que com o *sweeps* a 400 as réplicas que apresentam menor variabilidade, logo menor desvio padrão relativo, são as que apresentam *dwell time*, para a seguinte ordem de isótopos 204 206 207 e 208, 50 20 20 10 e 50 25 25 05 para a dissolução com HNO₃ a 20%, 50 10 10 05 em ambas as dissoluções, e todos os isótopos a 25 para a dissolução com HNO₃ a 10%. O que tem maior variabilidade é com o *dwell time* a 50 (isótopos 208, 207, 206) e a 100 no isótopo 204.

O *sweeps* foi alterado para 550, uma vez que quanto maior o *sweeps* mais precisa é a medição, e recorrendo aos *dwell time* que apresentaram menor variabilidade para os 400, elaboraram-se os diagramas que se encontram no Anexo V (Figura A2). Para as soluções de dissolução do Pb metálico em HNO₃ a 10 e 20% com *sweeps* a 550 e *dwell time* a 50 20 20 10 e todos a 25 verifica-se que a variabilidade entre as réplicas aumentou, concluindo que este valor de *sweeps* não seria o mais adequado às determinações.

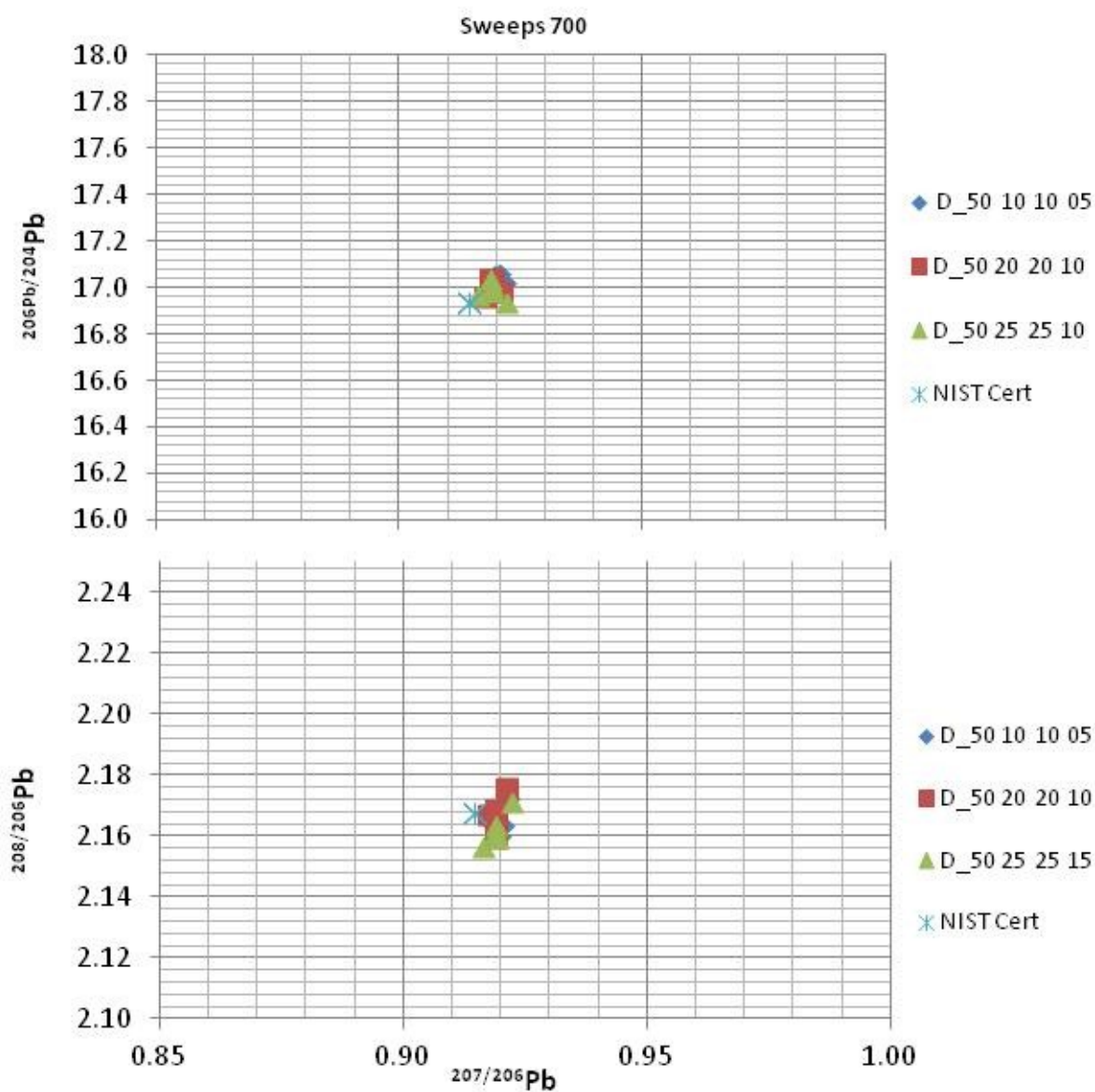
Para finalizar este estudo fez-se variar o *dwell time* para o *sweeps* a 700 (Anexo V, Figura A3), verificando-se que com o *dwell time* a 25 a variabilidade entre as réplicas é maior do que utilizando 50 para o isótopo 204, 20 para o 206 e 207 e 10 para o 204, no caso da dissolução com HNO₃ a 10%. Para a dissolução com HNO₃ a 20%, a variabilidade entre as réplicas, nos *dwell time* estudados, é menor do que para a dissolução com HNO₃ a 10%. Verifica-se ainda que, com a variação do *dwell time* há sobreposição de réplicas na dissolução do Pb metálico com diferentes percentagens de HNO₃.

Face aos resultados obtidos fez-se o estudo do padrão NIST 981 utilizando uma solução de HNO₃ a 10% para *sweeps* a 400 e 700 variando o *dwell time*, e aumentando o número de replicados de 3 para 5.

a)



a)



b)

Figura. 9 – Representação gráfica da razão isotópica do Pb 206/204 e 208/206 face ao 207/206, obtida por ICP-QMS, para o padrão NIST 981 em HNO₃ a 10% com a) Sweeps 400 e b) Sweeps 700 e variando dwell time.

Por observação dos gráficos verifica-se que para o dwell time 50 25 25 15, a variabilidade é maior do que para o 50 20 20 10 e 50 10 10 05, evidenciando o que já tinha sido observado para a dissolução do chumbo metálico.

Verificou-se também que um dos factores importantes para aumentar a precisão na determinação das razões isotópicas consiste na introdução de um factor de correcção (RCF – *Ratio Correction Factor*). Este corrige o efeito de discriminação de massas nas medições por ICP-QMS provocado pela acção do efeito de carga espacial. Ou seja, a discriminação de massas está correlacionada com a diferença de dispersão dos isótopos constituintes do feixe iónico devido à repulsão mútua dos iões, em que os isótopos mais leves são mais desviados, mantendo-se os isótopos mais pesados preferencialmente no feixe iónico (HEUMANN *et al.*, 1998), o que explica a redução da intensidade de sinal do isótopo de massa atómica 204 em relação ao 208. A melhor forma para corrigir a discriminação de massas é através da análise de uma solução padrão de referência de composição isotópica certificada, em condições idênticas às utilizadas para a amostra (MONNA *et al.*, 1998). O valor do RCF é calculado automaticamente através do *software* disponível e introduzido na tabela de calibração. Desta forma foram comparados os valores do desvio padrão relativo com e sem RCF para o padrão NIST 981 (certificado de análise no anexo I) obtido com a dissolução em HNO₃ a 10%.

| | <i>Sweeps</i> | Desvio padrão relativo (%) | | | Tempo análise para 5 réplicas |
|---------|---------------|----------------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------------|
| | | ^{206/204} Pb | ^{207/206} Pb | ^{208/206} Pb | |
| Com RFC | 400 | 0,26 | 0,29 | 0,23 | 4min 12s |
| | 700 | 0,26 | 0,13 | 0,20 | 7min 21s |
| Sem RFC | 400 | 0,52 | 0,96 | 1,26 | 4min 12s |
| | 700 | 0,86 | 1,31 | 1,36 | 7min 21s |

Tabela 5 – Comparação do desvio padrão relativo obtido nas medições da solução do padrão NIST 981 resultante da dissolução em HNO₃ a 10%, com o *sweeps* a 400 e 700 e mantendo o *dwell time* 50 para o isótopo 204, 10 para os isótopos 206 e 207 e 05 para o isótopo 208.

Por observação da tabela 5 evidencia-se uma diminuição dos valores do desvio padrão relativo aplicando o factor de correcção, a qual é mais acentuada para as razões isotópicas ^{207/206}Pb e ^{208/206}Pb. Verifica-se ainda que, para um *dwell time* de 50 10 10 05, respectivamente, para os isótopos 204 206 207 208 a diferença entre os *sweeps* não é muito notória a não ser no tempo de análise.

A distribuição gráfica dos valores de razões isotópicas medidas nas soluções resultantes da dissolução do padrão NIST 981 em HNO₃ a 10% e 20%, afecto do erro determinado com o desvio padrão relativo, está apresentada na figura:

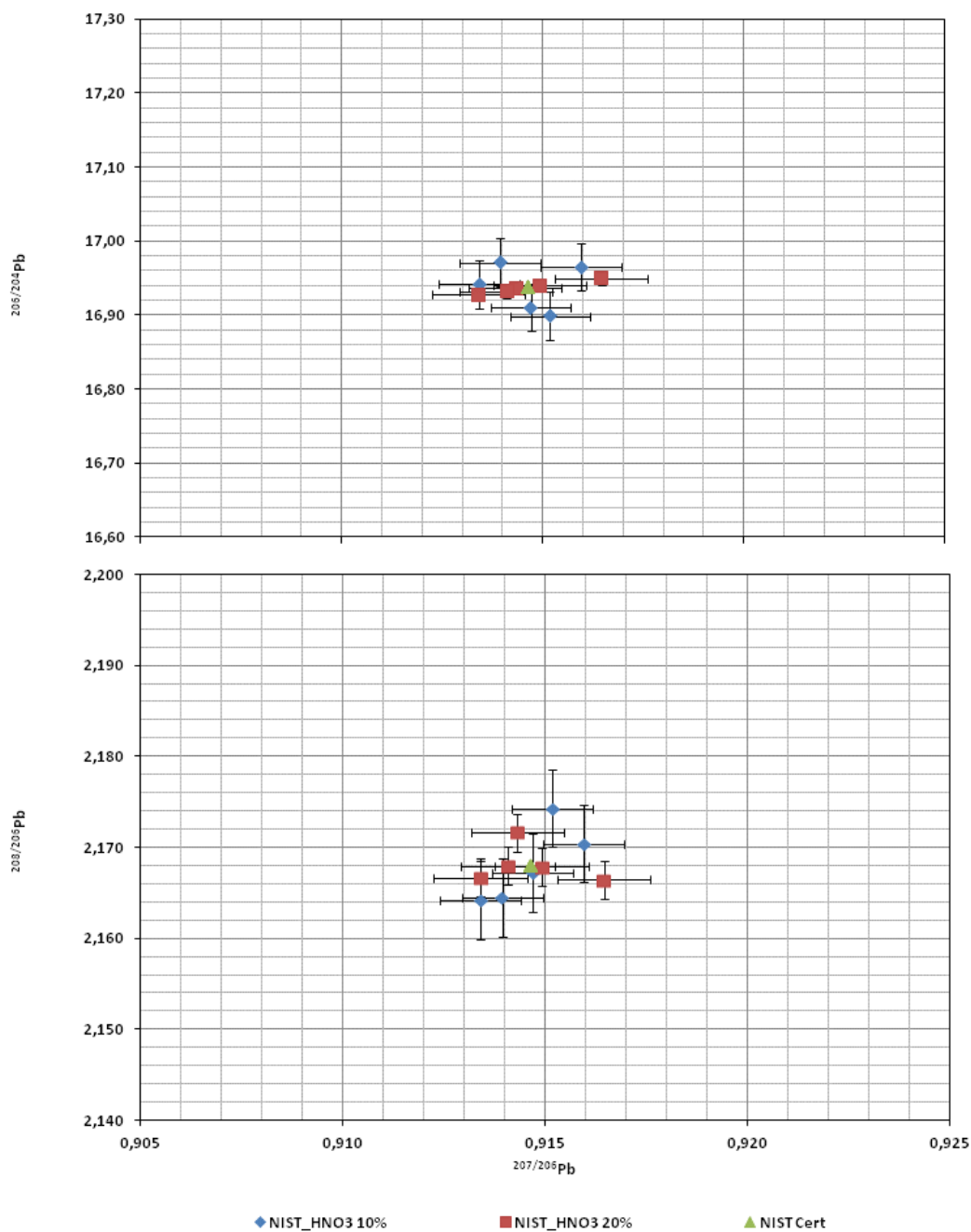
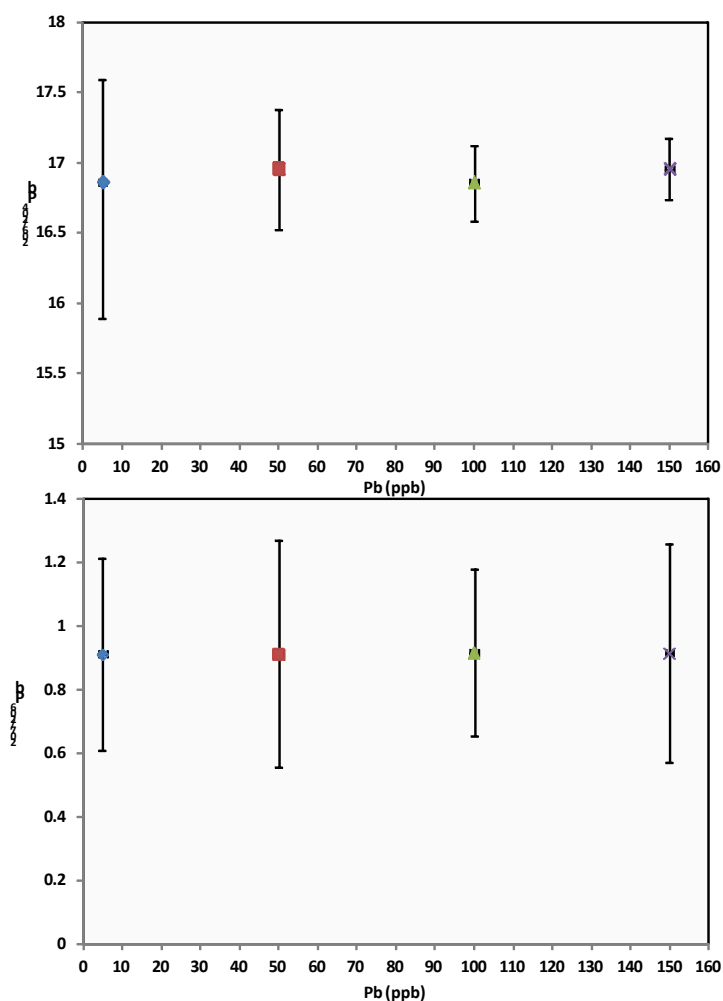


Figura. 10 – Representação gráfica da razão isotópica do Pb 206/204 e 208/206 face ao 207/206 para o padrão NIST 981 em HNO₃ a 10% e 20% com *Sweeps 700* e *Dwell Time 50 10 10 05*

Observa-se que os valores obtidos na solução do padrão NIST 981 obtida por dissolução em HNO₃ a 10%, coincidem de uma forma geral com os obtidos com a dissolução com HNO₃ a 20%. No entanto, os resultados obtidos para a solução em HNO₃ a 20% apresentam uma maior homogeneidade do que para a solução em HNO₃ 10%.

Para garantir uma menor variabilidade entre as réplicas na determinação das diferentes razões isotópicas do Pb estudou-se o desvio padrão relativo para concentrações de Pb a 5, 50, 100 e 150 ppb. O presente estudo foi realizado utilizando a solução do padrão NIST 981 dissolvida em HNO₃ a 20%, e com *sweeps* a 400 e *dwell time* de 50 20 20 10 s, para os isótopos 204 206 207 e 208, respectivamente. As concentrações escolhidas foram de acordo com as sugeridas por PODLAHA (2006).



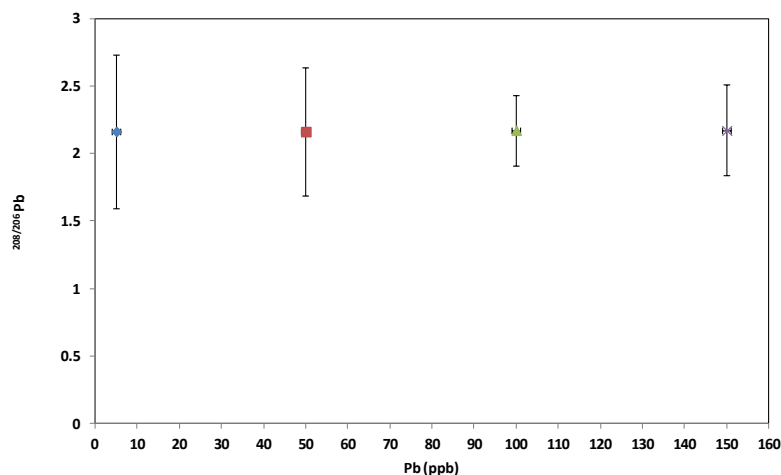


Figura 11 – Representação gráfica dos valores dos desvios padrão relativos para as razões isotópicas do Pb 206/204, 207/206 e 208/206 para o padrão NIST 981 em HNO₃ a 20% em função da concentração de Pb .

Na figura 11 verifica-se que a solução de Pb que apresenta valores de desvios padrão relativos mais uniformes é a que corresponde à concentração de 100 ppb. Ou seja, o valor de desvio padrão relativo para a razão isotópica 206/204 é de 0,27%, e para as razões isotópicas 207/206 e 208/206 é semelhante, com um valor de 0,26%.

Para os estudos seguintes, as soluções resultantes da dissolução em HNO₃ a 20% dos artefactos arqueológicos foram diluídas de modo a obter como concentração final de Pb cerca de 100 ppb

Numa fase posterior, antes de iniciar o estudo dos artefactos arqueológicos, e numa tentativa de se verificar a possibilidade de diferenciação isotópica, fez-se um estudo utilizando amostras com origens diversas de Pb. Assim estudaram-se amostras de carbonato de chumbo (PbCO₃) e de uma chapa de Pb metálico e os resultados obtidos após dissolução em HNO₃ a 10 e 20%, foram comparados com os anteriormente obtidos para o padrão certificado NIST 981. As razões isotópicas obtidas e os respectivos desvios padrão relativos estão apresentados na tabela 6:

| Amostra | HNO ₃ | ^{206/204} Pb | | ^{207/206} Pb | | ^{208/206} Pb | |
|-------------------|------------------|-----------------------|-------------------|-----------------------|-------------------|-----------------------|-------------------|
| | | <i>Avrg</i> | <i>RSD</i> (%) | <i>Avrg</i> | <i>RSD</i> (%) | <i>Avrg</i> | <i>RSD</i> (%) |
| NIST 981 | 10% | 16,94 | 0,19 | 0,91 | 0,11 | 2,17 | 0,20 |
| | 20% | 16,94 | 0,05 | 0,91 | 0,13 | 2,17 | 0,10 |
| Pb metálico | 10% | 18,13 | 0,33 | 0,86 | 0,15 | 2,10 | 0,20 |
| | 20% | 18,17 | 0,24 | 0,86 | 0,13 | 2,10 | 0,16 |
| PbCO ₃ | 10% | 18,46 | 0,17 | 0,85 | 0,18 | 2,09 | 0,27 |
| | 20% | 18,48 | 0,086 | 0,85 | 0,06 | 2,09 | 0,23 |

Tabela 6 – Valores médios (*Avrg*) das razões isotópicas ^{206/204}Pb, ^{207/206}Pb e ^{208/206}Pb obtidas para amostras de Pb metálico e PbCO₃ e respectivos desvios padrão relativos (*RSD*), bem como os valores obtidos para o padrão NIST 981 analisado como amostra, com *sweeps* 700 e *dwell time* 50 10 10 05.

