

INTERPRETAÇÃO DE DADOS ISOTÓPICOS DE Pb EM DIFERENTES AMBIENTES INVESTIGATIVOS VISANDO O DIAGNÓSTICO DE FONTES GEOGÊNICAS E/OU ANTRÓPICAS

Adriana Mônica Dalla Vecchia^{1*}, Paulo César Horta Rodrigues²,
Ana Cláudia Queiroz Ladeira¹, Francisco Javier Rios¹

- 1 - SETEM/CDTN/CNEN. Serviço de Tecnologia Mineral /Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear/ Comissão Nacional de Energia Nuclear.
Av. Antônio Carlos, 6627 – Campos da UFMG, 31270-901, caixa postal 941, Belo Horizonte, MG, Brasil. amdvc@cdtn.br; acq@cdtn.br;
javier@cdtn.br
- 2 - SEMAN/CDTN/CNEN. Serviço de Meio Ambiente /Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear/ Comissão Nacional de Energia Nuclear.
pchr@cdtn.br

Recebido em 30 de outubro de 2014; aceito em 24 de março de 2015

Resumo: Existem quatro isótopos naturais de Pb, três dos quais, ^{206}Pb , ^{207}Pb e ^{208}Pb , são, respectivamente, os produtos finais estáveis provenientes dos decaimentos radioativos do ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th . Na natureza, ocorre um quarto isótopo não radiogênico, o ^{204}Pb , cuja abundância não é afetada pelo decaimento radioativo do U ou do Th, sendo considerada constante, desde a formação da Terra. As razões isotópicas entre esses isótopos de Pb têm sido utilizadas em investigações ambientais, onde os isótopos estáveis se comportam como traçadores capazes de caracterizar fontes geogênicas e/ou antropogênicas. Entretanto, a interpretação dos dados provenientes de investigações isotópicas de Pb, realizadas em qualquer compartimento ambiental, requer uma abordagem integrada às principais referências isotópicas geogênicas e/ou antrópicas, pertinentes ao contexto da área de estudo. Sendo assim, este artigo apresenta uma revisão sobre a aplicação dos isótopos estáveis de chumbo, os métodos de análise usualmente utilizados para determinação destes, assim como uma abordagem didática sobre o uso do diagrama $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ como ferramenta de investigação para a caracterização de fontes antropogênicas e/ou geogênicas.

Palavras-chave: Isótopos estáveis de chumbo, assinaturas isotópicas, aplicações, identificação de fontes.

Abstract: INTERPRETATION OF Pb ISOTOPIC DATA IN DIFFERENT ENVIRONMENTS INVESTIGATIVE TARGETING DIAGNOSIS OF SOURCES GEOGENIC AND/OR ANTHROPIC. There are four naturally occurring isotopes of Pb, three of which, ^{206}Pb , ^{207}Pb e ^{208}Pb , are, respectively, the stable end products from radioactive decays of ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th . In nature, no quarter radiogenic isotope, ^{204}Pb , whose abundance is not affected by the radioactive decay of U and Th occurs and is considered constant, since the formation of the Earth. The isotopic ratios have been used in environmental investigations, where stable isotopes as tracers behave able to characterize geogenic and/or anthropogenic sources.

Keywords: Lead stable isotopes, isotopic fingerprinting, applications, source identification.

1. INTRODUÇÃO

A maioria dos processos, naturais ou antrópicos, que ocorrem na superfície terrestre, se expressa pela presença de associações de elementos químicos características do processo gerador e geograficamente associado à sua área de ocorrência. Entretanto, essas assinaturas geoquímicas, que são singulares, poderão estar mascaradas pela superposição de outras, provenientes de origens distintas. Assim sendo, o sinal geoquímico identificável, por exemplo, nas águas e nos sedimentos, representaria um somatório passível de contribuições originadas do ambiente natural e da ação do homem (Licht, 2001). Com o objetivo de se investigar a correlação entre elemento e a fonte que a originou (geogênica ou antropogênica), no sentido de distinguir e/ou apontar ambientes que, eventualmente, tenham sofrido alguma alteração por ação antrópica e/ou aqueles que preservaram características originais (geogênicas), trabalhos realizados a partir da década de 1960, mostraram a aplicabilidade da metodologia de razões isotópicas de Pb, em estudos ambientais voltados à pesquisa das assinaturas isotópicas de Pb (Nriagu, 1989).

Considerando-se que a composição isotópica de Pb não é afetada por processos físicos ou químicos (Doe, 1970; Bollhöfer *et al.*, 1999), sua assinatura no ambiente investigado tende a ser idêntica à da fonte que a originou, assim sendo, as assinaturas isotópicas do Pb de proveniência antropogênica são distintas da assinatura isotópica de origem natural. Desta forma, a composição isotópica de Pb, diferentemente de outros metais, poderá ser utilizada como traçador das possíveis fontes de Pb no ambiente investigado, justificando-se, assim, a grande aplicabilidade dessa ferramenta na busca por questões que envolvam a correlação entre elemento e fonte que o originou.

Komárek *et al.* (2008) descrevem o chumbo (Pb) como um metal não essencial e tóxico que tem afetado significativamente o ciclo biogeoquímico pela ação do homem. A entrada de Pb no ambiente tem sido associada por Mihaljevic (1999), Rieuwerts *et al.* (1999), Adriano (2001) e Ahberg *et al.* (2006), aos processos que envolvem a produção (incluindo mineração e fundição), o uso (baterias, pigmentos, cerâmicas e plásticos), a reciclagem, a disposição de compostos de Pb, a combustão de combustíveis fósseis (carvão, gasolina com Pb), o uso de

fertilizantes minerais, o tratamento de esgoto, etc. Além de derivar desses processos, cuja fonte principal se relaciona aos depósitos de Pb, o Pb está presente em diversos tipos de mineralização, (i.e., as de urânio e aquelas com potencial NORM (*Naturally Occurring Radioactive Materials*) nas formas do isótopo natural ^{204}Pb e de seus isótopos estáveis ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb .

Este artigo tem como objetivo principal a apresentação de uma revisão da literatura sobre a aplicação dos isótopos estáveis de chumbo, os métodos de análise usualmente utilizados para determinação destes, assim como uma abordagem didática sobre metodologias de interpretação de dados isotópicos de Pb em ambientes investigativos distintos considerando tais isótopos poderosos traçadores ambientais. Esse último tópico mostrará exemplos de como classificar as assinaturas isotópicas do Pb, provenientes de qualquer cenário investigativo, como sendo de procedência antropogênica ou de origem natural. Desta forma, pretende-se contribuir para a divulgação de um tema pouco abordado no Brasil, já que os principais textos de revisão bibliográfica se encontram em teses. Assim sendo, pretende-se demonstrar que a ferramenta isotópica aplicada em matrizes ambientais diversas devido, principalmente, a sua precisão e acurácia, pode ser amplamente utilizada para a caracterização ambiental de áreas potencialmente contaminadas.

2. OS ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE Pb

Existem quatro isótopos naturais de Pb, três dos quais, ^{206}Pb , ^{207}Pb e ^{208}Pb , são, respectivamente, os produtos finais estáveis provenientes dos decaimentos radioativos do ^{238}U (Figura 1), ^{235}U (Figura 2) e ^{232}Th (Figura 3).

Os isótopos ^{206}Pb , ^{207}Pb e ^{208}Pb , por derivarem de decaimento radioativo, são chamados de filhos, respectivamente, dos pais ^{238}U ($T_{1/2} = 4,468 \text{ Ga}$), ^{235}U ($T_{1/2} = 0,704 \text{ Ga}$) e ^{232}Th ($T_{1/2} = 14,010 \text{ Ga}$) (Doe, 1970). Os três isótopos, apresentam, portanto, desde a formação da Terra, suas abundâncias relativas aumentadas com o passar do tempo, estando suas abundâncias associadas às abundâncias geológicas de distribuição espacial dos elementos urânio (^{238}U e ^{235}U) e tório (^{232}Th) e, às respectivas constantes de decaimento (Ketterer et al., 2010).

Na natureza, ocorre um quarto isótopo não radiogênico, o ^{204}Pb , cuja abundância não é afetada pelo decaimento radioativo do U ou do Th, sendo considerada constante, desde a formação da Terra. Essa propriedade permite seu uso como referência estável em muitas das relações estabelecidas no campo dos estudos geocronológicos,

metalogenéticos e relacionados a pesquisas em geoquímica ambiental.