O padrão NIST 981 foi analisado inicialmente como padrão para calcular o factor de correcção e depois como amostra. Os valores das razões isotópicas certificadas são de $^{206/204}\text{Pb} = 16,9371$; $^{207/206}\text{Pb} = 0,91464$ e $^{208/206}\text{Pb} = 2,1681$ verificando-se que se conseguem estabelecer assinaturas isotópicas distintas para cada uma das diferentes amostras de Pb. Entre o Pb metálico e o PbCO₃ a razão isotópica $^{206/204}\text{Pb}$ diferencia-se na 1ª casa decimal, enquanto que para $^{207/206}\text{Pb}$ e $^{208/206}\text{Pb}$ a diferença está na 2ª casa decimal. Face aos desvios padrão relativos obtidos para ambas as amostras, verifica-se ainda que a dissolução ácida mais indicada é a de HNO₃ a 20%.

Na figura 12 apresentam-se os resultados obtidos:

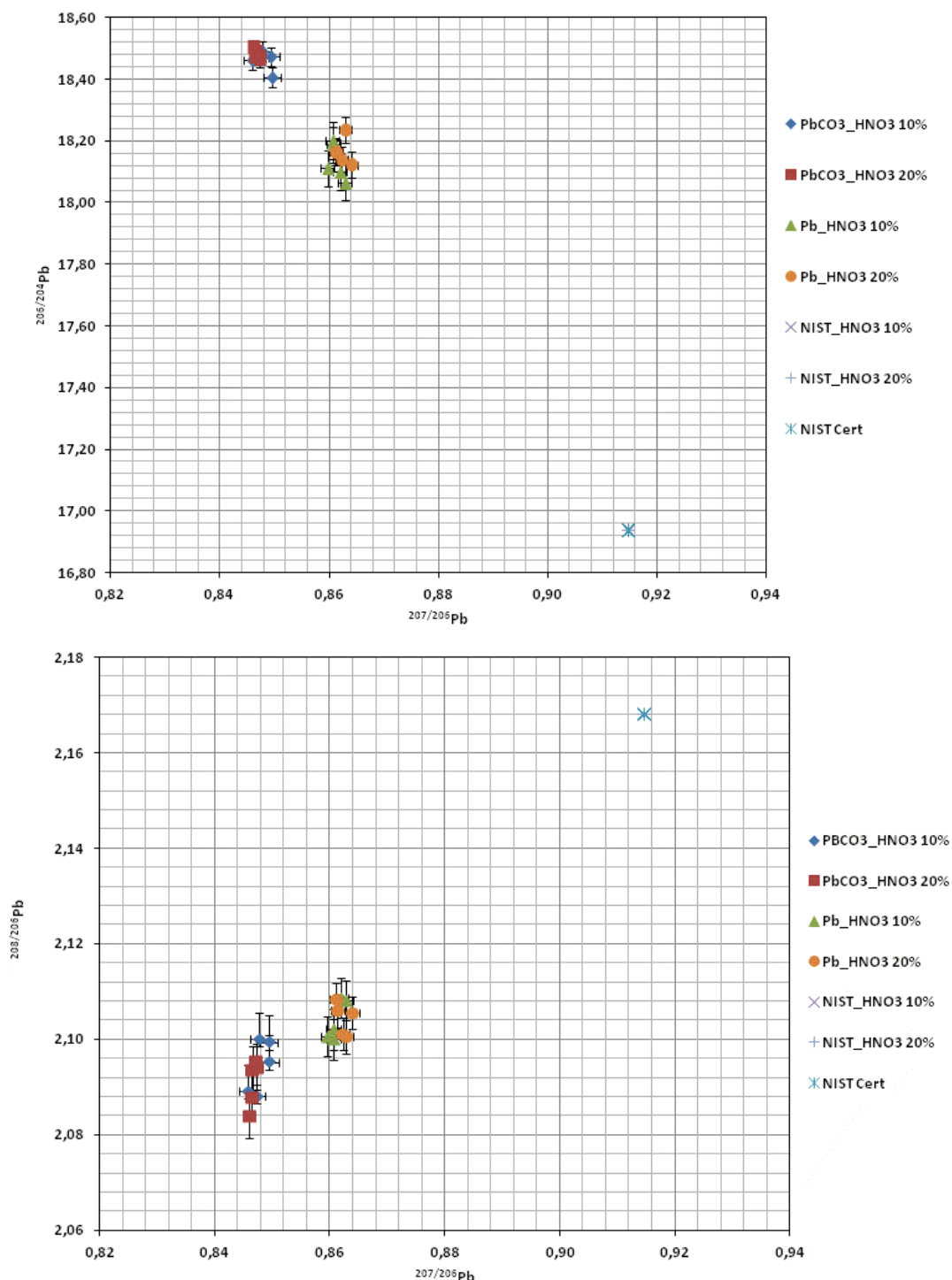


Figura. 12 – Representação gráfica da razão isotópica do Pb 206/204 e 208/206 face ao 207/206, obtida por ICP-QMS, para amostras de PbCO_3 , Pb metálico e padrão NIST 981 em HNO_3 a 10% e 20% com *sweeps* 700 e *dwell time* 50 10 10 05.

Através da representação (Figura 12) é possível distinguir 3 grupos de razões isotópicas bem diferenciadas referentes a cada uma das amostras: padrão NIST 981 (valor experimental e certificado); amostra de PbCO_3 e amostra de Pb metálico, independentemente da percentagem de ácido utilizado na dissolução das amostras.

Para o estudo da optimização nas medições no ICP-QMS e de modo a obter uma menor variabilidade entre as várias réplicas, realizaram 3 sequências com o padrão NIST 981 intercalado com as amostras de Pb metálico e PbCO_3 . A sequência 1 consiste na medição de branco – padrão – amostra – amostra – amostra – amostra – padrão; a sequência 2 na medição de branco – padrão – amostra – amostra – padrão; e a sequência 3 de branco – padrão – amostra – padrão. Os resultados obtidos estão apresentados na tabela 7.

| Sequência | Desvio padrão relativo (%) | | |
|---------------|----------------------------|--------------------------|--------------------------|
| | $^{206}/^{204}\text{Pb}$ | $^{207}/^{206}\text{Pb}$ | $^{208}/^{206}\text{Pb}$ |
| NIST 981 seq1 | 0,23 | 0,34 | 0,43 |
| NIST 981 seq2 | 0,055 | 0,039 | 0,20 |
| NIST 981 seq3 | 0,27 | 0,35 | 0,27 |

Tabela 7 – Valor médio dos desvios padrão relativos calculados para as razões isotópicas $^{206}/^{204}$, $^{207}/^{206}$ e $^{208}/^{206}$ das sequências 1, 2 e 3 com o padrão NIST 981 intercalado com as amostras de Pb metálico e PbCO_3 .

De entre os valores os valores médios dos desvios padrão relativos obtidos para as 3 sequências estudadas destacam-se os da sequência 2 para as razões isotópicas $^{206}/^{204}\text{Pb}$ e $^{207}/^{206}\text{Pb}$, o que se pode concluir que a sequência do procedimento de medição deve conter um padrão intercalado entre cada 2 a 4 amostras para se obterem valores de desvios padrão relativos mais baixos, conjugando com a rentabilização do padrão, consumíveis e tempo de análise.

Assim, tendo em conta os resultados obtidos, referentes às condições de medida reagentes e tempo de análise, os estudos seguintes foram realizados em HNO_3 a 20% com *sweeps* a 400 e *dwell time* de 50 20 20 10 s, para os isótopos 204 206 207 e 208, respectivamente.

4.2. Amostras de artefactos arqueológicos de *glandes plumbeae*

A sequência de análise para a determinação das razões isotópicas do Pb nos artefactos arqueológicos de chumbo foi estabelecida do seguinte modo: análise de um branco, padrão e de 3 amostras, seguidas da repetição da análise do padrão NIST 981, e novamente de 3 amostras, de forma a actualizar o valor do factor de correcção (RCF). Assim os valores médios das razões isotópicas obtidas para os projecteis para funda de chumbo encontram-se na tabela 8, bem como os respectivos valores de desvio padrão relativo.

| | $^{206/204}\text{Pb}$ | | $^{207/206}\text{Pb}$ | | $^{208/206}\text{Pb}$ | |
|-----------|-----------------------|-------------------|-----------------------|-------------------|-----------------------|-------------------|
| | <i>Avrg</i> | <i>RSD</i> (%) | <i>Avrg</i> | <i>RSD</i> (%) | <i>Avrg</i> | <i>RSD</i> (%) |
| A.C. 0316 | 18,1253 | 0,31 | 0,8566 | 0,30 | 2,0974 | 0,49 |
| A.C. 0317 | 18,4169 | 0,19 | 0,8486 | 0,29 | 2,1029 | 0,22 |
| A.C. 0318 | 18,3648 | 0,24 | 0,8490 | 0,35 | 2,0897 | 0,44 |
| A.C. 0319 | 18,4156 | 0,28 | 0,8463 | 0,33 | 2,0813 | 0,20 |
| A.C. 0320 | 18,2198 | 0,32 | 0,8582 | 0,28 | 2,1017 | 0,17 |
| A.C. 0321 | 18,4813 | 0,36 | 0,8474 | 0,18 | 2,0881 | 0,28 |
| A.C. 0322 | 18,1025 | 0,21 | 0,8581 | 0,28 | 2,1017 | 0,17 |
| A.C. 0323 | 18,4072 | 0,20 | 0,8478 | 0,29 | 2,0965 | 0,43 |
| A.C. 0324 | 18,3508 | 0,13 | 0,8459 | 0,19 | 2,0792 | 0,29 |
| A.C. 0325 | 18,5476 | 0,27 | 0,8455 | 0,19 | 2,0894 | 0,58 |
| A.C. 0326 | 18,4365 | 0,22 | 0,8491 | 0,24 | 2,0910 | 0,40 |
| A.C. 0327 | 18,3195 | 0,20 | 0,8534 | 0,30 | 2,0887 | 0,50 |
| A.C. 0328 | 18,2003 | 0,44 | 0,8561 | 0,09 | 2,0969 | 0,46 |
| A.C. 0329 | 18,4464 | 0,52 | 0,8475 | 0,39 | 2,0984 | 0,31 |
| A.C. 0330 | 18,2825 | 0,23 | 0,8519 | 0,38 | 2,0965 | 0,65 |
| A.C. 0331 | 18,2074 | 0,54 | 0,8558 | 0,17 | 2,0987 | 0,22 |
| A.C. 0332 | 18,1847 | 0,72 | 0,8579 | 0,26 | 2,0930 | 0,35 |
| A.C. 0333 | 18,3505 | 0,60 | 0,8504 | 0,41 | 2,0958 | 0,47 |
| A.C. 0334 | 18,1784 | 0,33 | 0,8542 | 0,43 | 2,1012 | 0,57 |
| A.C. 0335 | 18,3521 | 0,65 | 0,8488 | 0,12 | 2,1077 | 0,66 |
| A.C. 0336 | 18,3420 | 0,51 | 0,8475 | 0,18 | 2,0933 | 0,38 |
| A.C. 0337 | 18,4830 | 0,32 | 0,8452 | 0,25 | 2,0903 | 0,37 |
| A.C. 0338 | 18,4356 | 0,20 | 0,846 | 0,36 | 2,0920 | 0,28 |
| A.C. 0339 | 18,4956 | 0,13 | 0,8467 | 0,31 | 2,0849 | 0,43 |

Tabela 8 – Razões isotópicas $^{206/204}$, $^{207/206}$ e $^{208/206}$ e RSD's obtidos nos artefactos arqueológicos de projecteis para funda de chumbo do Alto dos Cacos

Para a razão isotópica $^{206/204}\text{Pb}$ verifica-se uma variação acentuada na 1ª casa decimal para as 24 amostras, variando entre 18,1025 e 18,5476. No entanto, para a $^{207/206}\text{Pb}$, os valores variam entre 0,8452 e 0,8582, enquanto que para a $^{208/206}\text{Pb}$ os valores variam entre 2,0792 e 2,1077. Os valores dos desvios padrão relativos

calculados encontram-se dentro do intervalo esperado, 0,1% e 2% (PODLAHA, 2006). De modo a tentar estabelecer possíveis grupos diferenciados, os valores das razões isotópicas obtidos para os projectos estão representados na figura 13 com as respectivas formas/tipologias (FERREIRA & SEQUEIRA, 2011), de acordo com a nomenclatura utilizada por Guerra (1987), num estudo sobre projecteis para funda encontrados na Lomba do Canho.

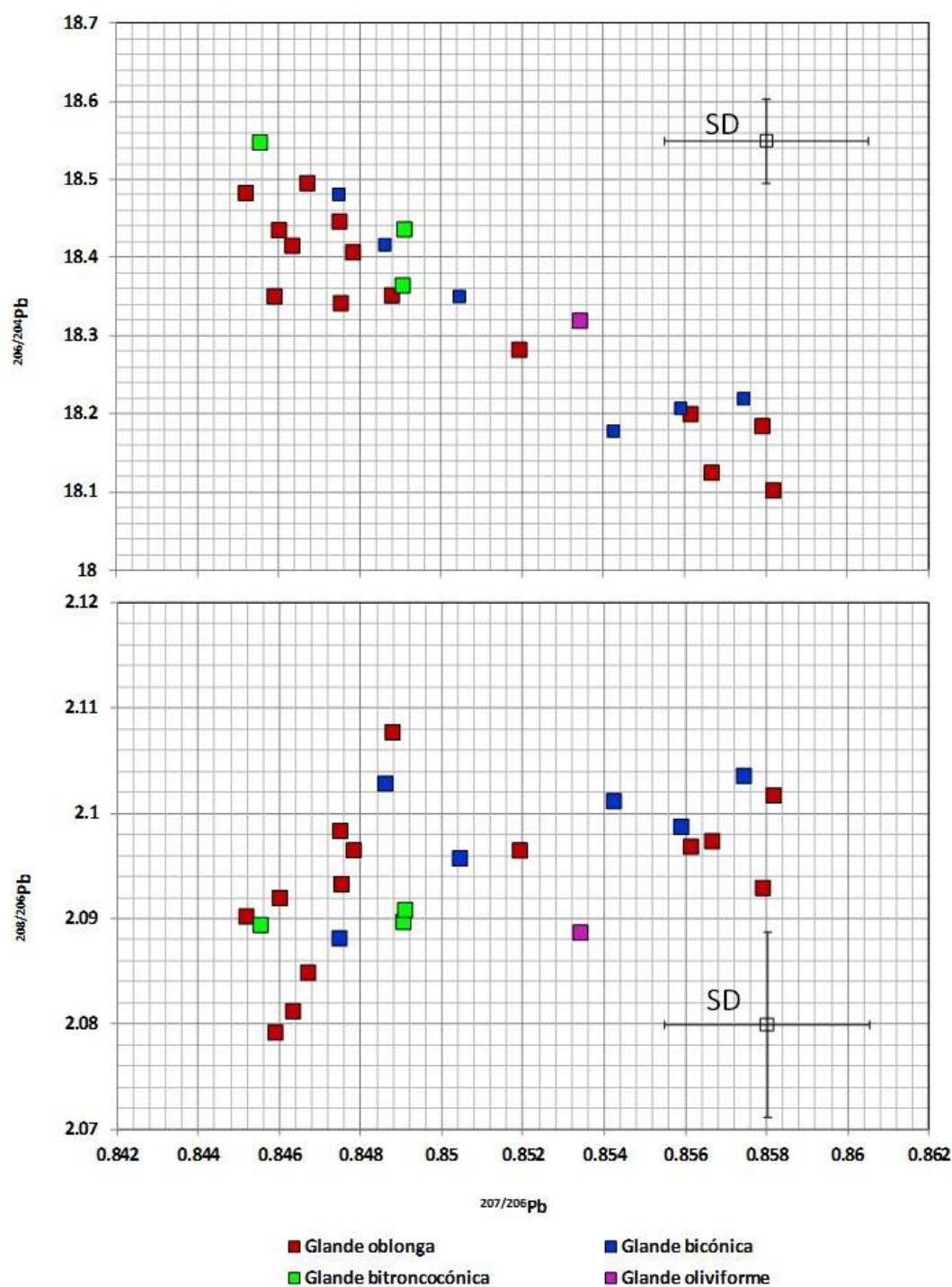


Figura 13 – Representação gráfica das razões isotópicas do Pb para os projecteis para funda de chumbo (*glandes plumbeae*). Glandes oblongas: A.C. 0316; A.C. 0319; A.C. 0322 – 024; A.C. 0328 – 0330; A.C. 0332 e A.C. 0335 – 0339, glandes bicónicas: A.C. 0317; A.C. 0320; A.C. 0321; A.C. 0331; A.C. 333 e A.C. 334, glandes bitroncocónico: A.C. 0318; A.C. 0325; A.C. 0326, e glande oliviforme: A.C. 0327 (FERREIRA & SEQUEIRA, 2011).

Verifica-se que, para este conjunto de amostras existe uma grande dispersão de valores, nomeadamente para as glandes oblongas e bicónicas estando os valores obtidos para as glandes bitroncocónicas menos dispersos (embora o número de exemplares seja menor). Com base no desvio padrão das 24 amostras analisadas, representado com as respectivas barras de erro ($\pm 0,054$ para $^{206/204}\text{Pb}$; $\pm 0,0025$ para $^{207/206}\text{Pb}$; e $\pm 0,0088$ para $^{208/206}\text{Pb}$), verifica-se que não se evidencia nenhuma associação entre grupos de amostras com assinaturas isotópicas distintas e tipologias. No entanto, dados os valores elevados de desvio padrão é possível que o minério utilizado tenha a mesma origem.

Por outro lado verificou-se que, apesar de algumas amostras terem sido submetidas a diferentes processos de fabrico, como por exemplo as amostras A.C. 0329 (glande oblonga) e A.C. 0317, A.C. 0320, A.C. 0331, A.C. 0333 e A.C. 0334 (glandes bicónicas) que não foram submetidas a um processo de moldagem mas sim de placa batida (GUERRA, 1987), não apresentam diferenças isotópicas comparativamente ao conjunto de glandes obtido por moldagem.

Inicialmente, foi feita uma análise elementar semi-quantitativa por espectrometria de fluorescência de raios X, dispersiva de energias (EDXRF), através da qual se verificou que para além do Pb presente em quantidades superiores a 95%, os artefactos continham também outros elementos, nomeadamente Fe, Cu, Cd e Sn. Na maioria das amostras detectou-se ainda o Sb, e em menor número Zn, Ag, e Ba (VALÉRIO, comunicação pessoal).

4.3. Estudo comparativo entre projecteis para funda de chumbo e minérios de Espanha e Mediterrâneo

Para se conseguir obter uma interpretação adequada da assinatura isotópica do Pb nos artefactos arqueológicos, é importante conhecer a composição isotópica dos minérios utilizados no fabrico desses artefactos. Para isso, é fundamental poder dispor de uma base de dados de modo a poder estabelecer eventuais relações entre os

minérios e os artefactos arqueológicos. Para a Península Ibérica, os dados da composição isotópica do Pb para os minérios são maioritariamente provenientes de dados geológicos relativos à origem do minério, o que conduziu ao estabelecimento das principais regiões de formação metalífera de Espanha e Portugal (SANTOS ZALDUEGUI *et al.*, 2004). Assim, neste trabalho tentou-se fazer um estudo comparativo entre as amostras de chumbo analisadas, projecteis para funda de chumbo, e eventuais depósitos minerais, a partir dos quais teria sido extraído o minério para o processo metalúrgico. Numa primeira fase procedeu-se a um levantamento dos dados publicados na literatura e elaborou-se uma base com os dados disponíveis para as razões isotópicas do Pb em artefactos arqueológicos e minérios provenientes de diversas regiões de Espanha e Mediterrâneo. Relativamente a Portugal há ainda muito poucos dados disponíveis. O estudo geológico mais detalhado foi sobre os massivos depósitos de sulfuretos polimetálicos pertencentes à Faixa Piritosa Ibérica, que para além de abranger regiões de Espanha, inclui também as minas de Neves-Corvo, Aljustrel, Lousal e São Domingos (MARCOUX, 1998).

GUERRA (1987) refere que, com base no testemunho de muitos escritores gregos, os projecteis de chumbo para funda já eram utilizados na Grécia e no Oriente, em obras de arte através de representações de fundibulários. Sabe-se que os etruscos lhes deram muito uso o que permitiu elaborar algumas considerações acerca da multiplicidade de formas e funções. Segundo Henry (*in* GUERRA, 1987), a distinção entre os projecteis de origem etrusca e romana baseia-se nas dimensões, considerando que os exemplares mais antigos de Itália, provavelmente de origem grega, se caracterizavam, em geral, pelas suas reduzidas dimensões. Na Península Ibérica não se coloca em causa a sua origem romana, mas surge a hipótese de alguns exemplares serem de produção local devido às inscrições que alguns apresentavam.