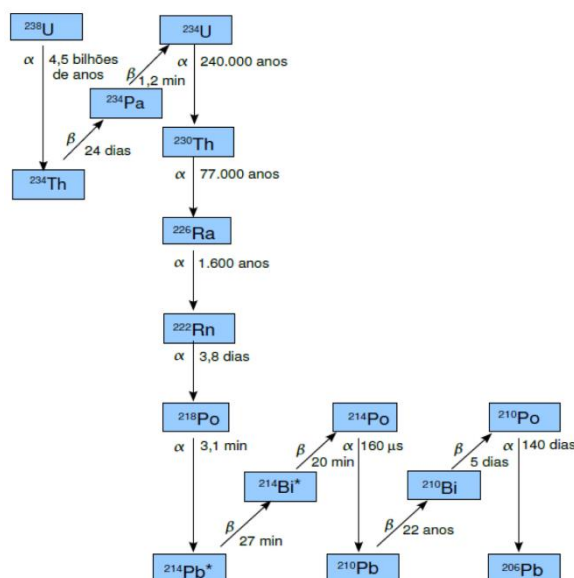


Figura 1. Esquema de decaimento da série do ^{238}U . Os símbolos α e β , ao lado das setas, indicam o tipo de decaimento e os tempos mostrados são as meias vidas (T). O asterisco (*) mostra que o isótopo é um emissor gama (γ). O ^{210}Pb é um intermediário (não estável) do decaimento radioativo do ^{238}U , sendo considerado um isótopo cosmogênico. (Adaptado de Umisedo, 2007).

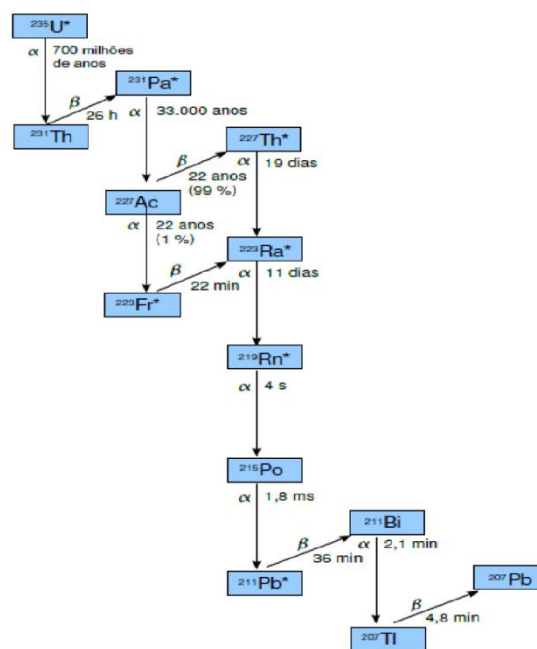


Figura 2. Esquema de decaimento da série do ^{235}U . Os símbolos α e β , ao lado das setas, indicam o tipo de decaimento e os tempos mostrados são as meias vidas (T). O asterisco (*) mostra que o isótopo é um emissor gama (γ). (Adaptado de Umisedo, 2007).

Os isótopos de Pb apresentados, com exceção do ^{204}Pb , são uma função da quantidade de urânio (U) e tório (Th) presentes em determinado compartimento geológico. Os processos geológicos afetam a quantidade de U e Th existentes e, por isso, os isótopos de Pb derivados destes elementos e, em

conjunto com o isótopo de referência ^{204}Pb , podem ser utilizados como uma ferramenta na investigação da natureza e da cronologia destes processos. Como a composição isotópica de Pb do material geológico é uma função das três cadeias de decaimento independentes, há um grande potencial para a variabilidade isotópica nos minerais. Assim, a composição isotópica de Pb nos diferentes tipos de rocha é um registro dos ambientes químicos onde esse elemento residiu, podendo ser utilizada na compreensão da evolução geológica de terrenos, na determinação de idades de rochas e em estudos ambientais (Magdaleno & Ruiz, 2009).

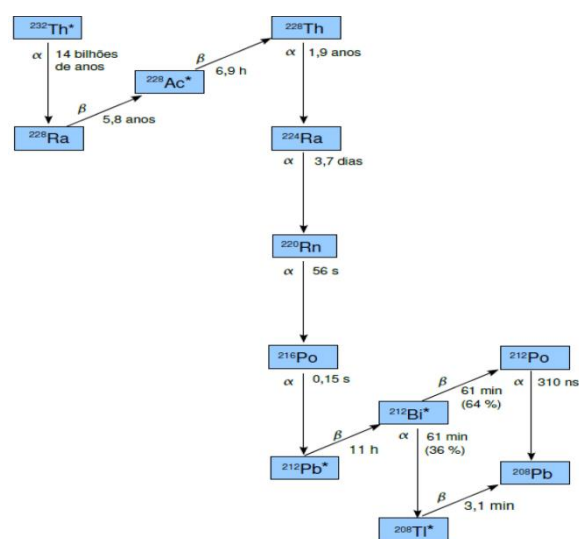


Figura 3. Esquema de decaimento da série do ^{232}Th . Os símbolos α e β , ao lado das setas, indicam o tipo de decaimento e os tempos mostrados são as meias vidas (T). O asterisco (*) mostra que o isótopo é um emissor gama (γ). (Adaptado de Umisedo, 2007).

3. O Pb PRIMORDIAL E O Pb RADIOGÊNICO.

A variabilidade nas composições isotópicas de Pb encontradas para as mais distintas amostras pesquisadas, resulta da existência de dois tipos diferentes de Pb: o chumbo primordial (ou comum) e o chumbo radiogênico, os quais, associados ou não, respondem pela assinatura isotópica de uma determinada amostra (Bollhöfer, 2003).

O Pb não ocorre somente como filho radiogênico do urânio (U) e (Th), mas também forma os seus próprios minerais, sobretudo, combinado com enxofre (S), na forma de sulfetos (S^{-2}), dos quais U e Th são excluídos de sua estrutura. A esse Pb, dá-se o nome de Pb primordial (ou comum), sendo reconhecido como qualquer Pb proveniente de uma fase mineral com razões U/Pb e/ou Th/Pb extremamente baixas ou próximas de zero, de tal forma que nenhuma quantidade significativa de Pb radiogênico tenha sido gerada *in situ* desde sua formação (Gulson, 1989; Ketterer et al., 2010).

O uso dos isótopos de Pb começou no início do século XX, com o estudo em galenas, e teve

destaque quando Patterson (1956), através da obtenção das composições isotópicas de Pb em meteoritos, determinou a idade da Terra, calculada em $4,55 \pm 0,07$ Ga. Além disso, o citado autor determinou, através da análise da troilita, mineral encontrado no meteorito Canyon Diablo, a composição isotópica do Pb primordial, ou seja, aquela da época da formação da Terra (Murthy & Patterson, 1962). Mais tarde, as composições isotópicas do Pb do mineral troilita, do mesmo meteorito, foram medidas com maior precisão por Tatsumoto et al. (1973) (Tabela 1).

Tabela 1. Composições isotópicas de Pb para o meteorito Canyon Diablo.

$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Referência (meteorito)
9,56	10,42	29,71	Murthy & Patterson (1962)
9,307	10,294	29,476	Tatsumoto et al. (1973)

Segundo Bollhöfer & Martin (2003), o Pb primordial apresenta uma abundância isotópica relativa constante. Abundância isotópica é a abundância relativa de um isótopo de chumbo em relação a todos os átomos de chumbo somados. A abundância isotópica relativa determinada para o Pb primordial, segundo Tatsumoto et al. (1973), é observada na Tabela 2.

Tabela 2. Abundância relativa para os isótopos no mineral troilita (Canyon Diablo). Fonte: Tatsumoto et al. (1973)

Abundância Isotópica	Isótopos			
	^{204}Pb	^{206}Pb	^{207}Pb	^{208}Pb
	2 %	18,6 %	20,6 %	58,9 %

Assim, em uma amostra do meteorito Canyon Diablo, no mineral troilita, determinou-se a abundância isotópica relativa para o Pb primordial, onde 2% de todos os átomos de chumbo (Pb) são do isótopo ^{204}Pb , 18,6% são do isótopo ^{206}Pb , 20,6% são do isótopo ^{207}Pb e 58,9% do isótopo ^{208}Pb . Segundo Long (1999) e Bollhöfer & Martin (2003), apenas o isótopo ^{204}Pb é considerado como sendo exclusivamente primordial, já que os demais isótopos, presentes na composição da abundância isotópica relativa do mineral troilita e associados ao Pb primordial, encontram-se, também, associados ao segundo tipo de Pb: o Pb radiogênico derivado do decaimento radioativo dos elementos U e Th e que devido a razão U/Pb ser extremamente baixa no mineral (0,025) foi considerado por Patterson praticamente insignificante. (Figura 4).

Segundo Cheng & Hu (2010), o ^{204}Pb , o isótopo menos abundante e o único isótopo não radiogênico, apresenta abundância relativa constante (Russell & Farquhar, 1960; Long, 1999) de aproximadamente 1,4% desde a formação da Terra, enquanto a abundância isotópica relativa dos outros

isótopos (^{206}Pb , ^{207}Pb e ^{208}Pb) aumentam com o passar do tempo. Na Tabela 3 podemos observar, a variação das abundâncias isotópicas relativas para os isótopos estáveis de Pb em materiais terrestres.

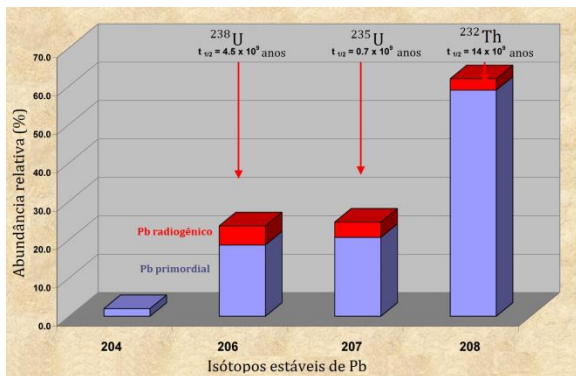


Figura 4 – Sistemática isotópica de Pb, mostrando os dois tipos de Pb: Pb primordial (em azul) e o Pb radiogênico (em vermelho). O Pb radiogênico (^{206}Pb , ^{207}Pb e ^{208}Pb) é produzido no topo do Pb primordial (^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb e ^{208}Pb , sendo o ^{204}Pb exclusivamente primordial), evidenciando o aumento das suas abundâncias relativas. Modificado de Bollhöfer & Martin (2003).

Tabela 3. Variações das abundâncias relativas para os isótopos estáveis de Pb em materiais terrestres. Fonte: Rosman & Taylor (1998)

Isótopos estáveis de Pb	Menor abundância isotópica (%)	Maior abundância isotópica (%)
^{204}Pb	1,04	1,65
^{206}Pb	20,84	27,48
^{207}Pb	17,62	23,65
^{208}Pb	51,28	56,21

A evolução dos isótopos de Pb em rochas e depósitos minerais, ao longo do tempo, é geralmente complexa. Podemos admitir, de forma generalizada, que as composições isotópicas evoluíram, ao longo do tempo, em função da produção do Pb radiogênico formado a partir do decaimento radioativo do U e Th. Assim, desta forma, a evolução dos isótopos de Pb em uma rocha se dá a partir da sua cristalização (como exemplo de uma rocha ígnea) e depende de suas razões U/Pb e Th/Pb iniciais. Portanto, quanto mais altas forem as razões U/Pb e Th/Pb, mais radiogênicas serão as composições isotópicas de Pb medidas, hoje, nas rochas.

As galenas (PbS), pelo fato de não permitirem a entrada de U e Th na sua estrutura, apresentarão razões U/Pb e Th/Pb extremamente baixas ou próximas de zero, não ocorrendo, portanto, o Pb derivado do decaimento dos elementos U e Th, ou seja, não há a produção de Pb radiogênico após a sua formação. Consequentemente, ao analisarmos as composições isotópicas de Pb em galenas, estaremos observando as composições isotópicas de Pb da época de sua formação. Assim, cada depósito

mineral de Pb, possuirá uma composição isotópica típica, conhecida como assinatura isotópica, que irá variar em função da idade do referido depósito.

Em um cenário ambiental, natural ou antrópico, onde se busca a cada dia, a correlação entre o elemento e a fonte que o gerou, chama-se a atenção para a importância do significado desse Pb primordial e sua contribuição para rastrear e caracterizar fontes geradoras de enriquecimento e/ou poluição e/ou contaminação. Assim, é importante considerar e/ou enxergar os depósitos de Pb existentes e/ou extintos, como fornecedores de matéria prima, e/ou parte dela, para a composição de produtos derivados de universos industriais distintos, incorporando o chumbo (Pb) em suas tecnologias e/ou processos. Dessa forma, em estudos ambientais, o Pb presente nesse produto, tecnologia e/ou processo, quando disperso por atividades antrópicas, segundo Nriagu (1989), irá possuir as características isotópicas do minério ou fonte de onde ele foi derivado

Segundo Bollhöfer & Martin (2003), medidas de razões isotópicas de Pb foram aplicadas extensivamente em estudos ambientais, principalmente para distinguir e rastrear a origem da fonte poluidora através das diferentes fontes de Pb associadas ao uso de Pb-tetraetila na gasolina, ocorrida no início do século XX (Chow *et al.*, 1975; Rosman *et al.*, 1993; Bollhöfer e Rosman *et al.*, 2000, 2001). Naquela época, os principais depósitos fornecedores de Pb para as destilarias de petróleo se concentravam no meio-oeste americano, onde ocorrem os depósitos tipo Mississipi-valley (encaixados em sedimentos carboníferos). Segundo Rosman *et al.* (1993), a assinatura isotópica de Pb deste minério carbonífero passou a ser identificada em depósitos de gelo e sedimentos em vários continentes depositados desde 1920, o que perdurou até a metade da década de 1980, quando o uso de Pb em combustíveis foi abolido na maioria dos países.

Quando o elemento chumbo (Pb) ocorre como o filho radiogênico do U (^{206}Pb e ^{207}Pb) e Th (^{208}Pb), dentro de minerais ricos nesses elementos, é chamado de Pb radiogênico. Esse tipo de fonte de Pb é encontrada, principalmente, em minerais acessórios que possuem alta razão de U/Pb e Th/Pb, sendo antigos o suficiente para apresentarem uma quantidade significativa de Pb radiogênico que possa ser mensurada. Como exemplos de minerais que contêm Pb radiogênico mencionam-se zircão, apatita, epidoto, monazita, titanita e os minerais uraníferos como a uraninita, entre outros.

As pesquisas envolvendo o Pb radiogênico, são mais restritas e abrangem ambientes mineralizados em U (Th) e/ou outras práticas industriais, as quais

envolvem extração/beneficiamento de minérios tais como minério de Fe, Mn, Ti, Zr, Au, Fosfatos, Terras Raras, entre outros, os quais podem concentrar determinados radionuclídeos (principalmente U e Th - geradores naturais de Pb radiogênico). Os estudos de Gulson *et al.* (1989, 1992) e Ketterer *et al.* (2010) exemplificam, respectivamente, a abrangência do uso dos isótopos de Pb em áreas uraníferas e em atividades decorrentes de práticas industriais que envolvem radionuclídeos geradores de Pb radiogênico.

Assim, as razões isotópicas de Pb apenas variam de acordo com as suas fontes geológicas, e as composições isotópicas medidas nas amostras refletem aquelas das fontes de Pb ou representam resultados de uma mistura, se existirem fontes múltiplas de Pb na área investigada (Cheng & Hu, 2010). Assim, segundo esses autores, a composição isotópica característica de diferentes tipos de minerais contendo Pb é causada pela interação de um número de processos que incluem: i) o decaimento radioativo de U e Th em Pb; ii) a proporção relativa de U-Th-Pb no sistema; iii) a mistura de Pb provenientes de fontes distintas.

Segundo Gioia *et al.* (2006), Komárek *et al.* (2008) e Kylander *et al.* (2010) valores de razões isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ mais baixos são geralmente indicadores de influência antrópica, onde a entrada de Pb antrópico provoca a diminuição das razões de Pb natural evidenciando-se uma mistura de fontes.

Na maioria dos depósitos de Pb a razão isotópica de Pb é considerada menos radiogênica que nas rochas crustais ricas em minerais acessórios com elevadas razões U/Pb e Th/Pb.

Flegal & Partterson (1983), Bollhöfer & Rosman (2000), Blinder *et al.* (2001), Renberg *et al.* (2002) e Komárek *et al.* (2008) afirmam que a acumulação de Pb de origem antropogênica encontrada em ambientes naturais, como lagos, turfeiras, geleiras, águas oceânicas, é muito mais influenciada por fontes atmosféricas industriais, do que por aporte de descargas de esgoto domésticos e industriais.

Assim, ao investigar as assinaturas isotópicas de Pb em um determinado ambiente, considera-se ser importante avaliar a influência do Pb primordial e do Pb radiogênico na área e/ou matrizes ambientais utilizadas para a investigação.

4. AS ANÁLISES DE ISÓTOPOS DE Pb

As técnicas analíticas recentes usadas para a medida das razões isotópicas de Pb incluem a Espectrometria de Massa por Ionização Térmica (TIMS) ou por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS).

Os instrumentos por ICP-MS incluem aqueles à base de quadrupolo (ICP-QMS), com campo setorial (com campo magnético) (ICP-SFMS) e analisadores de massa time-offlight (ICP-TOF-MS). Cheng e Hu (2010) apresentam uma comparação entre essas técnicas, segundo os critérios de precisão, vantagem e limitação (Tabela 4).