Os resultados obtidos na análise isotópica das 24 amostras de projecteis de chumbo foram comparados com os dos depósitos mineralógicos da Península Ibérica publicados por: STOS-GALE *et al.* (1995) que caracteriza o sudoeste, nomeadamente Andalusia e Murcia (Cartagena); ORTIZ (2003) que referencia também parte do sudoeste, em particular Linares-Carolina e as serras Gador e *Alhambilla*; SANTOS ZALDUEGUI *et al.* (2004) que publica mais dados sobre as minas de Linares-Carolina,

Los Pedroches – área de Alcu \tilde{d} ia; CANALS & CARDELLACH (1997) sobre a Costa da Catalunha, e por fim a Bacia da Cantábrica-Pais Basco publicado por VELASCO *et al.* (1996) (Figura 14).

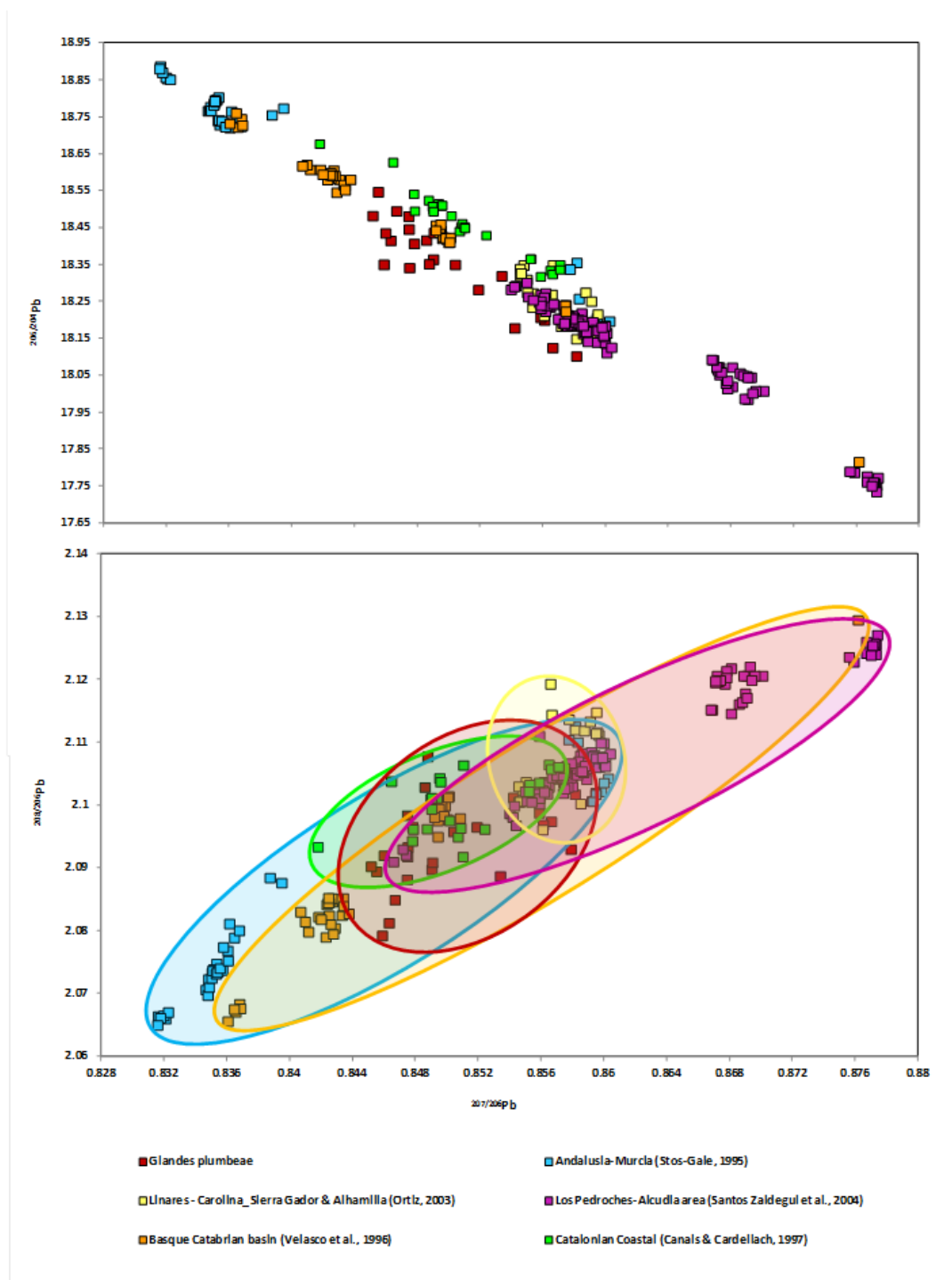


Figura 14 – Comparação das razões isotópicas do Pb do conjunto de amostras de projecteis para funda de chumbo com os minérios de chumbo existentes em diversas regiões de Espanha.

Na figura anterior apesar de se observar uma dispersão dos dados isotópicos obtidos para o conjunto de projecteis de chumbo, este forma um único *cluster*, que se sobrepõe a alguns minérios de chumbo. O facto de não se conseguir um traçado linear, entre os artefactos de chumbo e os minérios, sugere a não fundição de metais de diferentes regiões (RENZI *et al.*, 2009). Foram feitas elipses para cada um dos grupos por aproximação, mas não aplicando o teste de *Euclid* sugerido por STOS-GALE & GALE (2009). O 2º diagrama, e através da sobreposição das elipses, compostas pelos *cluster* que representam os minérios de galena e/ou à base de chumbo metálico das diferentes regiões de Espanha parece sugerir diversas origens do metal utilizado, provenientes de Espanha, para o fabrico dos projecteis de chumbo encontrados no Alto dos Cacos. O conjunto de amostras estudado sobrepõe-se quase na totalidade aos minérios de Andalusia-Murcia e País Basco-Catábria, à excepção de 2 amostras, e parcialmente aos minérios de Linares-Carolina, Serras Gador e *Alhamilla, Los Pedroches* – área de Alcudia e Costa da Catalunha. Estas diferenças também podem estar associadas às medições obtidas por diferentes espectrómetros de massa e, conseqüentemente diferentes erros associados.

Considerou-se também interessante fazer um estudo comparativo com algumas zonas do Mediterrâneo (Figura 15), nomeadamente Sardenha (Itália) que desempenhou um papel importante nas rotas comerciais na área do Mediterrâneo central (RENZI *et al.*, 2009), cujos depósitos mais importantes são de Pb-Zn e os minérios de galenas são na sua maioria argentíferos, tal como acontece na Toscana (*in* ORTIZ, 2003). Para comparação recorreu-se aos dados isotópicos referentes aos minérios da Sardenha e Toscana publicados por STOS-GALE *et al.* (1995), às diversas regiões da Grécia, como as minas de *La Laurion* e os depósitos minerais de *Aegean*, publicados por STOS-GALE *et al.* (1996), Sul de França por TRINCHERINI *et al.* (2001) e BARON *et al.* (2006), e Tunísia por SKAGGS *et al.* (2012).

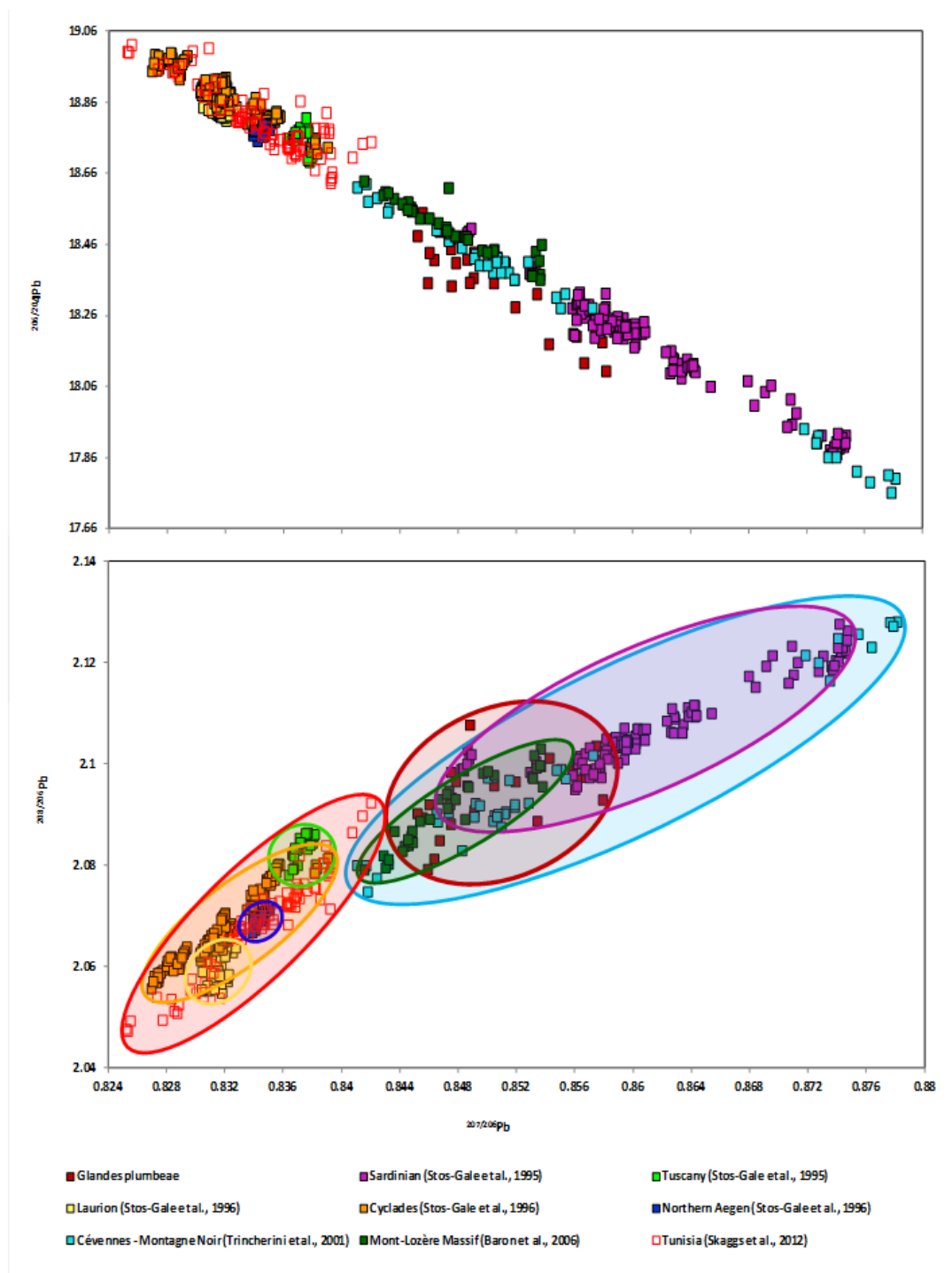
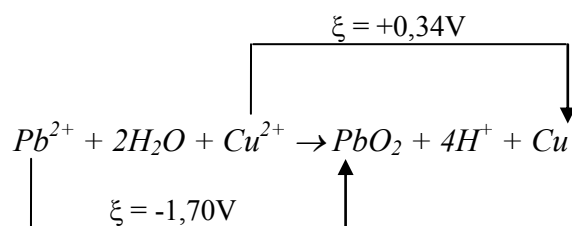


Figura 15 – Comparação das razões isotópicas do Pb do conjunto de amostras de projecteis para funda de chumbo com os minérios de chumbo existentes em algumas regiões do Mediterrâneo.

De forma semelhante à realizada para o estudo comparativo com os minérios de diversas regiões de Espanha, fez-se também uma comparação entre os minérios de chumbo de algumas regiões do Mediterrâneo. Por observação dos diagramas anteriores verifica-se um alinhamento dos dados isotópicos dos minérios, sendo estes em maior número, comparativamente às amostras analisadas que foram apenas 24, e apresentam alguma dispersão. É possível distinguir os diversos *clusters* formados pelos minérios existentes na Grécia (*Laurion, Cyclades e Northern Aegen*), Toscana e Tunísia do conjunto de amostras de projecteis de chumbo, encontrando-se bem definidas e diferenciadas as elipses correspondentes. O mesmo não se verifica para os minérios do sul de França (*Cévennes e Mont-Lozère Massif*) e, parcialmente, os da Sardenha havendo uma forte sobreposição das elipses. No entanto, há como excepção uma das amostras das glandes que se encontra fora de qualquer uma das elipses representadas para o Mediterrâneo, infantizando a hipótese do minério de origem possivelmente se localizar numa região da Península Ibérica.

4.4. Optimização da preparação de amostras em ligas de Bronze

Procedeu-se ao estudo de um material certificado de referência Bronze BCS 183 (*British Chemical Standards*), liga metálica composta maioritariamente por 84,5% de Cu, 6,69% de Sn, contendo entre outros elementos 3,40% de Pb e impurezas, como fósforo, ferro e enxofre, para qual foi necessário desenvolver uma metodologia para a separação do Pb da matriz maioritariamente de Cu. O processo desenvolvido consiste na electrodeposição anódica do Pb, e os tempos de reacção estudados foram de 120, 60, 45 e 30 min. No final de cada reacção observou-se um escurecimento do eléctrodo, indicativa da reacção de oxidação do Pb e evidenciando a sua separação da solução de dissolução. Em termos reaccionais verifica-se o seguinte:



Pelas diferenças de potencial utilizadas na reacção, o Cu terá uma tendência para se reduzir no cátodo, enquanto que o Pb^{2+} irá ser oxidado no ânodo a PbO_2 , permitindo assim a separação do Pb da matriz bronze para posterior análise por ICP-QMS. Dependendo da quantidade de Pb presente numa liga de bronze, a coloração do produto PbO_2 no eléctrodo, variou entre dourado a preto (Figura 16). Quanto ao Sn, sempre presente em bronzes em quantidades significativas, este também não vai interferir devido ao seu potencial de redução padrão ser muito diferente, $\xi = -0,14V$, e eventualmente poder ocorrer depósito de sais de Sn^{2+} sob a forma de precipitado.

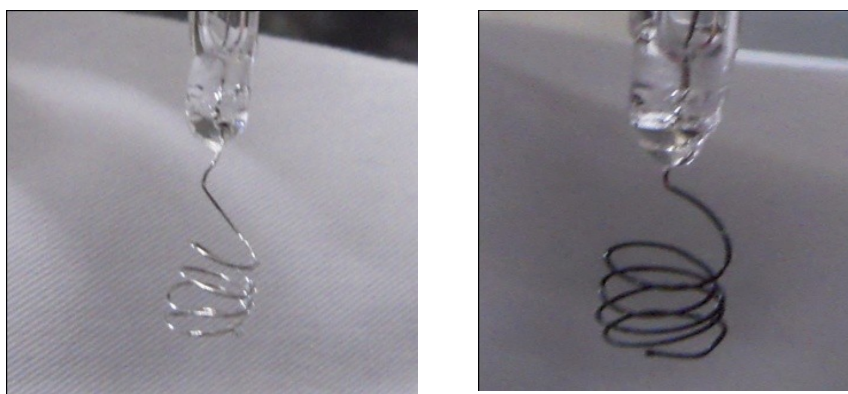


Figura 16 – Ânodo de Pt antes e após a electrodeposição anódica do Pb com o padrão BCS 183.

Face aos tempos de electrodeposição estudados, e analisando o Pb por ICP-QMS depositado no ânodo após o ataque electrolítico e diluído 1:100, apresenta-se na seguinte tabela 9 as contagens para cada uma das soluções obtidas:

| | | Intensidade (cps) |
|------------------|--------|----------------------|
| PbO ₂ | 120min | 2 925 782 |
| | 60min | 3 226 238 |
| | 45min | 2 751 543 |
| | 30min | 1 984 983 |

Tabela 9 – Comparação dos valores de intensidade (contagens por segundo) obtidas para o Pb removido (BCS 183) através de electrólise para os diferentes tempos de electrodeposição anódica.

Verifica-se assim, que a recuperação de Pb, presente no padrão BCS 183, vai aumentando à medida que se aumenta o tempo de reacção de electrodeposição atingido um valor máximo aos 60min.

Relativamente à variação das razões isotópicas $^{206/204}\text{Pb}$, $^{207/206}\text{Pb}$ e $^{208/206}\text{Pb}$ e à variabilidade entre as réplicas, os resultados estão apresentados na tabela 10:

| | | $^{206/204}\text{Pb}$ | | $^{207/206}\text{Pb}$ | | $^{208/206}\text{Pb}$ | |
|------------------|--------------------|-----------------------|-------------------|-----------------------|-------------------|-----------------------|-------------------|
| | | <i>Avrg</i> | <i>RSD</i> (%) | <i>Avrg</i> | <i>RSD</i> (%) | <i>Avrg</i> | <i>RSD</i> (%) |
| PbO ₂ | Solução dissolução | 17,58 | 0,48 | 0,89 | 0,25 | 2,15 | 0,21 |
| | 120min | 17,42 | 0,14 | 0,89 | 0,16 | 2,12 | 0,12 |
| | 60min | 17,47 | 0,15 | 0,89 | 0,26 | 2,13 | 0,16 |
| | 45min | 17,41 | 0,27 | 0,89 | 0,13 | 2,14 | 0,37 |
| | 30min | 17,47 | 0,21 | 0,89 | 0,18 | 2,14 | 0,22 |

Tabela 10 – Comparação dos valores médios das razões isotópicas 206/204, 207/206 e 208/206 e dos desvios padrão relativos obtidos nos diferentes tempos de electrodeposição anódica do Pb no padrão Bronze BCS 183.

Os resultados mostram que a diferença mais significativa, verifica-se para a razão isotópica $^{206/204}\text{Pb}$ em que, quer os valores obtidos de razões isotópicas quer os valores de desvios padrão relativos calculados são bastante diferenciados entre as

soluções de dissolução e o PbO_2 obtido por electrólise. Esta diferença pode dever-se ao facto de o isótopo de Pb 204 existir em menor abundância na natureza, 1,4255%, apresentando maiores desvios quando analisado numa matriz complexa, como as ligas de bronze. Verifica-se que os valores dos desvios padrão relativos são mais baixos, com uma maior homogeneidade entre os replicados para as razões isotópicas determinadas no Pb separado por electrodeposição. Por outro lado, sendo o Cu o maior interferente, este é reduzido no cátodo onde se deposita, o que pode significar que o Pb presente em solução está mais livre para ser detectado devido à ausência total ou parcial do Cu. Observa-se que os melhores valores de desvios padrão relativos para as 3 razões isotópicas do Pb foram obtidas após 120 min de electrólise.

No sentido de otimizar a preparação de ligas de bronze e para uma maior rentabilização do processo laboratorial optou-se por um tempo de electrodeposição das amostras, com percentagens de Pb entre 1 e 6 %, de 60 min.