Tabela 4. Comparação das técnicas TIMS, ICP-QMS e ICP-SFMS, usadas em análise isotópica de Pb.

Técnica analítica	Precisão da medida	Vantagens	Limitações
TIMS	0,001 – 0,01 % (< 0,1%)	técnica mais precisa, exata e confiável	requer a separação do Pb dos elementos presentes na matriz; requer tratamento químico extensivo e otimização da ionização e vaporização da amostra; amostra deve ser convertida em formas adequadas para o filamento de carga; pode ocorrer a contaminação do analito durante a preparação da amostra.
ICP-QMS	0,1 – 0,5 % (< 1%)	preparação e manuseio das amostras simplificados (requer separação mínima do Pb); análise rápida e alta taxa de transferência da amostra.	baixa acurácia e precisão
ICP-SFMS	< 0,05%	preparação e manuseio das amostras simplificados (requer separação mínima do Pb); análise rápida e alta taxa de transferência da amostra; maior sensibilidade e menor ruído eletrônico comparado ao ICP-QMS.	instabilidade do plasma pode comprometer a precisão da medida

As técnicas baseadas em campo setor podem ser equipadas com um único (SC) ou múltiplos (MC) coletores de detecção (Komárek *et al.*, 2008). Segundo Cheng & Hu (2010) e Komárek *et al.* (2008), TIMS, ICP-QMS e ICP-SFMS são técnicas destinadas às análises das razões isotópicas de Pb em amostras ambientais, entretanto, tais autores concordam que existem diferenças quanto aos critérios relacionados às vantagens, limitações e precisão de medidas. Dependendo da precisão analítica exigida, uma combinação destes métodos pode ser adotada para otimizar o processo de aquisição de dados. Um material de referência padrão (por exemplo, o NIST SRM 981) é necessário para a calibração do espectrômetro de massa e para a normalização das razões medidas para os quatro isótopos estáveis de Pb.

Cheng & Hu (2010) salientam que devido às pequenas variações na composição isotópica de diferentes materiais, é fundamental que as amostras não sofram contaminações após a coleta e que as medições sejam suficientemente precisas para detectarem essas pequenas diferenças, as quais respondem pela identificação das fontes específicas de Pb presentes nas amostras. Em estudos ambientais a concentração do elemento é muito importante para se avaliar o impacto antrópico e/ou a ocorrência de contaminações laboratoriais.

5. OS ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE Pb E SUAS APLICAÇÕES

O Pb é um metal utilizado desde a antiguidade e, estima-se que a contaminação da atmosfera com Pb ocorre desde o uso das primeiras tecnologias de fundição no sudeste da Ásia (~ 5000 anos), destinadas ao processamento de minérios de Pb para a produção de ligas de Pb-Ag (Komárek *et al.*, 2008). A produção mundial de Pb, desde então, sofreu incrementos, passando de 200 t/ano, naquela referida época, para 80000 t/ano na era do Império Romano (Patterson, 1971,1972; Adriano, 2001). Registros em testemunhos de gelo identificaram estas anomalias em pesquisas realizadas por Hong *et al.* (1994). Segundo esses autores, no período greco-romano, a principal fonte de Pb foi o depósito de Rio Tinto (Espanha), cuja conhecida assinatura isotópica de Pb permitiu a sua identificação no gelo da Groelândia. Durante a Idade Média, outros depósitos tiveram sua extração iniciada na Alemanha e na Inglaterra, cujas assinaturas também foram identificadas em depósitos de gelo na Europa (Rosman *et al.*, 2000).

No início do século XX, um novo aumento (1×10^6 t/ano) ocorreu devido às atividades industriais emergentes (Shiharata *et al.*, 1980; Adriano, 2001). Já nas décadas de 1960 e 1970, a utilização de um

composto organometálico (Pb-tetraetila) como aditivo na gasolina, com o objetivo de se minimizar a corrosão interna dos motores a combustão, tornou-se a principal atividade humana geradora de dispersão de Pb na atmosfera em todo o mundo (Nriagu, 1990).

Os principais depósitos fornecedores de Pb para as destilarias de petróleo, naquela época, como já informado, eram do tipo Mississipi-valley. Na Itália, entre 1970-1975, foi realizada a substituição do Pb tipo Mississipi-valley (depósitos de Pb no meio-oeste americano) por Pb de depósitos australianos para a composição da gasolina. Através dos estudos de Plachon *et al.* (2003) foi possível verificar a precipitação de Pb gerado pela queima deste combustível nos registros glaciais em parte da Europa, naquele período. Rosman *et al.* (1998), em estudos em geleiras da Antártica, identificaram outras assinaturas de Pb em materiais derivados da queima de combustíveis fósseis, indicando a participação de outros depósitos de Pb, além do tipo Mississipi-valley sendo aditivados aos combustíveis. Landmeyer *et al.* (2003) caracterizaram fontes de Pb em águas subterrâneas contaminadas com gasolina e, verificaram que as assinaturas isotópicas foram semelhantes às assinaturas isotópicas característica de minerais à base de chumbo, em rochas locais do sudeste dos EUA e, que também estavam associadas às fontes naturais características de partículas de sedimento de material do próprio aquífero.

A eliminação progressiva dos compostos organometálicos (Pb-tetraetila) na gasolina, fez com que a contribuição relativa de Pb derivado de atividades industriais, como fonte de poluição atmosférica, aumentasse (Nriagu & Pacyna, 1988; Nriagu, 1990; Véron *et al.*, 1999; Bollhöfer & Rosman, 2001). Em relação a essa eliminação do Pb-teraetila da gasolina, cita-se os estudos de Afonso *et al.* (1988) que constataram a diminuição da concentração de Pb presente na atmosfera da cidade de São Paulo, após a introdução do etanol como combustível.

Estudos envolvendo isótopos de Pb em sedimentos Quaternários tem mostrado a influência das atividades antrópicas locais como fonte geradora destes metais, como exemplos destes estudos citam-se Tatsumoto & Patterson (1963), Hirao *et al.* (1986), Graney *et al.* (1995), Monna *et al.* (2000), Bindler *et al.* (2001), Helland *et al.* (2002), Hinrichs *et al.* (2002) e Outridge *et al.* (2002).

Estudos da composição isotópica de Pb na atmosfera têm sido realizados em várias partes do mundo (Murozumi *et al.*, 1969; Shirahata *et al.*, 1980; Nriagu, 1989; Sturges & Barrie, 1987; Véron *et al.*, 1999) e permitem uma correlação temporal com os depósitos sedimentares recentes. Este tipo de

estudo pode ser realizado através da coleta direta de aerossóis ou de água de chuva (Luck & Othman, 2002) e baseia-se no tempo de permanência do Pb em suspensão ser de no máximo duas semanas, o que para alguns autores, justifica a correlação temporal entre a produção de poluentes e o registro sedimentar contemporâneo.

No Brasil, alguns estudos sobre a composição isotópica de Pb na atmosfera voltados à identificação de fontes geogênicas e/ou antropogênicas foram reportados por Aily, (2001), Babinski *et al.* (2003) e Gioia *et al.* (2010). Aily (2001) apresentou o primeiro banco de dados de isótopos de Pb em aerossóis para a cidade de São Paulo, coletados em períodos entre 1 e 2 dias, durante 12 meses, complementadas por análises de água de chuva, gasolina, álcool, entre outros materiais. Segundo o autor, foram identificadas fontes antropogênicas (associadas a resíduos industriais e queima de combustíveis) e geogênicas (correspondentes ao embasamento rochoso regional). Gioia *et al.* (2010) apresentaram os primeiros resultados de um estudo que investigou os processos que controlam as concentrações e fontes de Pb e material particulado na atmosfera da cidade de São Paulo. Os aerossóis foram coletados com alta resolução temporal (3 horas), durante um período de quatro dias em julho de 2005. As maiores concentrações de Pb medidas coincidiram com a liberação de fogos de artifício durante os eventos festivos e encontravam-se associadas à alta ocorrência de trânsito. O banco de dados de alta resolução destacou o impacto que um evento transitório singular pode ter sobre a qualidade do ar, mesmo em uma megacidade.

Em adição, citam-se os trabalhos de Moraes *et al.* (2004) sobre a presença de Pb em sedimentos fluviais no Vale do Rio Ribeira de Iguape, nas proximidades dos depósitos de chumbo de Pannels, interior de São Paulo, de Geraldles *et al.* (2006) sobre a contaminação por duas fontes distintas de Pb antropogênico em sedimentos na Baía de Guanabara, provenientes dos rios Surui e Iriri, bem como, o de Santos *et al.* (2012) que avaliaram as contribuições antropogênicas através das assinaturas isotópicas de Pb obtidas em sedimentos de fundo da Foz do Rio Guamá e da Baía do Guajará (Belém-Pará).

Isótopos de Pb foram utilizados para informar o registro atual e histórico do Pb em lagos do Distrito Federal e do Estado de Goiás, determinados através da composição isotópica de Pb em diversos materiais, como: particulado atmosférico, água, sedimentos recentes, combustíveis, entre outros (Gioia, 2004; Gioia *et al.*, 2006). No Lago Paranoá, no Distrito Federal, os autores, através de estudos isotópicos nas fases de lixiviado, residual e total dos

sedimentos, comprovaram que a fase lixiviada em sedimentos, com variação da composição isotópica de Pb ($1,1526 < {}^{206}\text{Pb}/{}^{207}\text{Pb} < 1,1971$), mostrou-se mais eficiente para distinguir as fontes geogênicas das antropogênicas, o que evidenciou a ação antrópica correlacionada mais significativamente com a adsorção de combustíveis de barcos nos sedimentos e com a proximidade de estações de tratamento de esgoto, constatando-se a contaminação em Pb, do que a influência atmosférica.

Segundo Ketterer *et al.* (2010), a maioria dos estudos isotópicos de Pb publicados na área ambiental, têm investigado o Pb, denominado de “comum”, ou seja, o Pb que evoluiu em um ambiente geológico contendo ${}^{238}\text{U}$, ${}^{235}\text{U}$ e ${}^{232}\text{Th}$ em quantidades relativas típicas da composição da crosta. Segundo esses autores, o Pb encontrado no ambiente pode ser explicado pela mistura formada de Pb proveniente do *background* presente na área investigada, acrescido de Pb derivado de fontes poluentes industriais, indicando as componentes geogênica e antrópica.

Estudos envolvendo isótopos de Pb, na área da mina de urânio Ranger, região norte da Austrália, como indicadores de infiltração em torno da barragem de rejeito, foram realizados por Gulson *et al.* (1989). Segundo os autores, as assinaturas de Pb, provenientes da mineralização de urânio (corpo de minério), são diferentes daquelas oriundas da barragem de rejeito, motivo pelo qual, a aplicabilidade dos estudos isotópicos de Pb se mostrou eficiente na investigação voltada à identificação de pontos de infiltração.

Já em Ohio (USA), Ketterer *et al.* (2010) desenvolveram estudos isotópicos de Pb em sedimentos do rio Ashtabula, próximo a duas importantes áreas industriais relacionadas à produção de TiO_2 , onde a ilmenita (FeTiO_3), associada ao zircão e monazita (minerais que apresentam entre outros elementos, os elementos radioativos U e Th), era utilizada como matéria prima. Tais autores utilizaram a ferramenta de isótopos de Pb para verificar a presença de contaminação do Pb radiogênico em sedimentos. Concluíram que o Pb radiogênico estava associado à contaminação antropogênica de materiais radioativos de ocorrência natural (NORM - *Naturally Occurring Radioactive Materials*) no ambiente investigado, influenciando significativamente a assinatura isotópica dos sedimentos do rio Ashtabula. O estudo realizado por Ketterer *et al.* (2010) demonstrou a utilidade dos isótopos de chumbo para traçar a contaminação por Pb radiogênico oriundo de práticas industriais, as quais envolviam recursos naturais que concentravam determinados radionuclídeos, em um grau

significativo, que se não controlados, poderiam gerar riscos ao ser humano e ao ambiente circundante.

Nos estudos de Ketterer *et al.* (2010), os autores obtiveram razões isotópicas características de três padrões de Pb, os quais foram denominados: Pb Comum, Pb Torogênico (associado a ambientes químicos ricos em Th e empobrecidos em U e Pb) e de Pb Uranogênico (associado a ambientes químicos empobrecidos em Th e Pb e enriquecidos em U), o qual, segundo os autores, teria sido concentrado pela atividade de beneficiamento da ilmenita (FeTiO₃). Assim, as assinaturas isotópicas de Pb, evidenciadas nas pesquisas de Ketterer *et al.* (2010), apresentaram-se como uma mistura de três fontes no ambiente investigado. É válido mencionar que Ketterer *et al.* (2000) investigaram essa mesma área em Ohio (USA), utilizando isótopos de U em sedimentos do rio Ashtabula, e até a presente data, não haviam estudos que abordassem com detalhes a origem da contaminação por Urânio na área investigada. Tais autores identificaram como sendo antropogênica a contaminação por Urânio nos sedimentos do rio Ashtabula (Ohio – USA), comprovando a influência das áreas industriais na contaminação do rio. No entanto, Ketterer *et al.* (2010) ressaltaram a vantagem do método de isótopos de Pb em relação ao de isótopos de U, já que as razões isotópicas de Pb não sofrem alteração quando submetidas a processos industriais.

6. INTERPRETAÇÃO DE DADOS ISOTÓPICOS EM DIAGRAMA DE TRÊS ISÓTOPOS

É possível, para qualquer cenário investigativo (antropizado ou não), a utilização dos isótopos estáveis de Pb como traçadores ambientais. Assim sendo, pode-se delimitar um setor espacial no diagrama de três isótopos $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, a partir de dados geogênicos (presentes na literatura ou passíveis de serem obtidos por amostragens, i.e., testemunhos de sondagens de rochas e outros) correspondentes à região pesquisada, e de outros dados que apresentem referências pertinentes ao processo investigativo (i.e., antrópicas em U e/ou Pb) formando uma área delimitada por linhas tracejadas.

A Figura 5 ilustra o setor espacial, delimitado por linhas tracejadas, e gerado para a interpretação de dados isotópicos de Pb provenientes dos estudos de Vecchia (2015) na Província Uranífera do estado da Bahia. No contexto geológico, a Província é conhecida como o Complexo Granítico-Gnáissico Lagoa Real. Os albititos, com os quais se associam as anomalias uraníferas da região, correspondem ao produto de evento geológico com idade 1395 ± 4 Ma

(U-Pb, uraninita) que afetou os granitos São Timóteo de idade 1725 ± 5 Ma (U-Pb, zircão) (Maruejol *et al.*, 1987; Maruejol, 1989).

Pela figura 5 nota-se as possibilidades de diagnósticos antropogênicos à medida que os dados isotópicos se distanciam do campo geogênico. Assim, as setas em azul, indicam o enriquecimento antrópico em Th, à esquerda e, o enriquecimento antrópico em U, à direita. O enriquecimento antrópico em Th é caracterizado pelo incremento significativo no valor da razão $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ em detrimento do valor observado para a razão $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. Já o enriquecimento antrópico em U, é caracterizado pelo incremento significativo no valor da razão $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ em detrimento do valor observado para a razão $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. A seta vermelha, na figura 5, indica o distanciamento dos dados isotópicos obtidos na investigação, em relação aos dados da referência geogênica. Assim, é possível observar uma diminuição nos valores das razões isotópicas $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, quando comparados aos valores mais radiogênicos, característicos das razões isotópicas de fontes geogênicas, pertinentes ao contexto da mineralização uranífera. Essa alteração de valores das razões isotópicas, observável para amostras presentes no setor espacial delimitado, é o reflexo de entradas antrópicas de fontes em Pb, as quais modificam a composição isotópica, fazendo com que a assinatura isotópica seja mais significativa em Pb primordial do que em Pb radiogênico.

Nota-se pela Figura 5, que a partir do setor espacial gerado no diagrama de três isótopos $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, foram diagnosticadas fontes antrópicas em U, Th e Pb e fontes geogênicas.

A composição isotópica de dados geogênicos, ou seja, aquela relacionada ao Pb geogênico, será sempre formada pelo Pb radiogênico e Pb primordial, sendo que um destes estará presente de forma mais significativa na assinatura isotópica, dependendo do contexto da mineralização e/ou material envolvido no cenário investigativo (Figura 6).

Os dados isotópicos utilizados para avaliação do modelo proposto, provêm de uma área mineralizada em U, onde o Pb radiogênico encontra-se presente de forma significativa (Fig. 6a) na composição isotópica dos dados geogênicos (Cordani *et al.*, 1992) Já na referência utilizada para fontes em Pb (Moraes *et al.*, 2004), no caso uma Província mineralizada em Pb, o Pb geogênico era significativamente o Pb primordial (Fig. 6c), justificando sua localização mais abaixo, no setor espacial do diagrama de três isótopos.