4.5. Amostras de artefactos arqueológicos de ligas de bronze

Após o desenvolvimento da metodologia para a electrodeposição anódica do Pb com o padrão BCS 183, procedeu-se à análise isotópica do Pb nas 6 amostras de ligas de bronze provenientes da Fraga dos Corvos. No final de cada reacção electrolítica observava-se, a formação no ânodo, de um precipitado de PbO_2 de coloração dourada tornando-se mais escuro à medida que as amostras apresentavam teores de Pb mais elevados. Os resultados obtidos estão apresentados na seguinte tabela 11.

| | | $^{206/204}\text{Pb}$ | | $^{207/206}\text{Pb}$ | | $^{208/206}\text{Pb}$ | |
|------------------|---------|-----------------------|-------------------|-----------------------|-------------------|-----------------------|-------------------|
| | | <i>Avg</i> | <i>RSD</i> (%) | <i>Avg</i> | <i>RSD</i> (%) | <i>Avg</i> | <i>RSD</i> (%) |
| PbO ₂ | FC-1517 | 18,3738 | 0,20 | 0,8535 | 0,14 | 2,0985 | 0,21 |
| | FC-206 | 18,3303 | 0,19 | 0,8534 | 0,18 | 2,088 | 0,37 |
| | FC-3091 | 18,7674 | 0,11 | 0,8374 | 0,09 | 2,0485 | 0,21 |
| | FC-95 | 18,2769 | 0,12 | 0,8516 | 0,13 | 2,075 | 0,23 |
| | FC-2253 | 18,3685 | 0,26 | 0,8482 | 0,11 | 2,0893 | 0,17 |
| | FC-474 | 18,2675 | 0,26 | 0,8542 | 0,22 | 2,0907 | 0,20 |

Tabela 11 – Valores médios das razões isotópicas $^{206/204}\text{Pb}$, $^{207/206}\text{Pb}$ e $^{208/206}\text{Pb}$ e dos desvios padrão relativos obtidos nos artefactos e vestígios de produção metalúrgica de ligas de bronze da Fraga dos Corvos

Por observação da tabela anterior, verifica-se para todas as amostras que a razão isotópica $^{206/204}\text{Pb}$ apresenta uma variação na 1ª casa decimal, com os desvios padrão relativos calculados para as 5 réplicas próximo de 0,19%. Para as razões isotópicas $^{207/206}\text{Pb}$ e $^{208/206}\text{Pb}$ a diferença reside na 2ª casa decimal com valores médios de RSD's 0,14% e 0,23%, respectivamente. Através da razão isotópica $^{206/204}\text{Pb}$ é possível verificar que a amostra FC-3091 apresenta um valor mais elevado (18,7674) e a amostra FC-474 um valor mais baixo (18,2675). Tal facto pode sugerir que estes artefactos arqueológicos podem ter sido fabricados a partir de minérios com idades geológicas diferentes, sendo o mais antigo o da amostra FC-3091. Ou seja, como referido no Capítulo 1, o isótopo 204 não é produto de decaimento radioactivo mantendo-se estável e de abundância constante ao longo do tempo, e sendo o decaimento radioactivo um processo irreversível, as razões isotópicas ($^{206/204}\text{Pb}$, $^{207/204}\text{Pb}$ e $^{208/204}\text{Pb}$) da crosta terrestre aumentam ao longo do tempo (VILLA, 2009). Os restantes artefactos arqueológicos, constituídos pelas amostras FC-1517, FC-206, FC-95, bem como o vestígio de produção metalúrgica FC-2253, têm valores da razão isotópica $^{206/204}\text{Pb}$ mais baixos, tal como a amostra FC-474, sugerindo a sua associação a minérios mais recentes. Assim, com os resultados obtidos foi possível distinguir 2 grupos com assinatura isotópica bem distinta (Figura 17).

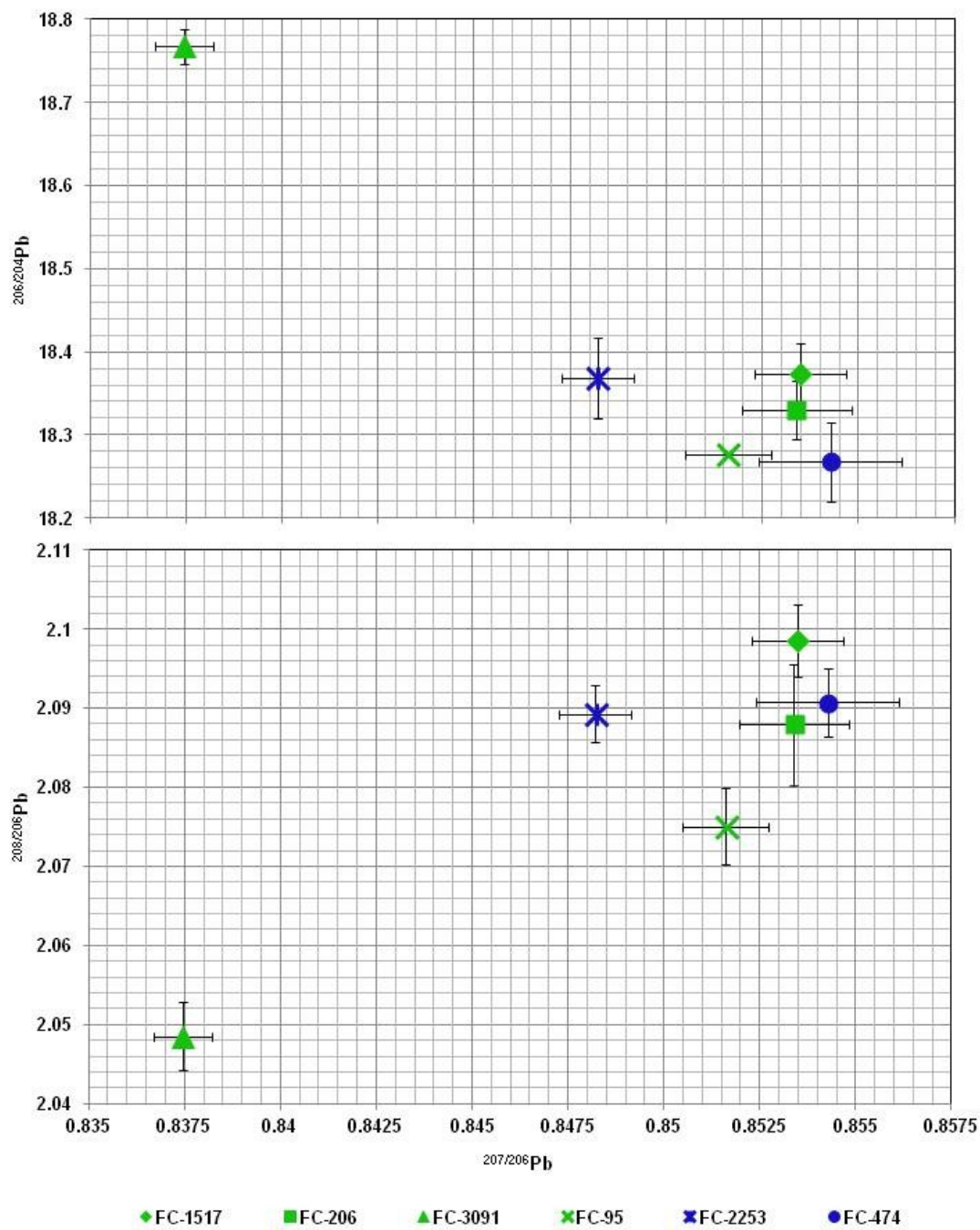


Figura 17 – Representação gráfica dos artefactos (verde) e dos vestígios de produção metalúrgica (azul) de ligas de bronze da Fraga dos Corvos.

O grupo I é composto pelos artefactos FC-1517, FC-206, FC-95 e pelos vestígios de produção metalúrgica FC-2253 e FC-474, cujas razões isotópicas variam entre os seguintes valores:

- $^{206/204}\text{Pb}$ entre 18,2676 e 18,3738;

- $^{207/206}\text{Pb}$ entre 0,8482 e 0,8534;

- $^{208/206}\text{Pb}$ entre 2,075 e 2,0985.

O grupo II, apenas composto pelo FC-3091, terminal de torques, diferencia-se do Grupo I com valores de $^{206/204}\text{Pb}$ com 18,7674; $^{207/206}\text{Pb}$ com 0,8374 e $^{208/206}\text{Pb}$ com 2,0485. De acordo com RENZI *et al.* (2009), a identificação de vários grupos tendo como base a distribuição das razões isotópicas do Pb das amostras indica uma produção metalúrgica dinâmica e diferenciada.

4.6. Estudo comparativo entre bronzes arqueológicos e minérios de Espanha e Mediterrâneo

Tal como feito para as *glandes plumbeae*, procedeu-se ao estudo comparativo dos resultados obtidos para os bronzes arqueológicos da Fraga dos Corvos com os publicados para minérios das diversas regiões de Espanha e Mediterrâneo. Os minérios com os quais se compararam os resultados obtidos neste trabalho foram de cobre e, também de chumbo pelo facto de estas amostras terem uma elevada percentagem de Pb (entre 1 e 6%).

Espanha, em particular a região de Huelva, é muito rica em depósitos de cobre, estanho, prata e chumbo. As escavações arqueológicas nesta região sugerem que estes minérios foram explorados desde o período do Calcolítico (STOS-GALE, 2001). Contudo, a exploração de minérios no Sul da Península Ibérica intensificou-se durante a Idade do Bronze. Os Romanos desenvolveram de forma muito significativa esta actividade desde o final do 2º século a. C. até ao início do III século d. C.. A região do Rio Tinto situado no Sudoeste Peninsular, na Faixa Piritosa,

aparece geralmente como sendo o grande centro de produção de cobre, mas outras minas associadas a esta zona, como Aljustrel, Baixo Alentejo, também produziram cobre e prata. É de referir que numerosos veios de depósitos enriquecidos em cobre da Serra Morena, situada no Centro do Sul de Espanha, foram explorados desde o início da Idade do Bronze, e que produziram principalmente chumbo, prata e cobre (KLEIN *et al.*, 2009). Recorrendo aos dados isotópicos para os minérios de cobre publicados por este autor, HUELGA-SUAREZ *et al.* (2011) para a malquite e azurite do Noroeste de Espanha, Astúrias, mais propriamente Serra *El Aramo*, e aos dados anteriormente discriminados para o estudo comparativo dos projecteis para funde de chumbo com os minérios de chumbo de Espanha, foi possível representar os diagramas da Figura 18.

Os diagramas apresentam uma dispersão de valores para os minérios de cobre e chumbo apresentados por ORTIZ na região de Linares-Carolina e serras de Gador e *Alhamilla*. Face às amostras analisadas da Fraga dos Corvos, a dispersão dos valores obtidos sugere a não fundição de metais de diferentes áreas (RENZI *et al.*, 2009). Relativamente aos minérios de cobre observa-se que as elipses que definem os 2 grupos distintos obtidos para os bronzes arqueológicos da Fraga dos Corvos se sobrepõem à elipse azulada referente aos minérios da Serra Morena. O mesmo não se verifica para a Serra *El Aramo* em que se diferenciam as 3 elipses. Para os dados isotópicos dos minérios de cobre e chumbo das regiões de Andalusia e Murcia (Cartagena) (STOS-GALE *et al.*, 1995) não há sobreposição das elipses, no caso dos dados publicados por ORTIZ (2003) para Linares-Carolina e as serras Gador e *Alhamilla* existe sobreposição do grupo I. Para as galenas verifica-se que é a elipse correspondente ao grupo I que se sobrepõe parcialmente aos minérios das minas de Linares-Carolina, *Los Pedroches* – área de Alcudia (SANTOS ZALDUEGUI *et al.*, 2004), Costa da Catalunha (CANALS & CARDELLACH, 1997) e na totalidade aos minérios da Bacia da Cantábrica-Pais Basco (VELASCO *et al.*, 1996).

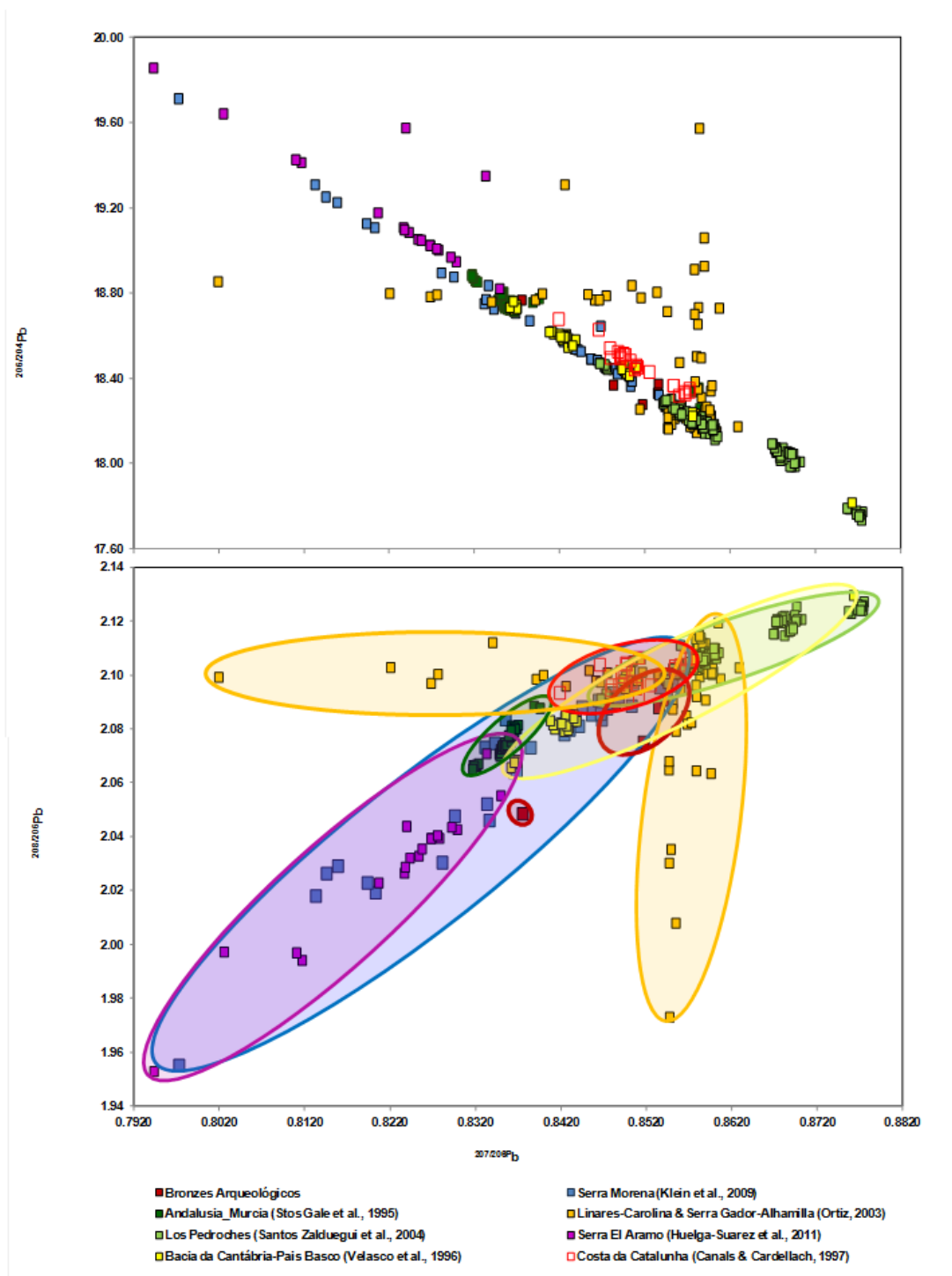


Figura 18 – Comparação das razões isotópicas do Pb dos bronzes arqueológicos com os minérios de chumbo e de cobre existentes em diversas regiões da Península Ibérica.

Fez-se um estudo comparativo semelhante com os valores de razões isotópicas publicadas para a região do Mediterrâneo, apresentado na Figura 19:

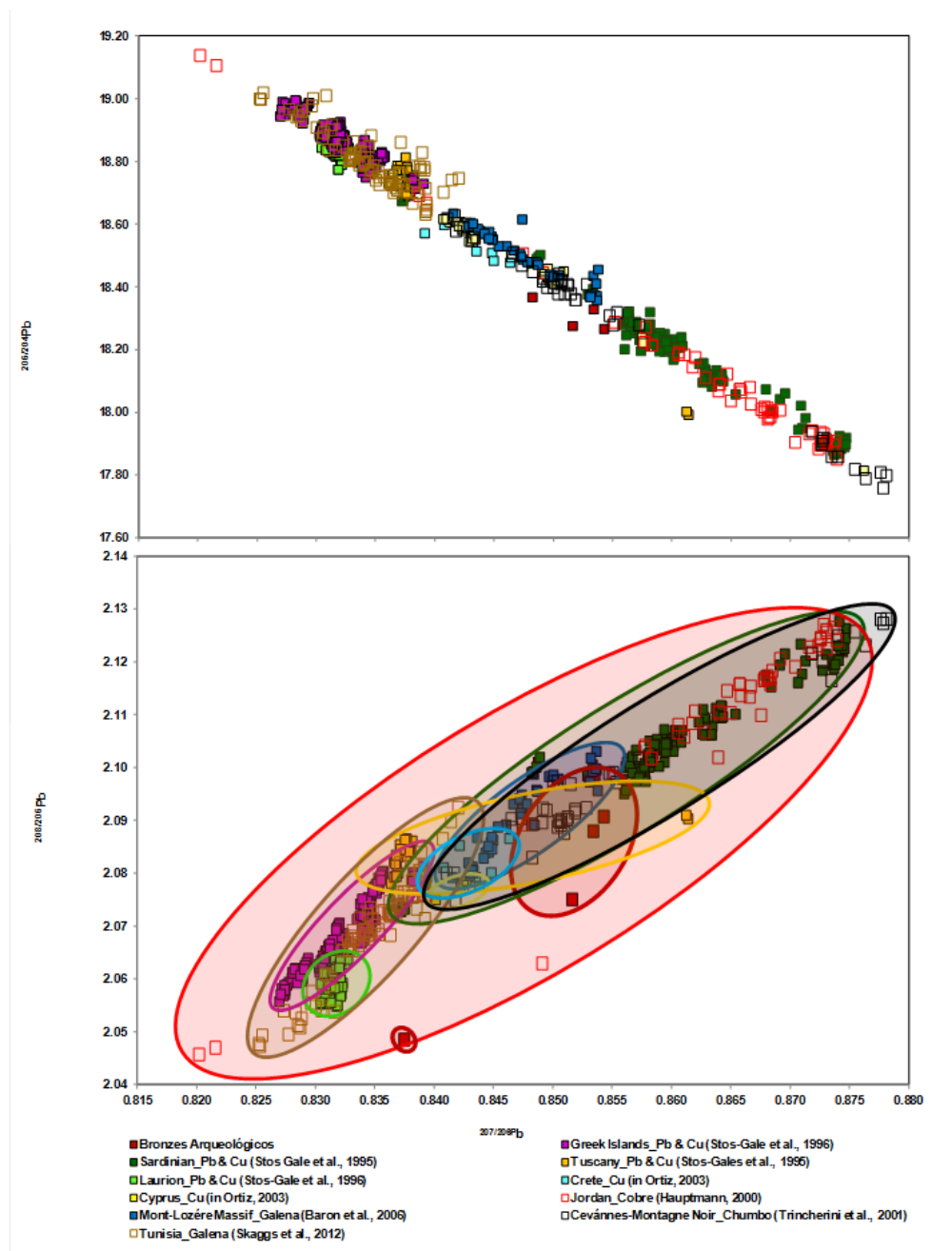


Figura 19 – Comparação das razões isotópicas do Pb dos bronze arqueológicos com os minérios de chumbo e de cobre existentes em diversas regiões do Mediterrâneo

Na Figura 19 é possível distinguir as elipses formadas pela representação das razões isotópicas de Pb dos minérios das ilhas Gregas, das minas de *Laurion*, Chipre, Creta e Tunísia das referentes às amostras analisadas da Fraga dos Corvos, não havendo qualquer sobreposição. Tal não se verifica com os minérios da Sardenha, de *Mont-Lozère Massif*, *Cevénnes-Montagne Noir* e Toscana, em que o grupo I se sobrepõe quase na totalidade, excepto a amostra FC-95 e o grupo II constituído pela amostra FC-3091. No caso dos minérios de cobre da Jordânia, a elipse formada abrange os dois grupos das amostras da Fraga dos Corvos, em consequência dos 4 pontos que ficaram fora do *cluster* localizado maioritariamente na parte superior do diagrama $^{208/206}\text{Pb}$ vs $^{207/206}\text{Pb}$. No entanto, devido ao período cronológico e à localização da Jordânia não é de considerar que o minério utilizado seria proveniente desta região.

CONCLUSÃO

O presente trabalho permitiu desenvolver metodologias visando a determinação das razões isotópicas do Pb em artefactos arqueológicos de chumbo e bronze numa perspectiva de contribuir para a identificação de depósitos minerais utilizados como fontes de matéria-prima na sua produção. Os conjuntos de amostras arqueológicas estudadas foram 24 projecteis para funda de chumbo, designados em latim por *glandes plumbeae*, descobertas acidentalmente no Alto dos Cacos (Almeirim), eventualmente associados ao Exército Romano da antiga Hispânia Ulterior, e 6 artefactos de ligas de bronzes provenientes do sítio arqueológico da Fraga dos Corvos (Macedo de Cavaleiros) características da Idade do Bronze.