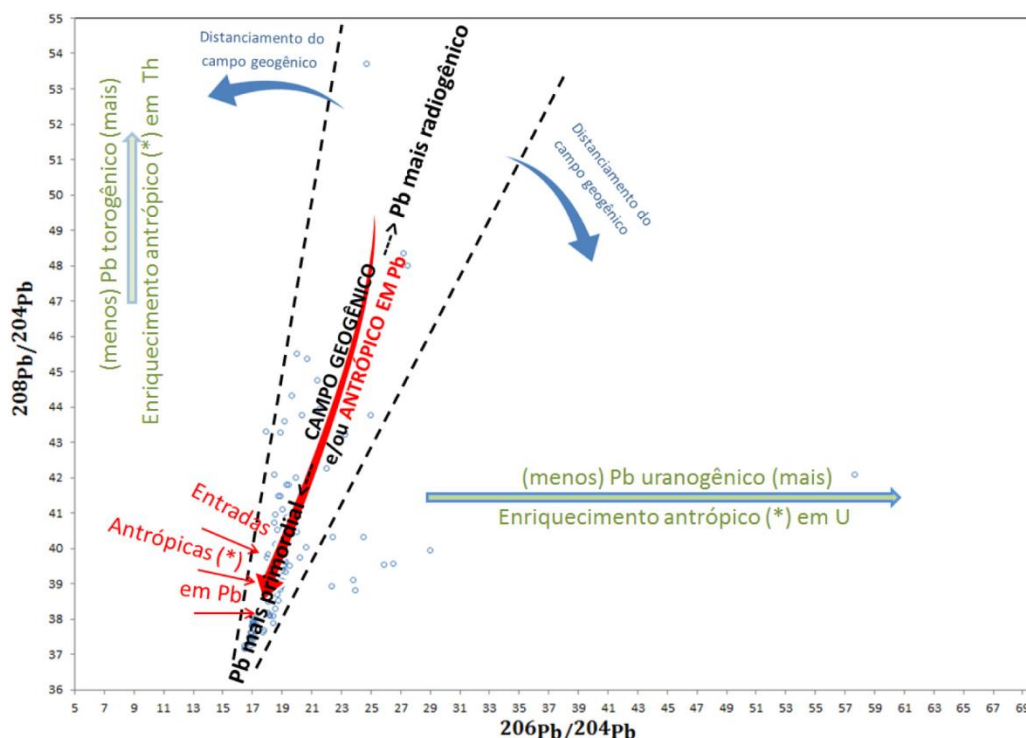


Figura 5 – Diagrama $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. As linhas pontilhadas delimitam o setor espacial, viabilizado pelo uso de dados geogênicos e/ou outras referências pertinentes ao contexto investigativo no diagrama de três isótopos. O enriquecimento antrópico em Th, segundo Gulson et al. (1989), não foi observado na área investigada, e está representado aqui apenas como indicativo de probabilidades em área de mineralização de U e/ou Th.

Para o caso de mineralizações de titânio (Ketterer et al., 2010), no setor espacial (Figura 6b), resulta evidente a presença de Pb radiogênico de forma menos significativa que o Pb radiogênico da mineralização uranífera (Figura 6a), porém, em maior participação que o Pb primordial na composição isotópica dos dados. Assim, pode-se constatar pelas figuras (5 e 6) que quanto mais acima plotam as amostras no setor espacial, maior a influência de Pb radiogênico na composição isotópica das assinaturas. E, quanto mais abaixo, maior a participação do Pb primordial na composição isotópica das assinaturas.

As amostragens de matrizes ambientais diversas (i.e., água, solo, sedimento, flora) a serem investigadas que permanecerem no setor espacial consolidado e, se localizarem próximas as referências geogênicas (Figuras 6, 7a e 7f), apresentarão grandes probabilidades de terem influências dessas fontes geogênicas em suas composições isotópicas de Pb (i.e., a grande maioria das amostras de sedimentos em Lagoa Real). Os cenários investigativos observados nas Figuras 6, 7a

e 7f são característicos de ambientes não antropizados.

No entanto, se as amostras situarem no setor espacial consolidado (nos limites internos das linhas tracejadas), mas permanecerem distante das amostras de referência geogênica, vindo a se localizarem mais abaixo (por exemplo, a grande maioria das amostras de água subterrânea), entende-se que o Pb geogênico sofreu alteração por entradas antrópicas em Pb, provenientes de fontes em Pb (Figuras 7d e 7e). Assim, esse comportamento no setor espacial passa a ser representativo de um campo geogênico (Figuras 6, 7a e 7f) e antrópico em Pb (Figuras 7d e 7e), ou seja, um ambiente não antropizado e antropizado respectivamente.

As amostragens investigadas isotopicamente que vierem a se distanciar desse campo geogênico, indicarão, se a direita do campo geogênico (Figura 7b), probabilidade de Pb uranogênico, indicando enriquecimento antrópico em U e, se a esquerda do campo geogênico (Figura 7c), a probabilidade de Pb torogênico (enriquecimento antrópico em Th).

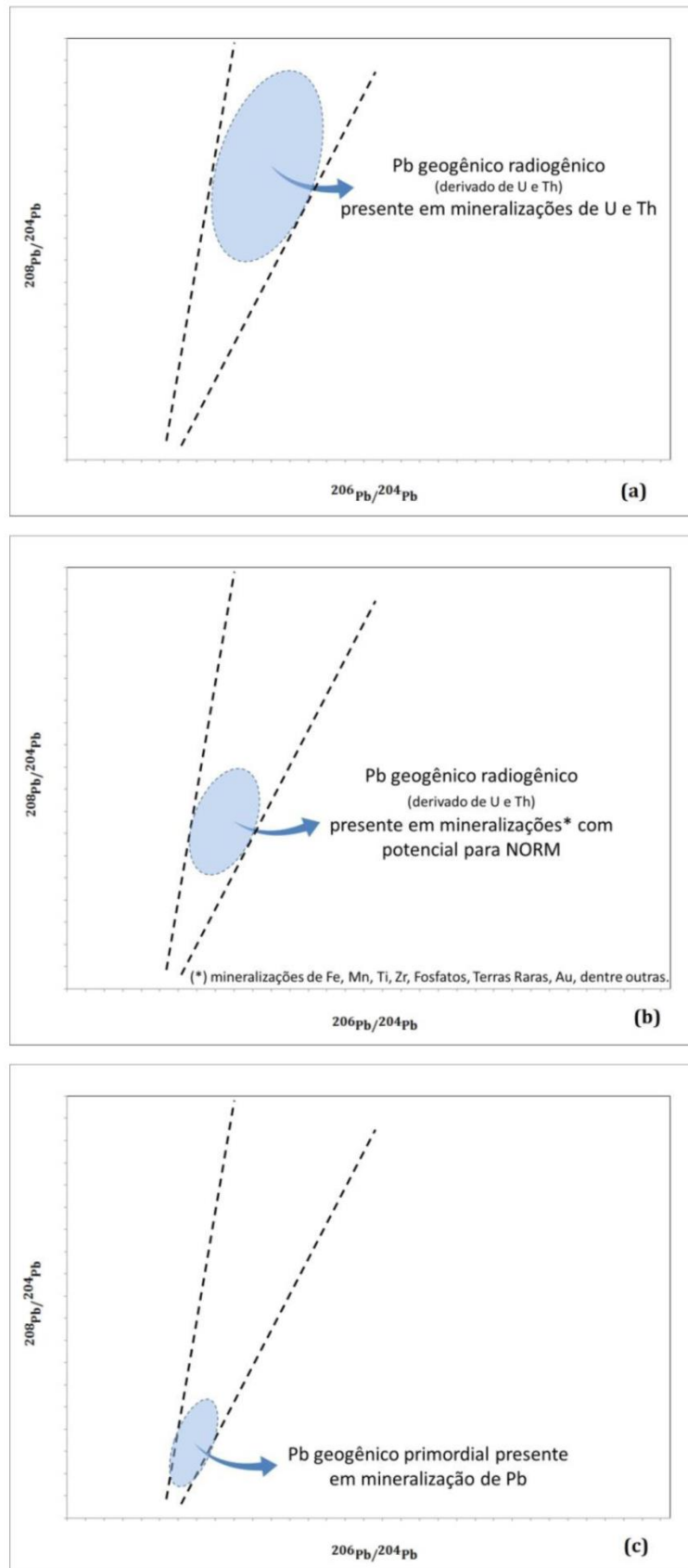


Figura 6 – Campos do Pb geogênico nos setores espaciais característicos das seguintes mineralizações: (a) mineralização de U e Th. Aqui o Pb radiogênico é mais significativo que o Pb primordial na composição isotópica dos dados, (b) mineralização com potencial NORM (Pb radiogênico é menos significativo que o Pb radiogênico presente em uma mineralização de U e Th, porém, mais expressivo que o Pb primordial presente em uma mineralização de Pb) e (c) mineralização de Pb (Pb primordial é mais significativo que Pb radiogênico).