O conjunto de projecteis para funda de chumbo era constituído por artefactos com tipologias diferentes (*glandes* oblongas, bicónicas, bitroncocónicas e oliviforme) o que implica terem sido submetidas a diferentes processos de fabrico, como a moldagem e placa batida (GUERRA, 1987). Apesar disso, através das razões isotópicas determinadas não foi possível a distinção de grupos específicos, o que pode sugerir a utilização de uma mesma fonte de matéria-prima na produção desses artefactos.

De modo a obter uma interpretação adequada da assinatura isotópica do Pb nos artefactos arqueológicos foi feito um estudo comparativo das razões isotópicas dos projecteis de chumbo com as de vários depósitos mineralógicos de galena e/ou a base de chumbo metálico de diferentes regiões da Península Ibérica (Espanha) e de algumas zonas do Mediterrâneo, a partir dos quais poderia ter sido extraído o minério.

A comparação com os valores publicados para os depósitos localizados em Espanha deve-se à proximidade e à existência de regiões de exploração mineira muito importantes, e que se sabe terem sido explorados desde o período pre-Romano como os depósitos de Pb-Zn-Ag existentes no sistema montanhoso de Cartagena e Mazarrón, ambos na província de Múrcia, e também na região de Almeria onde se localizam também importantes fontes de minérios de chumbo e cobre (RENZI *et al.*, 2009; ORTIZ, 2003). Esta comparação sugere uma origem mais provável da utilização dos depósitos minerais de Andalusia-Murcia e País Basco-Catábria como fontes de matéria-prima para a produção dos projecteis de chumbo. No entanto,

existem também algumas semelhanças com as assinaturas isotópicas dos minérios de Linares-Carolina, Serras Gador e *Alhamilla, Los Pedroches* – área de Alcudia e Costa da Catalunha.

Por outro lado, é reconhecida a importância do Mediterrâneo, em particular a região da Sardenha (Itália) que desempenhou um papel importante nas rotas comerciais na área do Mediterrâneo central (RENZI *et al.*, 2009), e cujos depósitos mais importantes são de Pb-Zn (*in* ORTIZ, 2003). A comparação dos valores obtidos para os artefactos de chumbo com os valores publicados para minérios do Mediterrâneo, evidencia semelhanças com a de minérios do sul de França (*Cévennes e Mont-Lozère Massif*) e, em parte, com os da Sardenha. No entanto, os resultados obtidos para uma das glandes excluem por completo a hipótese do minério de origem ser do Mediterrâneo, sendo muito semelhantes aos de depósitos minerais localizados em Espanha.

No conjunto de ligas de bronzes constituído por artefactos (2 fragmentos de barra, fíbula e terminal de torques) e vestígios de produção metalúrgica (pingo de fundição e nódulo), foi possível identificar 2 grupos de composição isotópica distinta. O grupo I constituído por 2 fragmentos de barra, fíbula e pelos vestígios de produção metalúrgica e o grupo II pelo terminal de torques. Esta diferença sugere que, apesar de terem sido achados no mesmo sítio arqueológico, o terminal de torques foi, possivelmente, fabricado a partir de um minério diferente do das restantes ligas de bronze estudadas. Por outro lado, e por serem poucas amostras esta distinção entre grupos pode também sugerir minérios com idades geológicas diferentes, destacando-se o terminal de torques como resultado de uma produção metalúrgica proveniente de um minério mais antigo.

As assinaturas isotópicas das amostras de ligas de bronze foram comparadas com a dos minérios de chumbo e, também, de cobre para a Península Ibérica, em particular as regiões de *Huelva* e Rio Tinto, e Mediterrâneo. Os resultados obtidos para as amostras analisadas da Fraga dos Corvos, tal como se verificou para os projecteis para funda de chumbo, sugerem que não terá havido fundição de metais com proveniências distintas, dada a não existência de uma relação linear entre as razões isotópicas dos artefactos e dos minérios (RENZI *et al.*, 2009). A comparação

com os valores disponíveis de minérios de cobre e chumbo sugere que os grupos I e II se assemelham aos minérios da Serra Morena. No entanto, para o grupo I, verifica-se igualmente uma semelhança com minérios da Bacia da Cantábrica-País Basco, e em parte com minérios de Linares-Carolina, serras de Gador e *Alhamilla*, Los Pedroches – área Alcudia e Costa da Catalunha.

Para as regiões do Mediterrâneo, o resultado da comparação é semelhante ao obtido para os projectos de chumbo, o que poderia sugerir como origem para as amostras constituintes do grupo I minérios da Sardenha, de *Mont-Lozère Massif*, *Cevénnes-Montagne Noir* e Toscana, o que é bastante improvável dado o período cronológico em que terão sido fabricados. Destacam-se a fibula (grupo I) e o terminal de torques (grupo II) cuja proveniência provável poderá ser atribuída a formações minerais da Península Ibérica (Serra Morena e Bacia da Cantábrica-País Basco).

Os resultados obtidos através das metodologias desenvolvidas para os dois grupos de artefactos analisados (bronzes e chumbos) mostraram que para o conjunto de amostras da Fraga dos Corvos (ligas de cobre) se obteve uma melhor precisão para as razões isotópicas do que para o conjunto de projectos para funda de chumbo. Poder-se-á assim concluir que o processo de electrodeposição anódica, baseado na montagem de ILIEV *et al.* (2003), foi eficiente para a separação do cobre, estanho, zinco (componentes maioritários dos bronzes), reduzindo as interferências. Os resultados indicam que a separação dos elementos menores e vestigiais presentes nos artefactos de chumbo poderia melhorar a variabilidade observada.

Num trabalho futuro, será relevante investigar a possibilidade de eliminar interferentes poliatómicos e melhorar a precisão das determinações através da utilização da célula de colisão-reacção, bem como a influência do uso de um padrão interno (por exemplo tálio) na melhoria da discriminação de massas. Para além disso, e no estudo comparativo de um conjunto mais alargado de artefactos com minérios, a utilização de programas informáticos adequados poderá facilitar o estabelecimento de relações de semelhança.

BIBLIOGRAFIA

ADLOFF, J.-P. & GUILLAUMONT, R. (1993), *Fundamentals of Radiochemistry*. United States of America: CRC Press, 414 p.

ARAÚJO, M.F., BARROS, L., TEIXEIRA, A.C., MELO, A.Á. (2004), EDXRF study of prehistoric artefacts from Quinta do Almaraz (Cacilhas, Portugal). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 213(1), p. 741-746.

BALCAEN, L.; MOENS, L. & VANHAECKE, F. (2010), Determination of isotope ratios of metals (and metalloids) by means of inductively coupled plasma-mass spectrometry for provenancing purposes – A review. *Spectrochimica Acta Part B*, 65, p. 769-786.

BANDURA, D.R.; BARANOV, V.I. & TANNER, S.D. (2000), Effect of Collisional damping and reactions in a dynamic reaction cell on the precision of isotope ratio measurements. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 15, p. 921-928.

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

BOLLINGER, D.S. & SCHEILSMAN, A.J. (1999), Analysis of High Purity Acids Using a Dynamic Reaction Cell ICP-MS. *Atomic Spectroscopy – Special Issue New Dynamic Reaction Cell Technology (Perkin Elmer)*, 20 (2), p. 60-63.

CABRAL, J.M.P. (1981), Arqueologia e arqueometria. *Arqueologia – Especial Métodos*, 4, p. 8-11.

CABRAL, J.M.P. (2011), *A Radioactividade, contributos para a História da Arte*. Coleção Ensino da Ciência e Tecnologia, Lisboa: IST Press, 464 p.

CABRAL, J.M.P & ARAÚJO, M.F.D. (1983), Análise de uma espiral metálica por espectrometria de raios X. Relação da sua composição com a matéria prima usada na sua manufactura. *Arqueologia*, 7, p. 39–43.

CABRAL, J.M.P.; ARAÚJO M.F.D. & A.M. ALARCÃO A.M. (1984), Análise química não-destrutiva de dois cadinhos achados em Conímbriga. *Conímbriga*, 23, p. 159-168.

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

CHANDRASEKARAN, K (2008), *Application of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry in Ultra-Trace Analysis*. PhD Thesis, Osmania University, India, 193 p.

CRADDOCK, P.T. (1995), *Early metal mining and production*. Cambridge: The University Press. 363 p.

FERREIRA, A. F. & SEQUEIRA, J. (2011), *As glandes de chumbo Romanas do Alto dos Cacos, em Almeirim*. Trabalho para unidade curricular de Arqueologia Militar, FCSH – Universidade Nova de Lisboa, 28 p.

FIGUEIREDO, E., MELO, A., ARAÚJO, M.F. (2007 a), Artefactos metálicos do Castro de Pragança: um estudo preliminar de algumas ligas de cobre por espectrometria de fluorescência de raios X. *O Arqueólogo Português* IV/25, p. 195-215.

FIGUEIREDO, E.; SENNA-MARTINEZ, J.C.; SILVA, R.J.C. & ARAÚJO, M.F. (2009), Orientalizing Artifacts from Fraga dos Corvos Rock Shelter in North Portugal. *Materials and Manufacturing Processes*, 24, p. 949-954.

FRIENDLANDER, G.; KENNEDY, J. W.; MACIAS, E.S. & MILLER, J.M. (1981), *Nuclear and Radiochemistry*. Third edition, New York, John Wiley & Sons, 684 p.

GIL F.B., FERREIRA G. & CARDOSO J. (1979), Análise por fluorescência de raios X de peças de cobre do Castro de Leceia. *Setúbal arqueológica*, 5, p. 103-116.

GUERRA, A. (1987), Acerca dos projecteis para funda da Lomba do Canho (Arganil). *O Arqueólogo Português*, Série IV, 5, p. 161-177.

HAUPTMANN, A. (2007), *The Archaeometallurgy of Copper – Evidence from Faynan, Jordan*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 388 p.

HEUMANN, K.G., GALLUS, S.M., RÄDLINGER, G. & VOGL, J. (1998), Precision and accuracy in isotope ratio measurements by plasma source mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 13, p. 1001-1008.

HUELGA-SUAREZ, G.; MOLDOVAN, M.; SUÁREZ FERNÁNDEZ, M.; ÁNGEL DE BLAS CORTINA, M.; VANHAECKE, F. & GARCÍA ALONSO, J. I. (2011), Lead isotopic analysis of copper ores from the Sierra El Aramo (Asturias, Spain). *Archaeometry*, 54 (4), p. 685-697.

ILIEV, I.; KULEFF, I.; ADAM, J. & PERNICKA, E. (2003), Electrochemical lead separation from copper, copper alloy, silver silver alloy for isotopic ratio determination in archaeometric investigations. *Analytical Chimica Acta*, 497, p. 227-233.

INGO, G.M.; MANFREDI, L.I.; BULTRINI, G. & LOPICCOLO, E. (1997), *Quantitative analysis of copper-tin bronzes by means of Glow Discharge Optical Emission Spectrometry*. *Archaeometry*, 39, p. 59-70.

INGO, G.M.; CALLIARI, I.; DABALA, M.; BULTRINI, G.; CARO, T. & CHIOZZINI, G. (2000), Microchemical study of the corrosion products on ancient bronzes by means

of Glow Discharge Optical Emission Spectrometry. *Surface and Interface Analysis*, 30, p. 264-268.

KLEIN, S. & HAUPTMANN, A. (1999), Iron Age leaded tin bronzes from Khibert Edh-Dharrah, Jordan. *Journal of Archaeological Science*, 26, p. 1075-1082.

KLEIN, S.; DOMERGUE, C.; LAHAYE, Y.; BREY, G. P.; VON KAENEL, H.-M. (2009), The lead and copper isotopic composition of copper ores from the Sierra Morena (Spain). *Journal of Iberian Geology* 35 (1), p. 59-68.

KOMÁREK, M. ETTLER, V., CHRASTNÝ, V. & MIHALJEVIC, M. (2008), Lead isotopes in environmental sciences: A review. *Environment International*, 34, p. 562-577.

LARANJEIRA, M.F. & FRONTEIRA E SILVA, M.E. (1968). Isotopic analyses of roman lead from Conímbriga and of galenas from neighbouring mines. *Revista Portuguesa de Química*, 10, p. 55-56.

MARCOUX, E. (1998), Lead isotope systematics of the giant massive sulphide deposits in the Iberian Pyrite Belt. *Mineralium Deposita*. 33, p. 45-58.

MARGUÍ, E.; IGLESIAS, M.; QUERALT, I. & HIDALGO, M. (2007), Precise and Accurate Determination of Lead Isotope Ratios in Mining Wastes by ICP-QMS as a Tool to Identify their Source. *Talanta* 73, p. 700-709.

MOHEN, J.-P. (1990), *Métallurgie préhistorique – Introduction à la paléoméallurgie*. Paris: Masson, 230 p.

MONA, F.; LOIZEAU, J.-L.; THOMAS, B.A.; GUÉGUEN, C. & FAVARGER, P.-Y. (1998), Pb and Sr Isotope Measurements by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer: Efficient Time Management for Precision Improvement. *Spectrochimica Acta Part B*, p. 1317-1333.

MONTERO, I.; ROVIRA, S.; DELIBES, G.; MANZANO, J.F.; POSSE, D.F.; HERÁN, J.I.; MARTÍN, C. & MAICAS, R. (2003), High leaded bronze in the Late Bronze Age metallurgy of the Iberian Peninsula. *Proceedings of the International Conference Archaeometallurgy in Europe*. Milan. **1**, p. 39-46.

MÜLLER, R. & CARDOSO, J.L. (2008), The origins and the use of copper at the chalcolithic fortification of Leceia, Portugal. *Madrider Mitteilungen*, 48, p. 64-93.

MÜLLER, R. & SOARES, A.M.M. (2008), Traces of early copper production at the chalcolithic fortification of Vila Nova de São Pedro, Portugal. *Madrider Mitteilungen*, 48, p. 94-114.

MÜLLER, R. & PERNIKA, E. (2009), Chemical analysis in archaeometallurgy: A view on the Iberian Peninsula. In: Kienlin, T.L.; Roberts, B. (Eds) *Metals & Society – Studies in honour of Barbara S. Ottaway*. Universitätsforschungen Zur prähistorischen Archäologie 169. Verlag Dr. Rudolf Habelt GMBH. Bonn, p. 296-306.

ORTIZ, M.A.H. (2003), *Prehistoric mining and metallurgy in south west Iberian Peninsula*. Oxford: Archaeopress. 418 p.

PODLAHA R. (2006), *ICP-MS Training Manual* Perkin Elmer Cooperation.

POLLARD, M.; BATT, C.; STERN, B. & YOUNG, S.M.M. (2007), *Analytical Chemistry in Archaeology*. Cambridge: United Kingdom at University Press, 404 p.

Perkin Elmer Sciex (2007), *ELAN version 3.4 Software Reference Guide*. 201 p.

PERKIN ELMER SCIEX (2010), *The 30 minute Guide to ICP-MS*.

RENZI, M.; MONTERO-RUIZ, I. & BODE, M. (2009), Non-ferrous metallurgy from the Phoenician site La Fonteta (Alicante, Spain): a study of provenance. *Journal of Archaeological Science*, 36, p. 2584-2596.

ROHL, B & NEEDHAM, S. (1998), *The Circulation of Metal in the British Bronze Age: The Application of Lead Isotope Analysis*. British Museum, Occasional Papers, number 102, 234 p.

SANTOS ZALDUEGUI, J. F.; GARCÍA DE MADINABEITIA, S.; GIL IBARGUCHI & PALERO, F. (2004), A lead isotope database: the Los Pedroches – Alcudia Area (Spain); implications for archaeometallurgical connections across southwestern and southeastern iberia. *Archaeometry*, 46 (4), p. 625-634.

SEGAL, I. & HALICZ, L. (2005), Provenance studies in archaeometallurgy using lead isotope ratio determination by Q-ICP-MS and MC-ICP-MS. *Israel Journal of Earth Sciences*, 54, p. 87-96.

SENNA-MARTINEZ, J.C. (2007), Aspectos e problemas das origens e desenvolvimento da metalurgia do bronze na fachada Atlântica Peninsular. *Estudos Aqueológicos de Oeiras*, 15, p. 119-134.

SILVA, R.J.C.; FIGUEIREDO, E.; ARAÚJO, M.F.; PEREIRA, F. & BRAZ FERNANDES, F.M. (2008), Microstructure Interpretation of copper and bronze archaeological artefacts from Portugal. *Materials Science Forum*, 587-588, p. 365-369.

SKAGGS, S.; NORMAN, N.; GARRISON, E.; COLEMAN, D. & BOUHLEL, S. (2012), Local mining or lead importation in the Roman province of Africa Proconsularis? Lead isotope analysis of curse tablets from Roman Carthage, Tunisia. *Journal of Archaeological Science*, 39, p. 970-983.

SOARES, A.M.M.; ARAÚJO, M.F. & ALVES, L.C. (2004), Análise química não destrutiva de artefactos em ouro pré e proto-históricos: Alguns exemplos. *Revista Portuguesa de Arqueologia*, 7 (2), p. 125-138.

SOUSA, A.C., VALÉRIO, P., ARAÚJO, M.F. (2004), Metalurgia antiga do Penedo do Lexim (Mafra) - Calcolítico e Idade do Bronze. *Revista do Instituto Português de Arqueologia* 7/2, p. 97-117.

STOS-GALE, S. (2001), The Development of Spanish Metallurgy and Copper Circulation in Prehistoric Southern Spain. *III Congresso Nacional de Arqueometria*, p. 445-456.

STOS-GALE, S.; GALE, N. H.; HOUGHTON, J. & SPEAKMAN, R. (1995), Lead isotope data from the isotrace laboratory, oxford: Archaeometry data base 1, ores from the western Mediterranean. *Archaeometry*, 37 (2), p. 407-415.

STOS-GALE, Z.A.; GALE, N.H. & ANNETTS, N. (1996), Lead isotope data from the isotrace laboratory, oxford: archaeometry data base 3, ores from the Aegean, part 1. *Archaeometry*, 38 (2), p. 381-390.

STOS-GALE, Z.A. & GALE, N.H. (2009), Metal Provenancing using Isotopes and the Oxford Archaeological Lead Isotope Database (OXALID). *Archaeological Anthropological Science*, Review, 1, p. 195-213.

THOMAS R. (2001a), A Beginner's Guide to ICP-MS Part II: The Sample Introduction System. *Tutorial. Spectroscopy* 16 (5).

THOMAS R. (2001b), A Beginner's Guide to ICP-MS Part III: The Plasma Source. *Tutorial. Spectroscopy* 16 (6).

THOMAS R. (2001c), A Beginner's Guide to ICP-MS Part IV. The Interface Region. *Tutorial. Spectroscopy* 16 (7).

THOMAS R. (2001d), A Beginner's Guide to ICP-MS Part V. The Ion Focusing System. *Tutorial. Spectroscopy* 16 (9).

THOMAS R. (2001e), A Beginner's Guide to ICP-MS Part VI. The Mass Analyzer. *Tutorial. Spectroscopy* 16 (10).

THOMAS R. (2002f), A Beginner's Guide to ICP-MS Part IX. Mass Analyze:Collision/Reaction Cell Technology. *Tutorial. Spectroscopy* 17 (2).

THOMAS R. (2002g), A Beginner's Guide to ICP-MS Part X. Detectors. *Tutorial. Spectroscopy* 17 (4).

TRINCHERINI, P. R.; BARBERO, P.; QUARATI, P.; DOMERGUE, C. & LONG, L. (2001), Where do the lead ingots of the Saintes-Maries-De-La-Mer wreck come from? Archaeology compared with physics. *Archaeometry*, 43 (3), p. 393-406.

TYLECOTE, R.F. (1990), *The prehistory of metallurgy in British Isles*. London: The Institute of Metals. 256 p.

VALÉRIO, P., ARAÚJO, M.F., SENNA-MARTINEZ, J.C., INÊS VAZ, J.L. (2006). Caracterização química de produções metalúrgicas do Castro da Senhora da Guia de Baiões (Bronze Final). *O Arqueólogo Português*, 24, p. 289-320.

VALÉRIO, P.; SILVA, R.J.C.; ARAÚJO, M.F.; SOARES, A.M.M. & BRAZ FERNANDES, F.M. (2010), Microstructural signatures of bronze archaeological artifacts from the Southwestern Iberian Peninsula. *Materials Science Forum*, vol 636-637, p. 597-604.