Semelhantemente ao realizado na Província Uranífera, entende-se ser possível, mediante a escolha de referências isotópicas geogênicas e antrópicas, compatíveis com o cenário investigativo, viabilizar o setor espacial no diagrama de três isótopos que assegure um diagnóstico confiável para a região amostrada. Além disso, verifica-se a possibilidade de uma investigação multitemporal, onde, o monitoramento isotópico das matrizes ambientais de interesse, permitem o acompanhamento dos cenários investigativos (Figura 8).

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Dados relativos às referências geogênicas e/ou antrópicas, pertinentes ao contexto da região de estudo (i.e., mineralizações de U, mineralizações de Pb, entre outras mineralizações com potencial NORM), quando associados aos dados isotópicos de Pb obtidos em amostragens distintas e plotados em

diagrama $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, permitem o reconhecimento de ambientes com influências de fontes geogênicas e/ou antrópicas para qualquer cenário investigativo.

Um problema ambiental da atualidade é aquele que envolve os materiais radioativos de ocorrência natural - NORM (*Naturally Occurring Radioactive Materials*), provenientes de práticas industriais, as quais envolvem extração/beneficiamento de minérios, tais como de Fe, Mn, Cu, Au, Al, Ta/Nb, Ag, Ni, Mo, Zn, Sn, Ti, Zr, fosfatos e terras Raras. Esses minérios podem concentrar determinados radionuclídeos (principalmente U e Th - geradores naturais de Pb radiogênico), a um grau significativo em seus processos de beneficiamento, que se não controlados podem gerar riscos ao ser humano e ao meio ambiente. Nesse sentido, destaca-se o uso dessa ferramenta isotópica de Pb para indicar e monitorar possíveis contaminações em áreas que apresentem mineralização com potencial NORM .

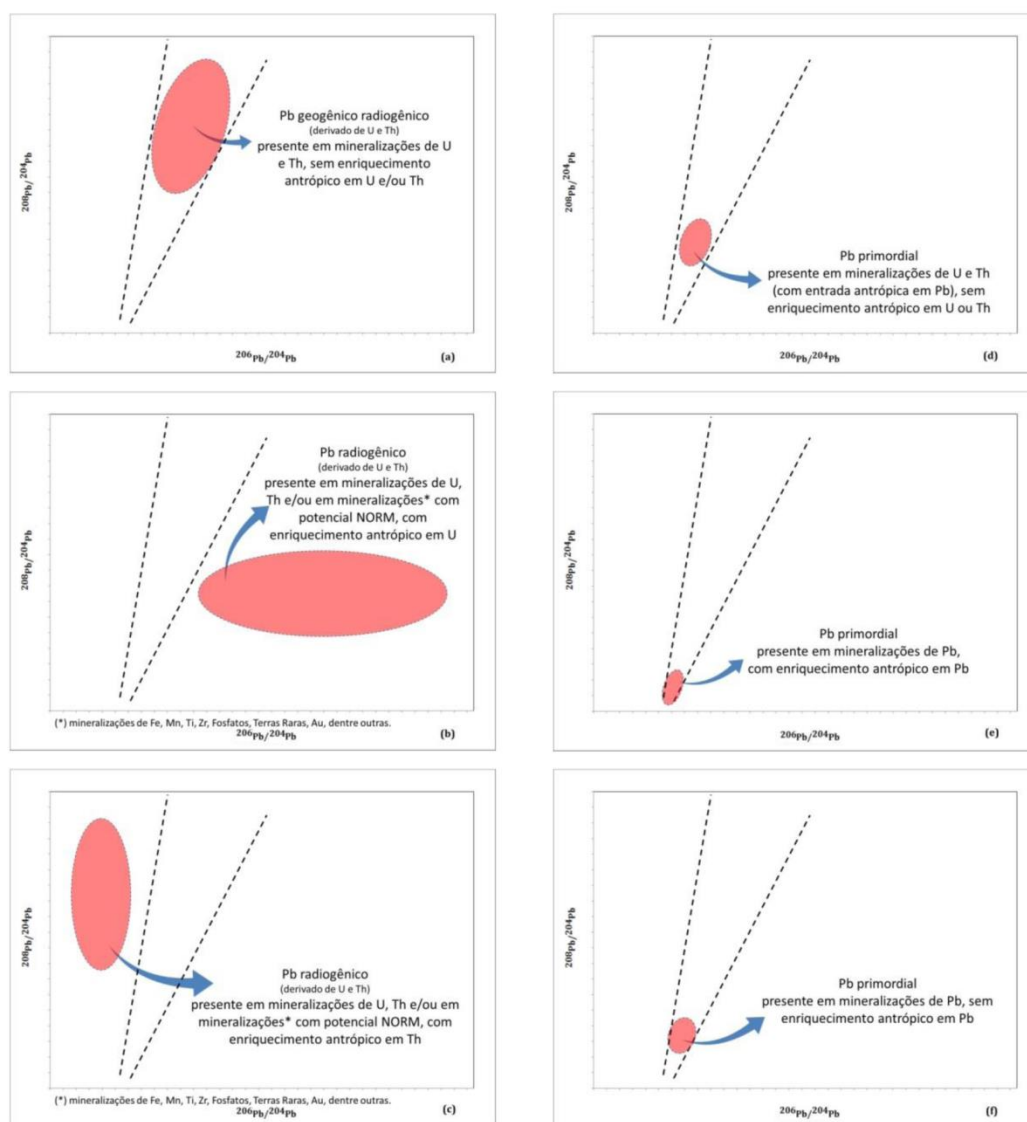


Figura 7 – Possibilidades de cenários investigativos em regiões que apresentem mineralizações de U e Th, mineralizações com potencial NORM e mineralizações de Pb. Cenários não antropizados: (a) e (f). Cenários antropizados: (b), (c), (d) e (e).

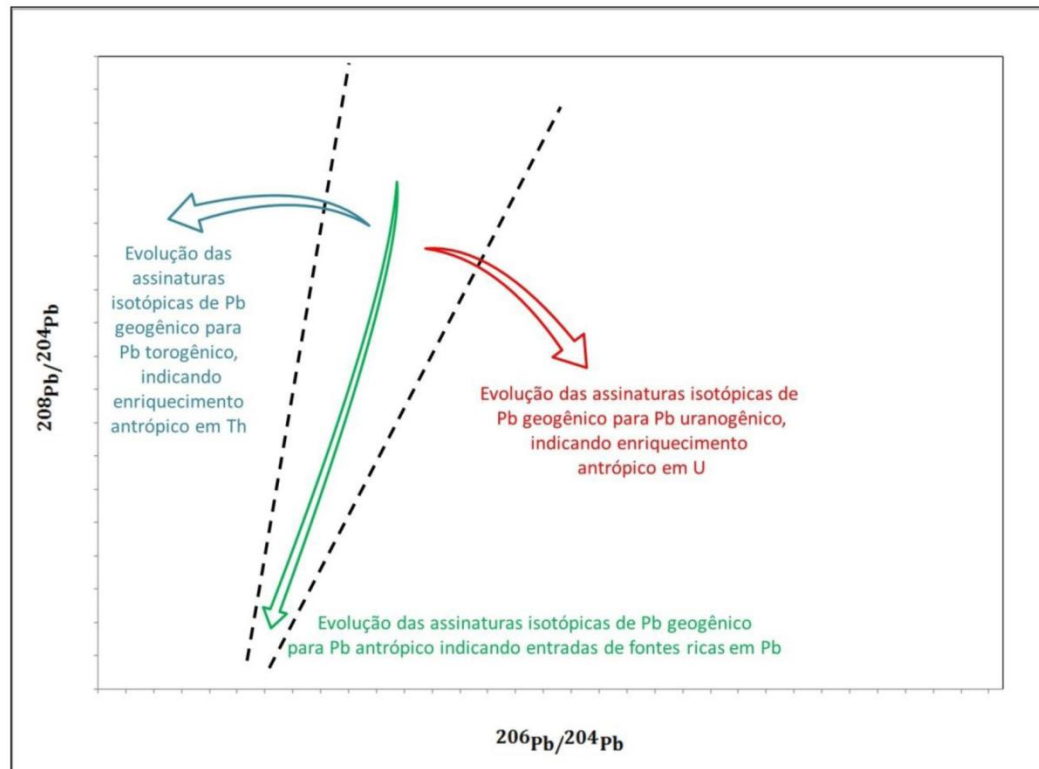


Figura 8 – Investigação Multitemporal: Monitoramento das assinaturas isotópicas de Pb e possíveis diagnósticos para cenários investigativos.