VALÉRIO, P.; SILVA, R.J.C.; ARAÚJO, M.F.; SOARES, A.M.M. & BARROS, L. (2012), A multianalytical approach to study the Phoenician bronze technology in the Iberian Peninsula . A view from Quinta do Almaraz. *Materials Characterization*, 67, p. 74-82.

VAN GRIEKEN, R.E. & MARKOWICZ, A.A. (1993), *Handbook of X-Ray spectrometry*. New York: Marcel Dekker, 704 p.

VANHAECKE, F. & MOENS L. (2004), Overcoming spectral overlap in isotopic analysis via single and multi-collector ICP-Mass Spectrometry. *Analytic Bioanalytic Chemistry*. 378, p. 232-240.

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, p. 84-92.

VILLA, I.M. (2009), Lead isotopic measurements in archaeological objects. *Archaeological Anthropological Science*, 1, p. 149-153.

VLAD, A.-M.; NICULESCU, G.; VILLA, I.; KASPER, H.U. & CHIRIAC, SÂRGIE, I. (2011), The origin of lead Archaeological artifacts using mass spectrometry analysis. *Archaeology Ethnology & Anthropology of Eurasia*, 39/1, p. 50-55.

SEGURANÇA E AMBIENTE

No laboratório do ICP-MS, é obrigatório o uso de bata, calçado de protecção, luvas e óculos de protecção, uma vez que os reagentes utilizados na preparação de amostras e na lavagem de material são ácidos, nomeadamente o ácido nítrico. O ácido remanescente e as soluções ácidas são descartados para um recipiente de plástico de grande volume, que quando está quase cheio é colocado no Ecoponto do ITN, e substituído por outro.

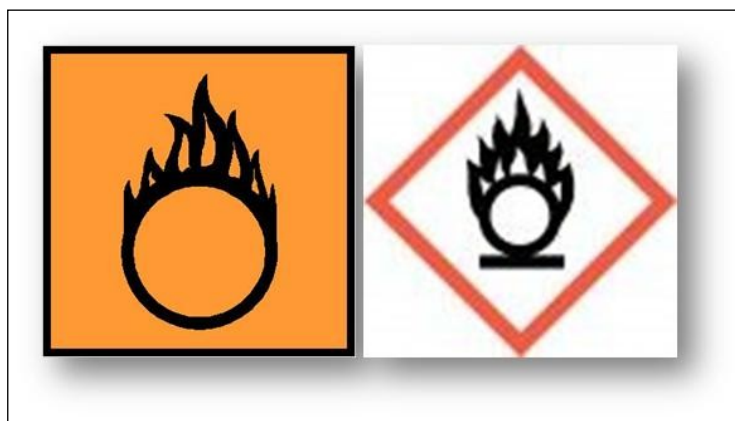
O trabalho que tem vindo a ser desenvolvido no laboratório consiste na análise de elementos metálicos presentes em quantidades vestigiais ou ultra vestigiais em matrizes diversas, tais como sedimentos e ácidos húmicos, bem como na determinação de razões isotópicas de Pb em amostras geológicas e arqueológicas e é realizado numa sala limpa (ISO Class 5) com câmara de fluxo laminar, de acordo com a norma ISO 14644. Uma sala limpa é definida com base no controlo da concentração de partículas do ar, sendo construída e utilizada de modo a minimizar a introdução, geração e retenção de partículas na sala. A circulação de ar ocorre através de um sistema de filtração sequencial, composto por filtros de elevada eficiência para partículas de ar, que retêm as partículas de ar contaminadas (filtros HEPA). Neste tipo de sala, outros parâmetros tais como a temperatura, humidade e pressão são igualmente controlados. As paredes são revestidas com um co-polímero à base de epóxido e o chão é feito de poliuretano para prevenir a formação de partículas de pó. Todos os reagentes para a preparação de amostras são utilizados na forma ultra-pura incluindo a água, cuja condutividade é de 18,2 MΩ.cm, e o material de laboratório deve ser de politetrafluoroetileno (PTFE ou TEFLON) ou de perfluoralcóxido (PFA).

Como acontece em todos os laboratórios químicos, não se deve comer, beber, fumar ou guardar alimentos no laboratório, este deve ser limpo e arrumado após a sua utilização, soluções preparadas devem estar devidamente identificadas, deve usar-se a *hotte* sempre que se manuseiam ácido devido à libertação de vapores, e utilizar todos os equipamentos após a leitura do respectivo manual de utilização.

Dos reagentes a utilizar é necessário ter em conta a seguinte simbologia e sua interpretação, figura 20:



a)



b)

Figura 20 – a) Corrosivo (C) e b) Oxidante (O).

A interpretação da rotulagem dos ácidos utilizados resume-se do seguinte modo:

- **Frases de Risco R34 – R37**, provoca queimaduras graves, e é irritante para os olhos e vias respiratórias;
- **Frases de Segurança S23 – S26 – S36/S37/S39 – S45**, não respirar os vapores, em caso de contacto com os olhos lavar imediata e abundantemente com água, usar vestuário de protecção, luvas e equipamento protector para os olhos/face adequados, em caso de acidente ou de indisposição consultar imediatamente um médico (se possível mostrar-lhe o rotulo), em caso de derrame limpar imediatamente a zona afectada, e em caso

de incêndio não respirar os vapores e extinguir o fogo com a substância adequada consoante o reagente a arder.

Relativamente ao manuseamento do ICP-QMS, não se deve olhar directamente para a tocha sem óculos de protecção, devido à radiação UV que pode ser emitida, as tubagens de injeção de amostra e do *waste* devem estar afastadas da corrente eléctrica devido a possíveis fugas de líquido e condensação, e as garrafas de argon devem ser colocadas no exterior e o seu manuseamento deve ter em atenção a pressurização.

PLANO ECONÓMICO E ANALÍTICO

No presente trabalho foi elaborado um plano económico analítico com base nos gastos para a análise de 30 amostras, e admitindo que o método de trabalho se encontrava implementado. Para a realização destas amostras não foi tido em conta o custo dos contratos de manutenção do sistema de tratamento de ar para laboratório limpo, realizado pela CERTIFILTRA, nem do sistema MilliQ da Millipore, realizado pela INTERFACE, cujo o valor anual, que inclui 2 visitas técnicas, foi de 1 114,97 € e 5 112,6 €, respectivamente. Não foram também considerados os gastos efectuados para o desenvolvimento das metodologias para os artefactos de chumbo e de bronze, que englobou: elevado consumo de electricidade pelo ICP-QMS, também necessária para o destilador de ácidos; água desperdiçada durante a dupla destilação do ácido nítrico utilizado para a preparação das soluções de dissolução, diluição e lavagem de material; material de referência certificado; soluções *Smart Tune* e *Mass Cal* da Perkin Elmer para optimização e *tunning* do equipamento, que é sempre utilizado quando se realizam análises; e contratação de técnico especializado. O custo global pode rondar os 200 € por análise.

Salienta-se que uma bateria de argon corresponde a 3 garrafas de gás (Argon X50 Premier, 3x10,5 m³) e serve uma sequência de análises à volta de 24h. Na tabela 12 apresenta-se uma estimativa do valor económico da análise efectuada para 30 amostras face ao equipamento de protecção, consumíveis e, reagente que inclui o volume total de HNO₃ bidestilado utilizado para a preparação das soluções de dissolução, diluição e lavagem.

| Segurança | Consumíveis | Reagentes | Custo/30 amostras (€) |
|---------------------------------|---|-------------------------------|------------------------------|
| - | - | HNO ₃ 65% Merck | 20,11 |
| - | Processo Electrolítico – electricidade e ar comprimido | - | 40,0 |
| | Smart Tune Solution Elan & DRC-e | - | 4,8 |
| - | 3 garrafas árgon Argon X50 Premier, 10,5 m ³ | - | 432,25 |
| - | Papel para laboratório BIOROLO | - | 2,17 |
| Luvas em vinil sem pó VWR | - | - | 2,65 |
| Sapatos de protecção | - | - | 0,50 |

Tabela 12 – Custo/30 amostras para análise isotópica de Pb por ICP-QMS em metais arqueológicos.

ANEXOS

Anexo I

Certificado de Análises do Material de Referência 981 – *Common Lead Isotopic Standard*



National Institute of Standards & Technology

Certificate of Analysis

Standard Reference Material 981

Common Lead Isotopic Standard

This Standard Reference Material (SRM) is intended primarily for use as an isotopic standard. SRM 981 consists of 1 gram of a commercially available, high purity lead metal, of 99.9 + percent purity, that was extruded into wire form. The atomic weight of the material is calculated to be 207.215 using the nuclidic masses 203.973044, 205.974468, 206.975903, and 207.976650. The certified isotopic compositions are given below.

Atomic Abundance Ratio, Lead-204/Lead-206 . . . 0.059042 ± 0.000037

Atomic Abundance Ratio, Lead-207/Lead-206 . . . 0.91464 ± 0.00033

Atomic Abundance Ratio, Lead-208/Lead-206 . . . 2.1681 ± 0.0008

Lead-204, atom percent 1.4255 ± 0.0012

Lead-206, atom percent 24.1442 ± 0.0057

Lead-207, atom percent 22.0833 ± 0.0027

Lead-208, atom percent 52.3470 ± 0.0086

Overall limits of error are based on 95 percent confidence limits for the mean of the ratio measurements and on allowances for the known sources of possible systematic error.

Measurements for certification were by triple filament solid-sample mass spectrometry. Mixtures with known $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratio, prepared from high-purity separated isotope solutions, were used as comparison standards. Details of the preparation and measurements were published by E.J. Catanzaro, T.J. Murphy, W.R. Shields, and E.L. Garner, J. Research NBS 72A, No. 3,261 (1968).

The analytical measurements leading to the certification of this material were performed in the NIST Inorganic Analytical Research Division.

The overall coordination of efforts leading to the update and revision of this certificate was coordinated through the Standard Reference Materials Program by T. E. Gills.

Gaithersburg, MD 20899
March 25, 1991
(Revision of certificate dated 4-10-73)

William P. Reed, Chief
Standard Reference Materials Program

Anexo II

Registo de identificação das amostras dos projecteis para funda de chumbo (*glandes plumbae*)

| Identificação da amostra | Alt x Larg x Comp (cm) | Peso (g) | Forma (FERREIRA & SEQUEIRA, 2011) |
|--------------------------|------------------------|----------|-----------------------------------|
| A.C. 0316 | 1,5 x 2,1 x 4,5 | 56,8 | Oblonga |
| A.C. 0317 | 1,5 x 2,1 x 4,9 | 67,6 | Bicónica |
| A.C. 0318 | 2,0 x 1,8 x 5,9 | 99,6 | Bitroncocónica |
| A.C. 0319 | 1,3 x 1,9 x 4,3 | 50,1 | Oblonga |
| A.C. 0320 | 1,8 x 1,4 x 5,0 | 55,7 | Bicónica |
| A.C. 0321 | 1,3 x 2,4 x 4,2 | 50,2 | Bicónica |
| A.C. 0322 | 1,4 x 1,6 x 3,0 | 41,9 | Oblonga |
| A.C. 0323 | 1,4 x 2,2 x 4,8 | 78,2 | Oblonga |
| A.C. 0324 | 1,4 x 1,7 x 4,7 | 58,0 | Oblonga |
| A.C. 0325 | 2,0 x 2,0 x 4,5 | 105,1 | Bitroncocónica |
| A.C. 0326 | 1,7 x 1,9 x 5,5 | 89,6 | Bitroncocónica |
| A.C. 0327 | 1,0 x 1,7 x 3,5 | 31,7 | Oliviforme |
| A.C. 0328 | 1,3 x 2,4 x 4,4 | 59,4 | Oblonga |
| A.C. 0329 | 1,3 x 1,9 x 4,4 | 53,9 | Oblonga |
| A.C. 0330 | 1,5 x 1,9 x 4,5 | 70,1 | Oblonga |
| A.C. 0331 | 1,2 x 2,0 x 4,5 | 57,4 | Bicónicas |
| A.C. 0332 | 1,2 x 1,9 x 4,8 | 50,5 | Oblonga |
| A.C. 0333 | 1,5 x 1,9 x 4,5 | 70,0 | Bicónicas |
| A.C. 0334 | 1,6 x 2,0 x 4,9 | 80,0 | Bicónicas |
| A.C. 0335 | 1,2 x 2,2 x 3,9 | 52,5 | Oblonga |
| A.C. 0336 | 1,5 x 2,0 x 3,9 | 56,3 | Oblonga |
| A.C. 0337 | 1,2 x 2,0 x 4,9 | 54,3 | Oblonga |
| A.C. 0338 | 1,2 x 2,6 x 4,6 | 83,3 | Oblonga |
| A.C. 0339 | 1,5 x 2,0 x 4,4 | 71,1 | Oblonga |

Anexo III

Registo fotográfico dos projecteis para funda de chumbo (*glandes plumbae*) – Alto dos Cacos (Almeirim)



A. C. 0316



A. C. 0317



A. C. 0318



A. C. 0319



A. C. 0320



A. C. 0321



6 cm





A. C. 0322



A. C. 0323



A. C. 0324



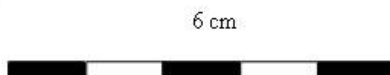
A. C. 0325

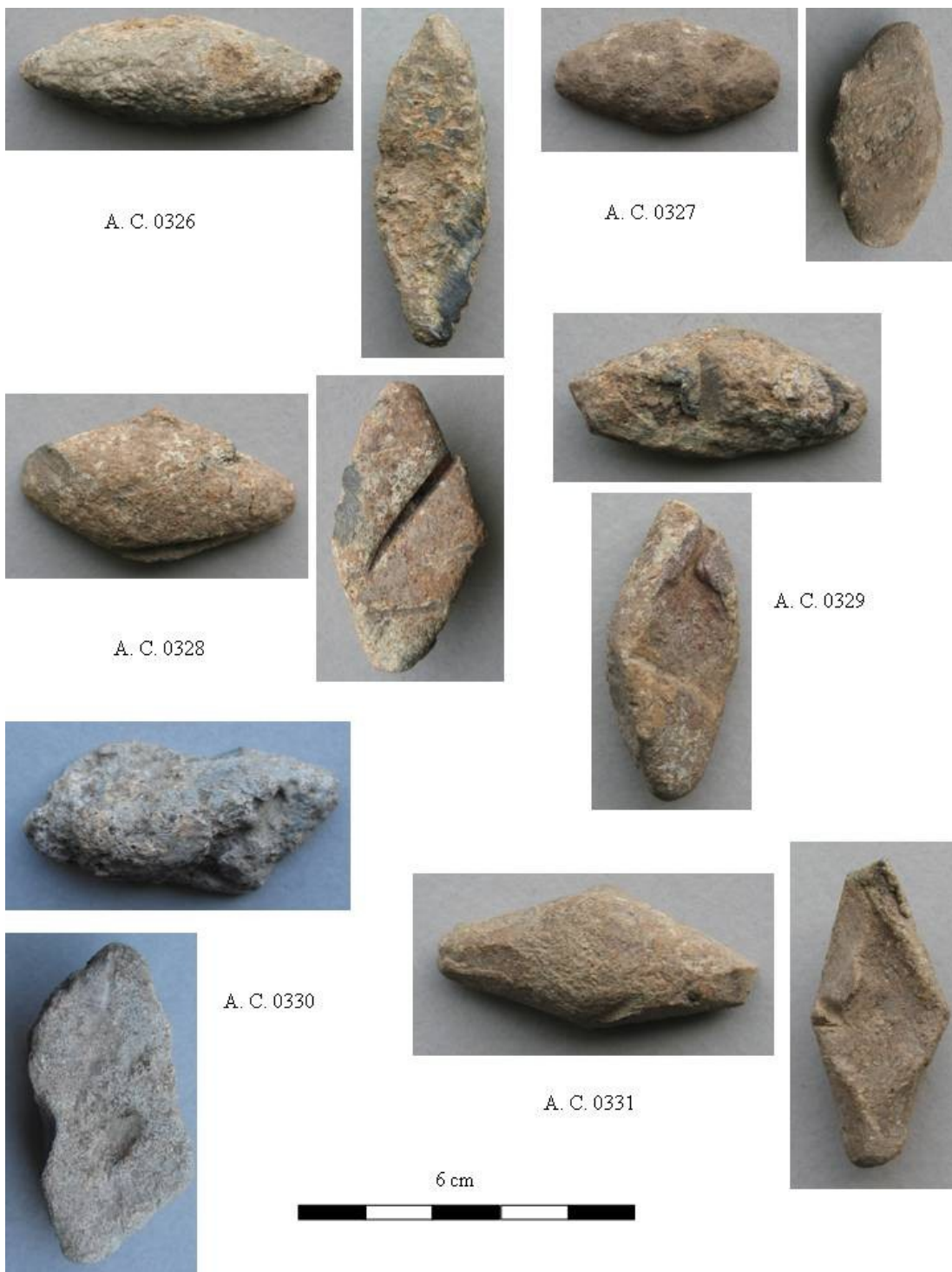


A. C. 0326



A. C. 0327







A. C. 0332



A. C. 0333



A. C. 0334



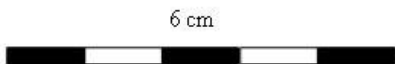
A. C. 0335



A. C. 0336



A. C. 0337





A. C. 0338



A. C. 0339



6 cm



Anexo IV

Registo fotográfico dos artefactos e vestígios de produção metalúrgica de ligas de bronze – Fraga dos Corvos



FC-1517 Fragmento de barra



FC-206 Fragmento de barra



FC-3091 Terminal torques



FC-95 Fibula



FC-2253 Pingo de fundição



FC-474 Nódulo

5 cm

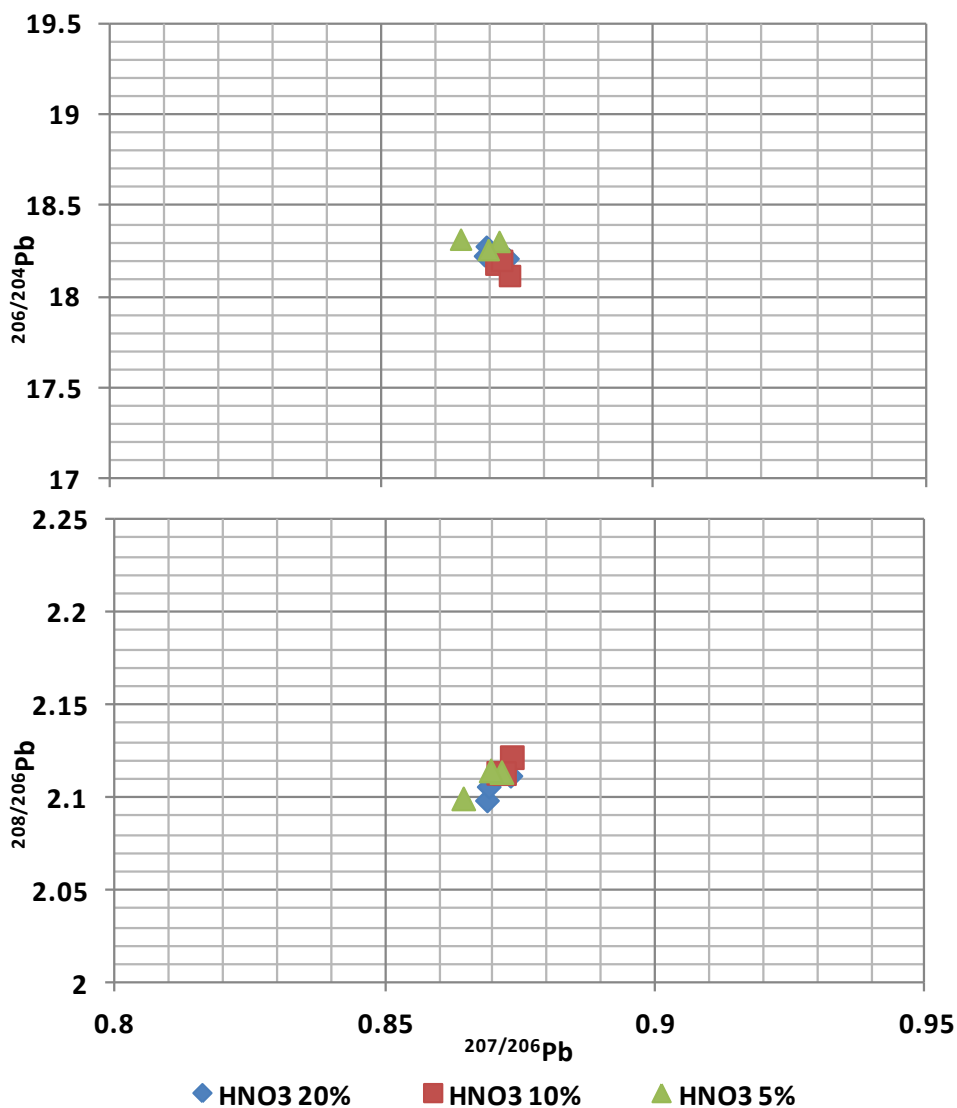


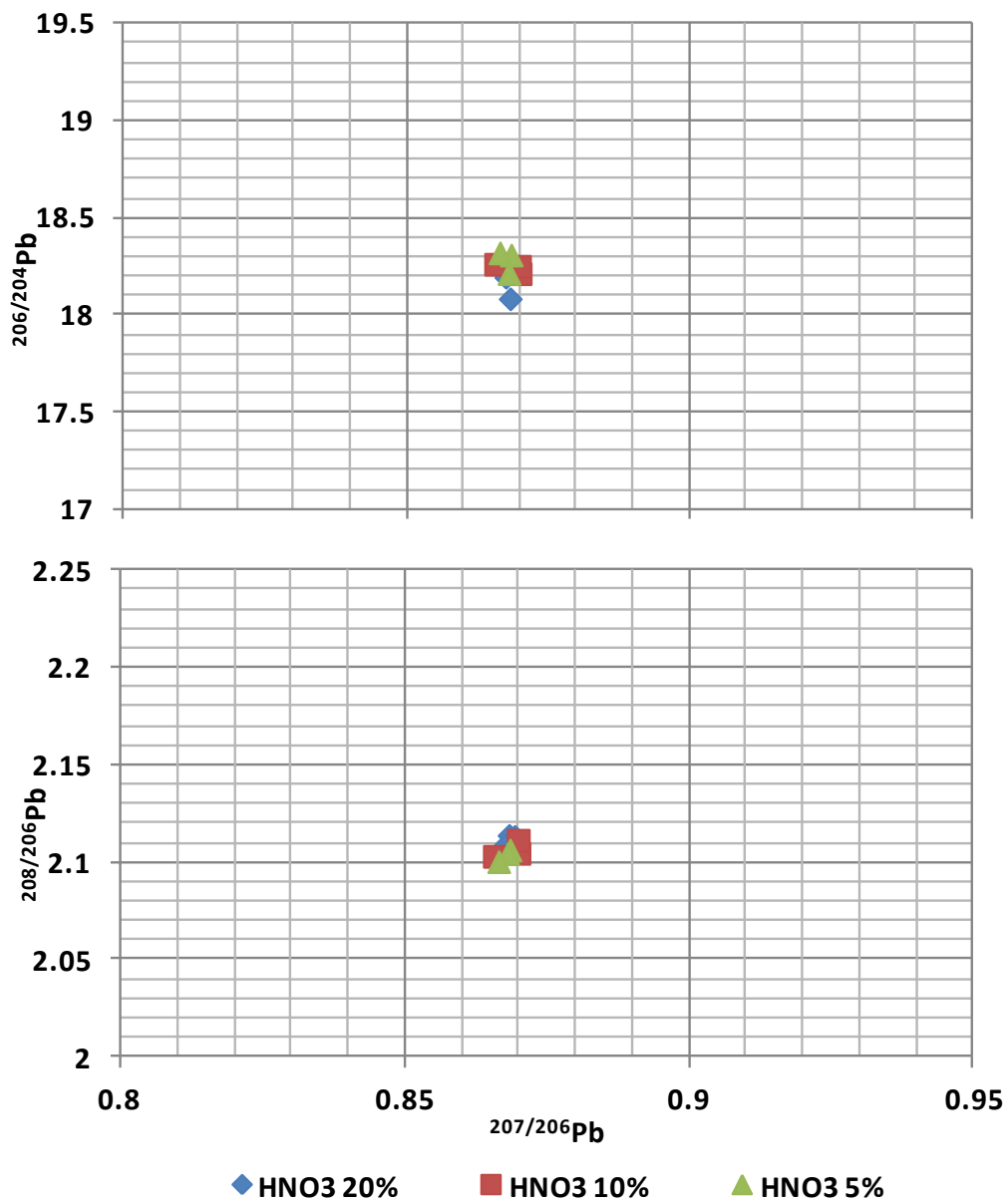
Fotografias gentilmente cedidas por Elin Figueiredo e Filipa Lopes.

Anexo V

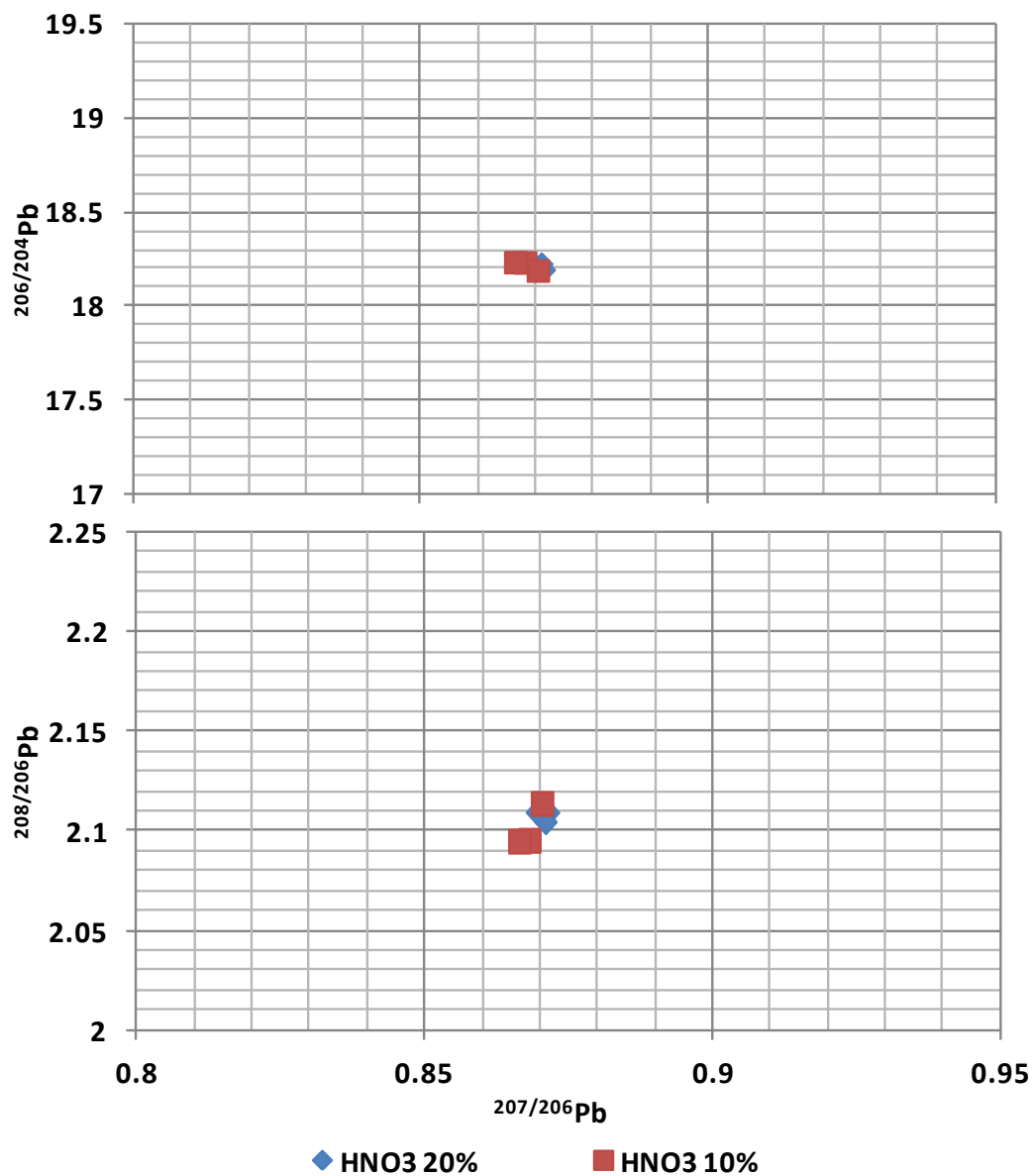
Figura A1 – Representação gráfica da razão isotópica $^{206/204}\text{Pb}$ e $^{208/206}\text{Pb}$ face ao $^{207/206}\text{Pb}$, obtida por ICP-QMS, para a dissolução de Pb metálico em HNO_3 a diferentes percentagens mantendo *sweeps* 400 e variando o *dwell time*: a) 50, b) 50 10 10 05 para HNO_3 a 5%, 10% e 20%; c) 50 20 20 10 e d) 50 25 25 05 para HNO_3 a 10% e 20%; e) 25 para HNO_3 a 10% e 20%; f) 100 10 10 05 e g) 100 20 20 10 para HNO_3 a 20%.

a) *Sweeps* 400 e *Dwell time* 50

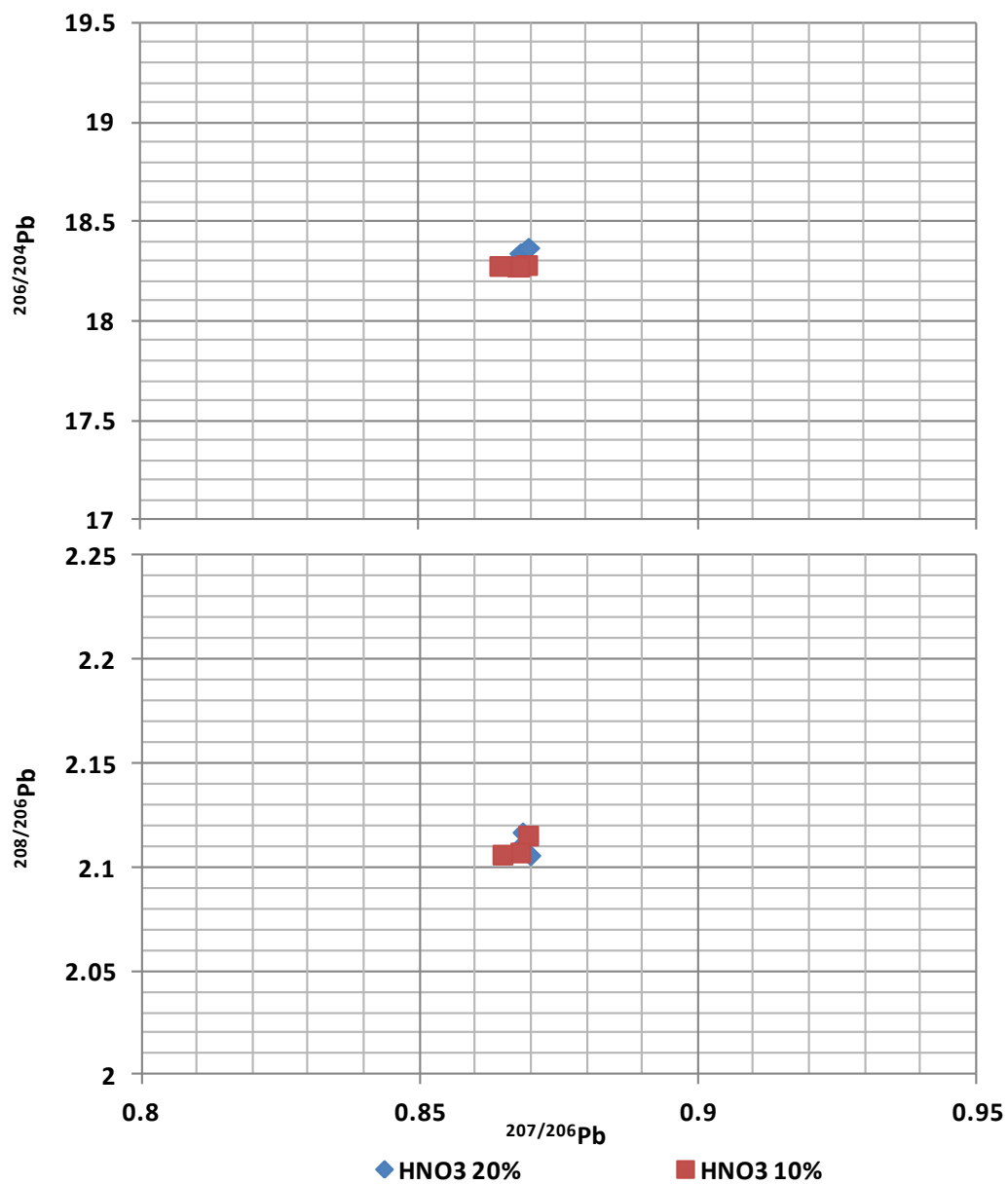




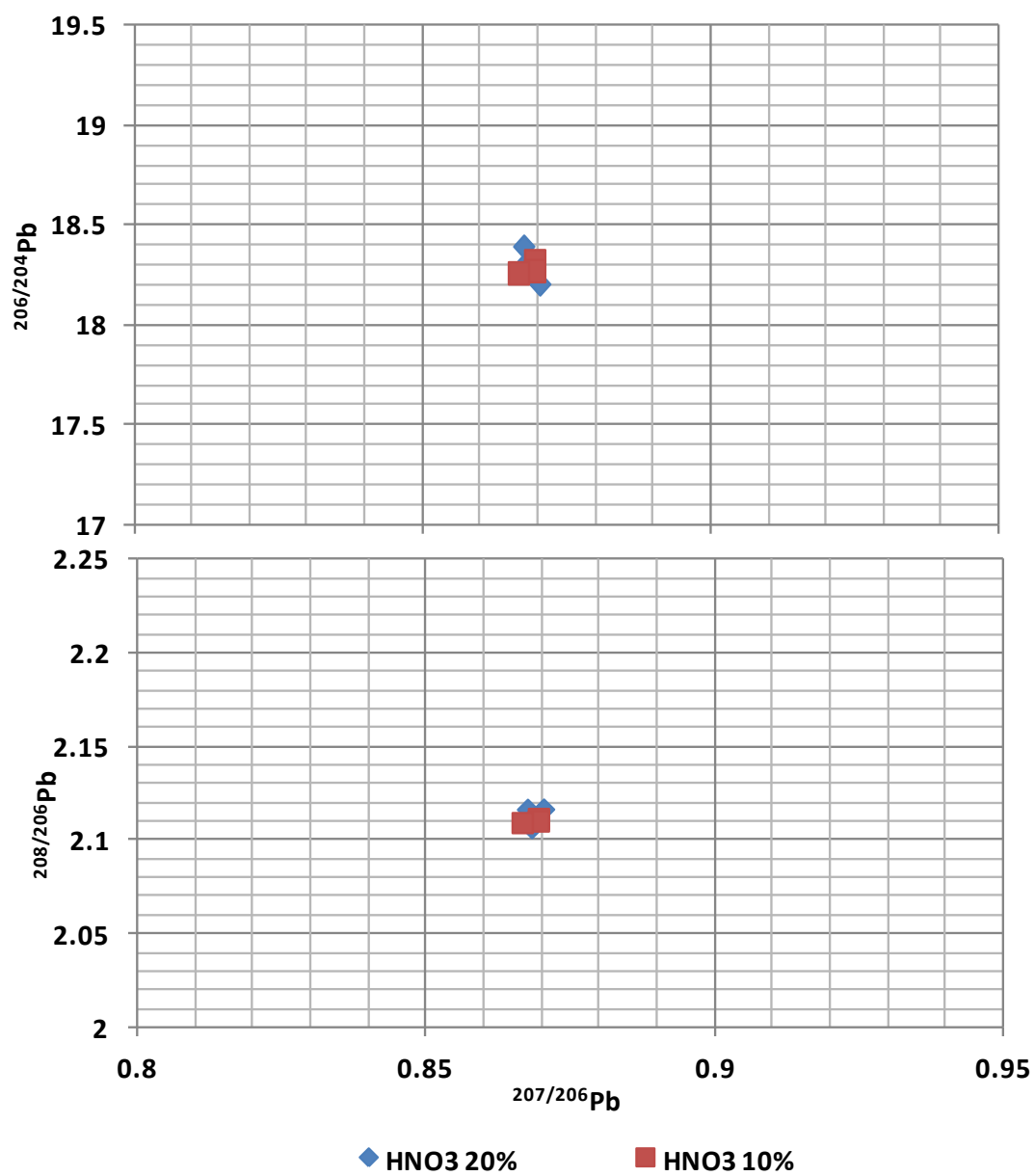
b) *Sweeps* 400 e *Dwell time* 50 10 10 05



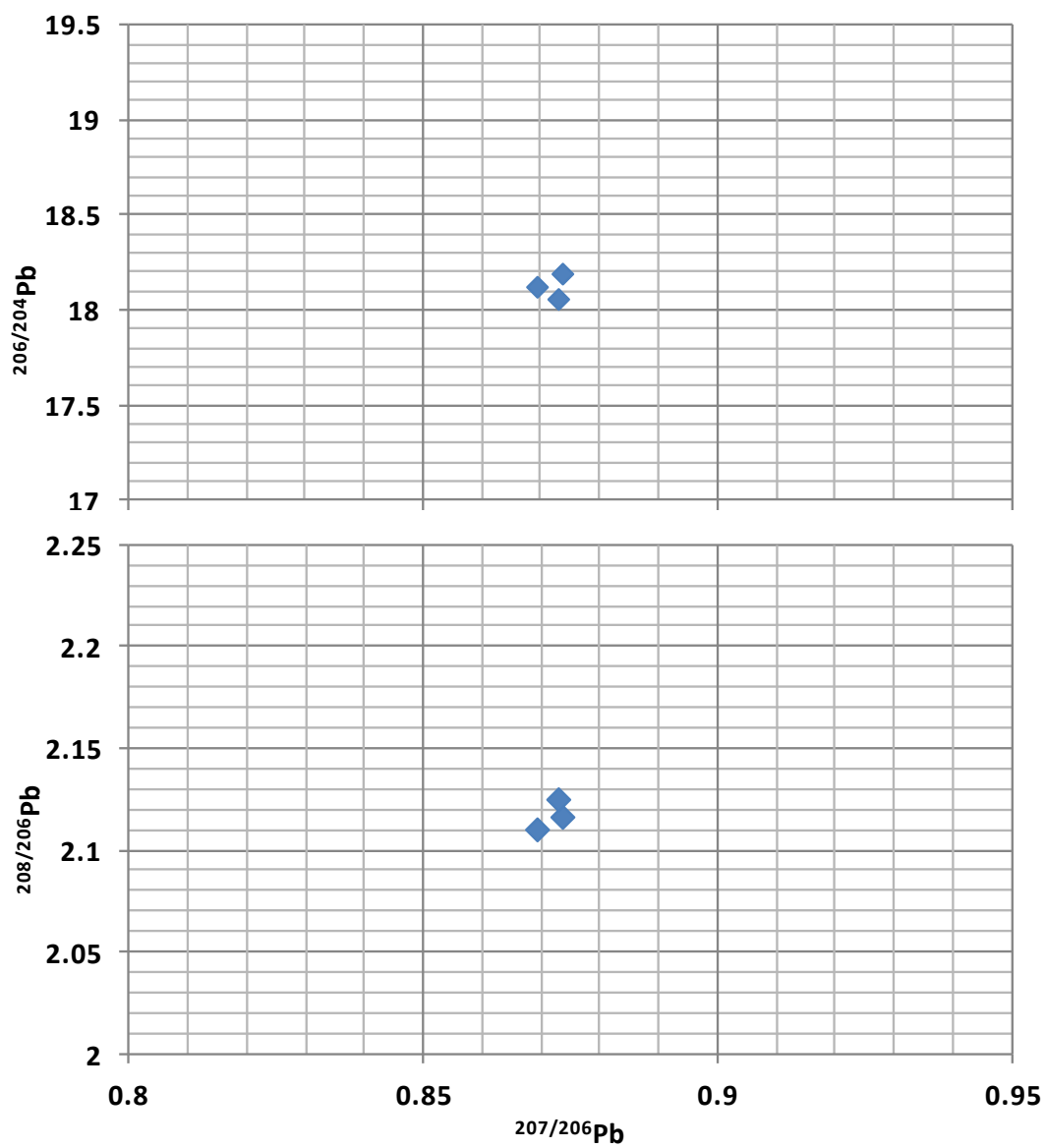
c) *Sweeps* 400 e *Dwell time* 50 20 20 10



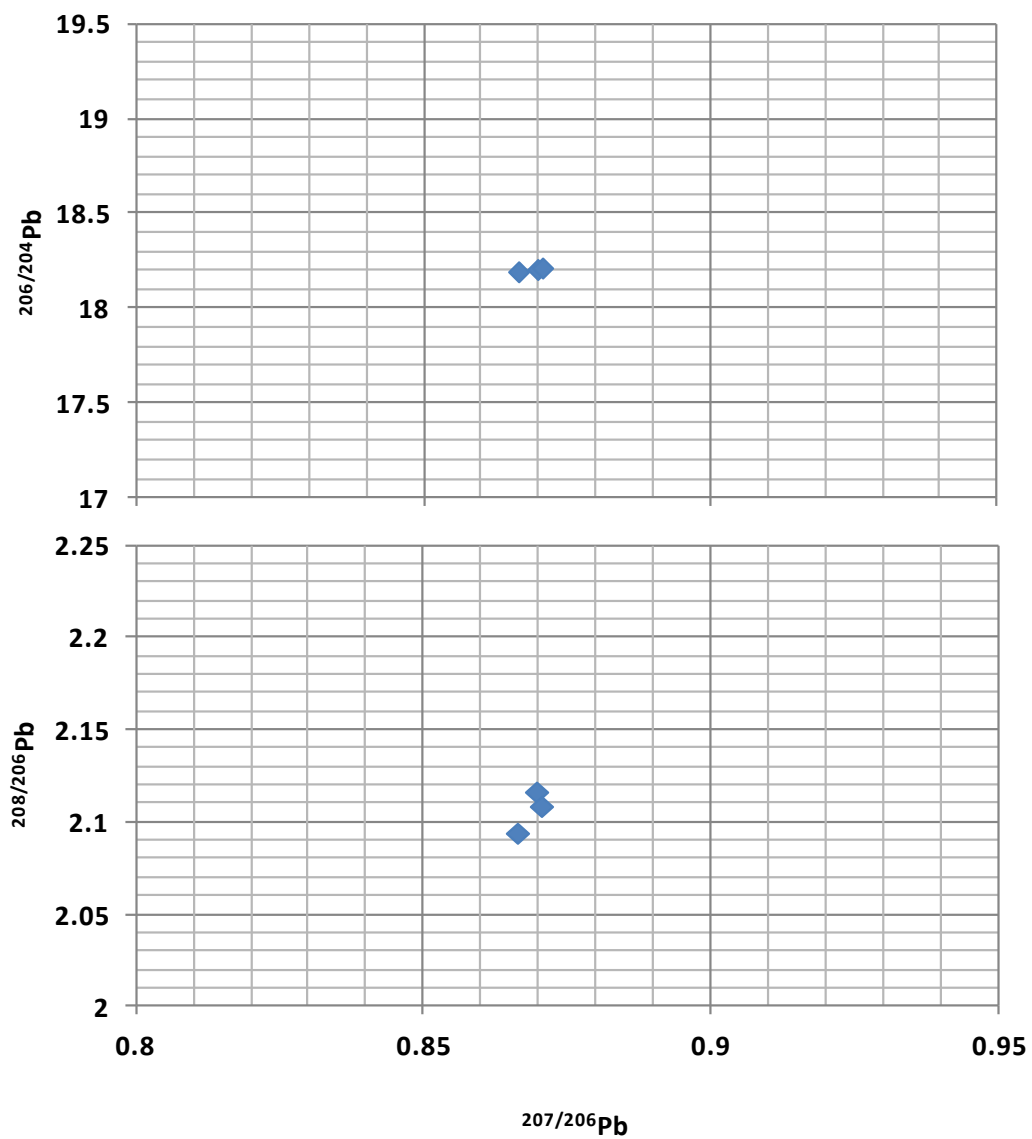
d) Sweeps 400 e Dwell time 50 25 25 05



e) *Sweeps 400 e Dwell time 25*

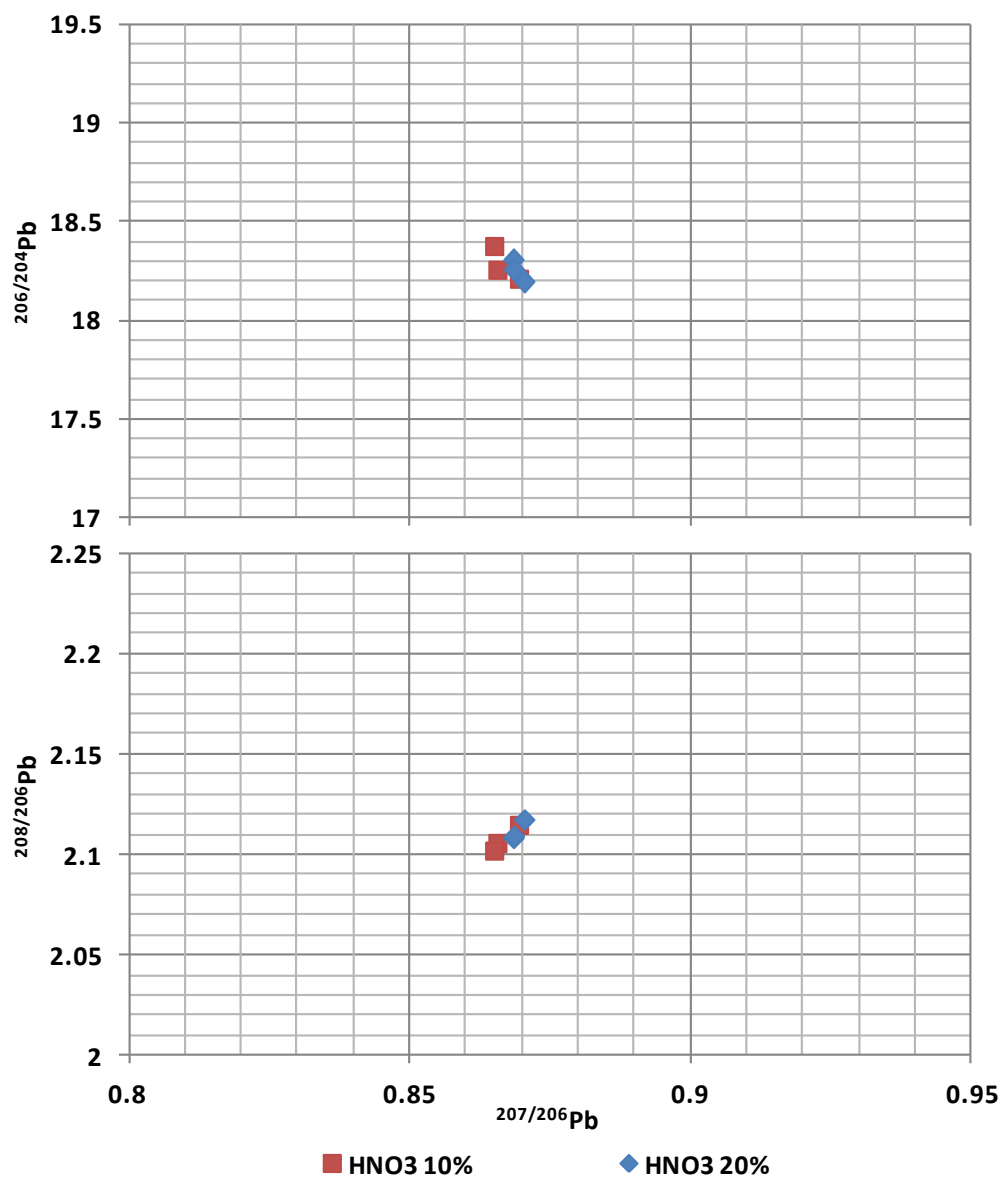


f) *Sweeps* 400 e *Dwell time* 100 10 05

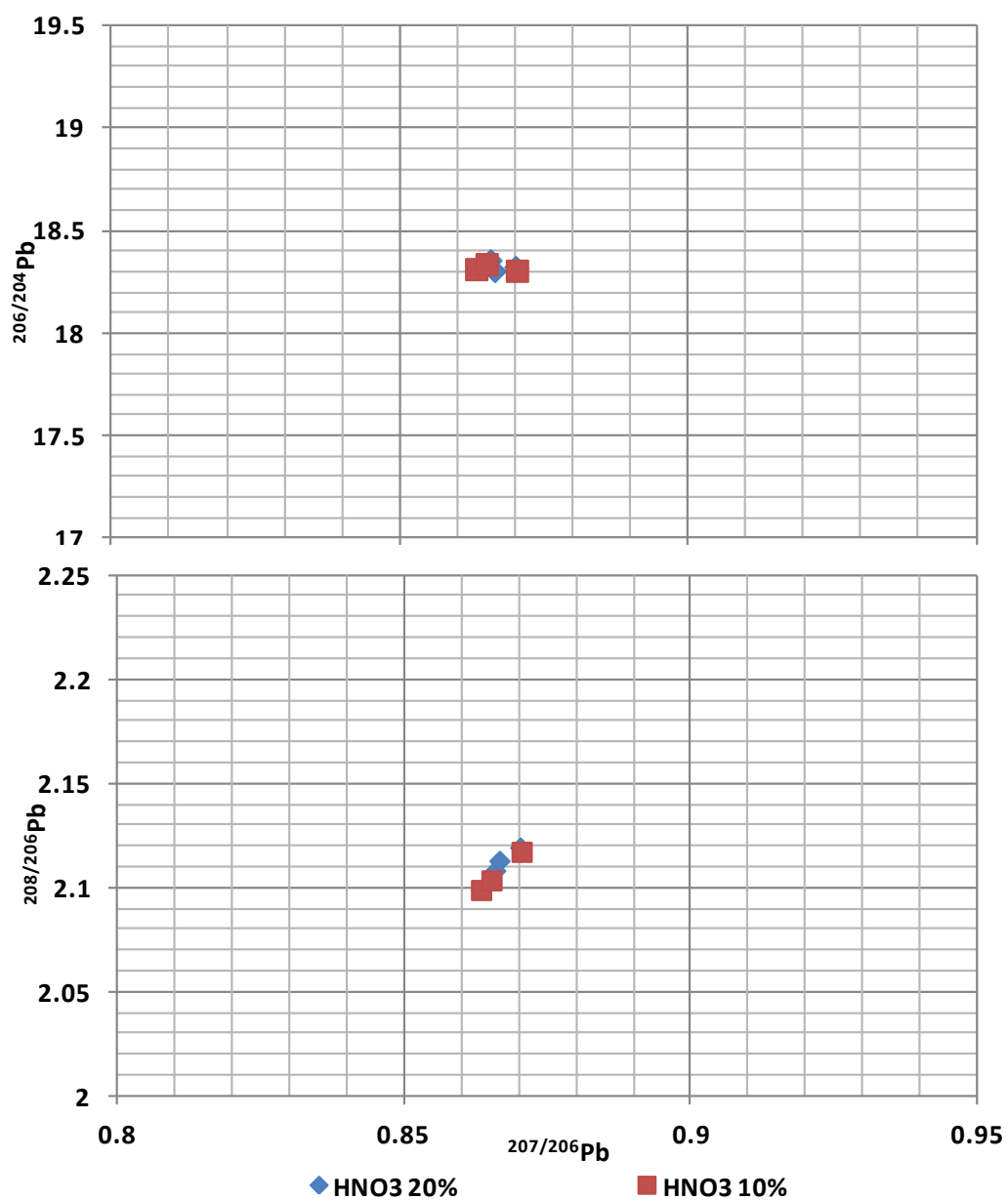


g) *Sweeps* 400 e *Dwell time* 100 20 20 10

Figura A2 – Representação gráfica da razão isotópica $^{206/204}\text{Pb}$ e $^{208/206}\text{Pb}$ face ao $^{207/206}\text{Pb}$, obtida por ICP-QMS, para a dissolução de Pb metálico em HNO_3 a 10% e 20% mantendo *sweeps* a 550 e variando o *dwell time*: a) *Dwell time* 50 20 20 10 e b) *Dwell time* 25.

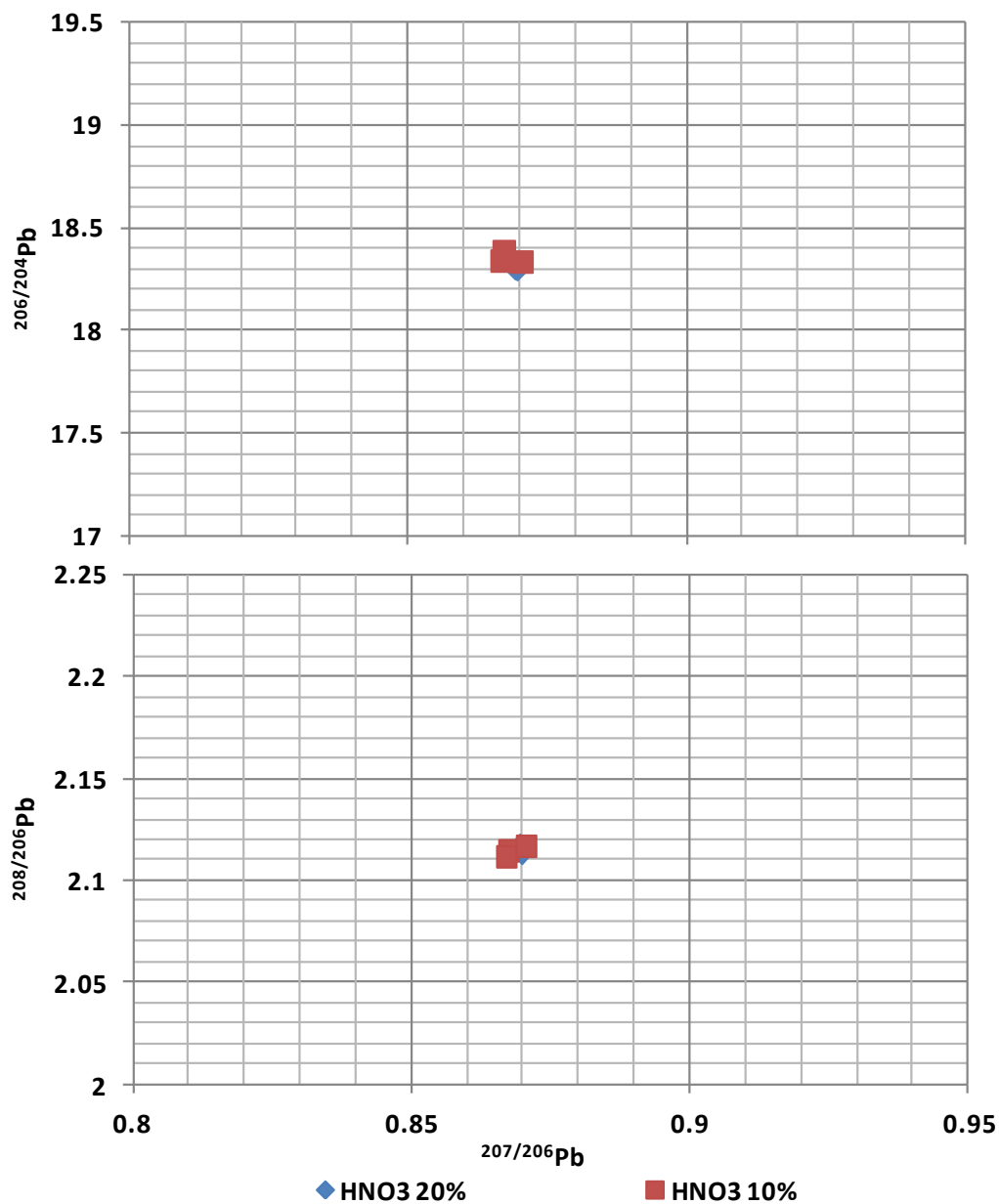


a) *Dwell time* 50 20 20 10

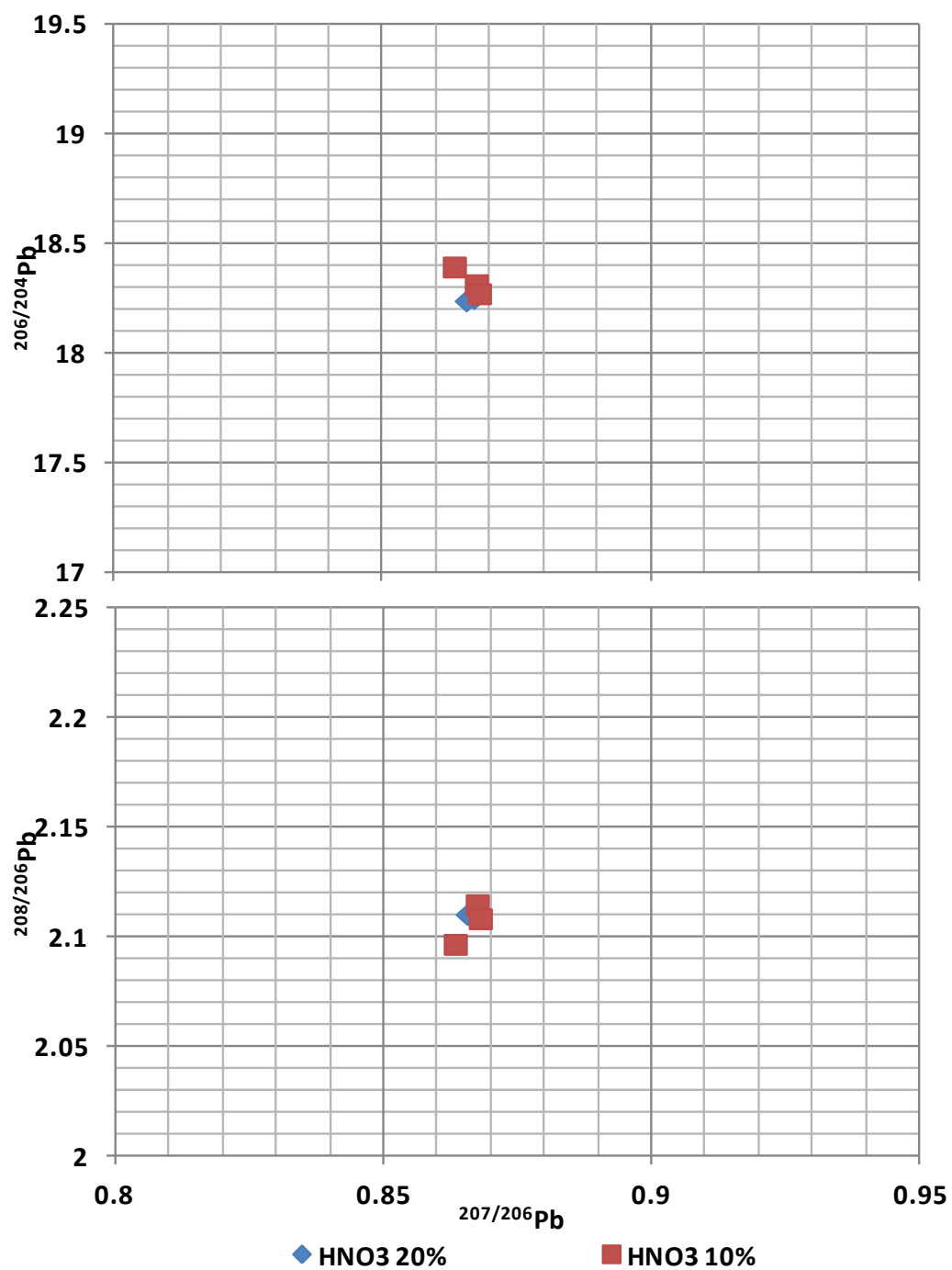


b) *Dwell time 25*

Figura A3 – Representação gráfica da razão isotópica do Pb 206/204 e 208/206 face ao 207/206, obtida por ICP-QMS, para a dissolução de Pb metálico em HNO₃ a 10% e 20% mantendo *Sweeps* a 700 e diferentes *Dwell Time*. a) *Dwell time* 50 20 20 10 e b) *Dwell time* 25



a) *Dwell time* 50 20 20 10



b) *Dwell time 25*