8. AGRADECIMENTOS

Agradecemos aos órgãos de fomento, CNPq (MCT/CT- Mineral Processo: 550252/2011-8), FAPEMIG (Projeto-CRA PPM 00179/13 e Projeto-TEC-APQ-01770-13 e TEC - PPM-00046-13) e CNEN pelo apoio financeiro fornecido por meio de bolsa de doutorado. Ao geólogo e pesquisador James Vieira Alves pela viabilização junto ao CDTN/CNEN e pelo suporte técnico. Ao geólogo Evando Carele de Matos, Superintendente de Desenvolvimento de Projetos INB/Caetité/BA, pelo suporte de campo do doutorado.

9. REFERÊNCIAS

- Adriano, D.C. 2001. Trace elements in the terrestrial environments: biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals. Springer, New York: 871p.
- Alfonso, C.D., Romano, J., Martins, M.H.R.B., Godinho, R. 1988. Chumbo na atmosfera de São Paulo: uma comparação dos teores encontrados antes e depois da introdução do etanol como combustível. São Paulo: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), p.303-308.
- Ahberg, G., Gustafsson, O., Wedel, P. 2006. Leaching of metals from sewage sludge during one year and their relationship to particle size. Environ Pollut, 144:545-553.
- Aily, C. 2002. Caracterização isotópica de Pb na atmosfera: um exemplo da cidade de São Paulo. 76 f. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências, USP-São Paulo,
- Babinski, M., Aily, C., Ruiz, I.R., Sato, K. 2003. Pb isotopic signatures of the atmosphere of the São Paulo city, Brazil. J. Phys. IV France, 107: 87-90.
- Bindler, R., Renberg, I., Anderson, N.J., Appleby, P.G., Emteryd, O., Boyle, J. 2001. Pb isotope ratios of lake sediments in west Greenland: inferences on pollution sources. Atmosph. Environ. 35:4675-4685.
- Bollhöfer, A., Chisholm, W., Rosman, K.J.R. 1999. Sampling aerosols for lead isotopes on a global scale. Anal. Chim. Acta, 390:227-235.
- Bollhöfer, A., Rosman, K.J.R. 2000. Isotopic source signatures for atmospheric lead: the Southern Hemisphere. Geoch. et Cosmoch. Acta, 64:3251-3262.
- Bollhöfer, A., Rosman, K.J.R. 2001. Isotopic source signatures for atmospheric lead: the Northern Hemisphere. Geoch. et Cosmoch. Acta, 65:1727-1740.
- Bollhöfer, A., Martin, P. 2003. Sampling aerosols for lead isotopes on a global scale. Unpublished paper.
- Bollhöfer, A. 2003. The use of lead isotopes for research and monitoring the environmental impacts of uranium mining. Darwin: Environmental Research Institute of the Supervising Scientist, 24p. Disponível em: <http://www.environment.gov.au/system/files/resources/00220cf6-cd5b-4852-a21c-b9db53ff975b/files/ir462.pdf>. Acessado em 20 out 2013.
- Cheng, H., Hu, Y. 2010. Lead (Pb) isotopic fingerprinting and its applications in lead pollution studies in China: A review. Environ Pollut, 158:1134-1146.
- Chow, T.J., Snyder, C.B., EarL, J.L. 1975. United Nations FAO and International Atomic Energy Association Symposium, Vienna, Austria (IAEA-SM-191/4), proceedings, p.95-108.
- Doe, B.R. Lead Isotopes. Springer-Verlag, Berlin, 137 p.

- Flegal, A.R., Patterson, C.C. 1983. Vertical concentration profiles of lead in the central Pacific at 15°N and 20°S. *Earth and Planetary Science Letters*, 64:19-32.
- Geraldes, M.C., Paula, A.H., Godoy, J.M., Valeriano, C. M. 2006. Pb isotope signatures of sediments from Guanabara Bay, SE Brazil: evidence for multiple anthropogenic sources. *J. Geochem. Explor.*, 88:384-387.
- Gioia, S.M.C.L. 2004. Caracterização da assinatura isotópica do Pb atual na atmosfera e no sistema lacustre do Distrito Federal e pre-antropogênica em Lagoa Feia-Go.. 146 f. Tese (Doutorado) - Universidade de Brasília – UnB, Brasília, DF.
- Gioia, S.M.C.L., Pimentel, M.M., Tessler, M., Dantas, E.L., Campos, J.E.G., Guimarães, E.M., Maruoka, M.T.S.; Nascimento, E.L.C. 2006. Sources of anthropogenic lead in sediments from an artificial lake in Brasília, central Brazil. *Sci. Total Environ.*, 356: 125-142.
- Graney, J.R., Halliday, A.N., Keeler, G.J., Nriagu, J.O., Robbins, J.A., Norton, S.A. 1995. Isotopic record of lead pollution in lake sediments from the Northeastern United States, *Geoch. Cosmoch. Acta*, 59:1715-1728.
- Gulson, B.L., Mizon, K.J., Korsch, M.J. 1989. Lead isotope as seepage indicators around a uranium tailings dam. *Environ. Sci. Technol.* 23:290-294.
- Gulson, B.L., Mizon, K.J., Korsch, M.J., Carr, G.R., Eames, J., Akber, R.A. 1992. Lead isotope results for waters and particulates as seepage indicators around the Ranger uranium tailings dam – a comparison with the 1984 results. Report 95, Supervising Scientist, Canberra.
- Helland, A., Göran, A., Skei, J. 2002. Source dependent behavior of lead and organic matter in the Glomma estuary, SE Norway: evidence from isotope ratios. *Marine Chem.*, 78:49-169.
- Hong, S., Candelone, J.P., Boutrons, C.F. 1994. Greenland ice evidence of hemisphere scale pollution for lead two millennia ago by Greek and Roman civilizations. *Sci.* 265: p.1841-1843.
- Hinrichs, J., Dellwing, O., Brumsack, H. J. 2002. Lead in sediments and suspended particulate matter of the German Bight: natural versus anthropogenic origin. *App. Geoch.*, 17:621-632.
- Hirao, Y., Mabuchi, H., Fukuda, E., Tanaka, H., Imamura, T., Todoroki, H., Kimura, K., Matsumoto, E. 1986. Lead isotope ratios in Tokyo Bay sediments and their implications in the lead consumption of Japanese industries. *Geoch. J.*, 20:1-15.
- Ketterer, M.E., Wetzell, W.C., Layman, R.R., Matisoff, G., Bouniwell, E.C. 2000. Isotopic studies of sources of uranium in sediments of the Ashtabula River, Ohio, USA. *Environ. Sci. Technol.* 34:966.
- Ketterer, M.E., Lane, D.A., Jordan, J.A. 2010. Unusually Radiogenic Lead (Pb) in Ashtabula River Sediments: An Isotopic Tracing Case Study Using Quadrupole ICP-MS. *Open Chem. Biometh. J.*, 3:202-209.
- Komárek, M., Ettler, V., Chrástný, V., Mihaljevič, M. 2008. Lead isotopes in environmental sciences: A review. *Environ. Intern.*, 34:562-577.
- Kylander, M.E., Klaminder, J., Bindler, R., Weiss, D. J. 2010. Natural lead isotope variations in the atmosphere. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 290: 44-53.
- Landmeyer, J.E., Bradley, P.M., Bullen, T.D. 2003. Stable lead isotopes reveal a natural source of high lead concentrations to gasoline-contaminated groundwater. *Environ. Geol.*, 45:12-22.
- Licht, O.A.B. A. 2001. Geoquímica Multielementar na Gestão Ambiental. Identificação e Caracterização de Províncias Geoquímicas Naturais, Alterações Antrópicas das Paisagens, Áreas Favoráveis à Prospecção Mineral e Regiões de Risco no Estado do Paraná, Brasil.. 209f. Tese de Doutorado. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 209p.
- Long, L. 1999. Lead isotopes. In: C. P. Marshall., R.W, Fairbridge, editors. *Encyclopedia of Geochemistry*. Kluwer Academic Publishers.
- Luck, J.M.; Othman, D.B.2002. Trace elements and Pb isotope variability during rainy events in the NW Mediterranean: constraints on anthropogenic and natural sources. *Chem. Geol.*, 182:443-460.
- Magdaleno, G.B., Ruiz, I.R. 2009. Metodologia Isotópica Pb-Pb no CPGeo-USP. Boletim de Resumos Expandidos. In: simpósio 45 anos de geocronologia no Brasil. São Paulo: Instituto de Ciências Exatas. Centro de Pesquisas Geocronológicas – CPGeo.
- Maruejol, P., Cuney, M., Fuzikawa, K., Netto, A. M., Poty, B. 1987. The Lagoa Real subalkaline granitic complex (south Bahia, Brazil): A source for uranium mineralizations associated with Na-Ca metassomatism. *Rev. Bras. Geog.*, v.17 n.4, p.578-594.
- Maruejol, P. 1989. Métasomatose alkaline et minéralisations uranifères: les albitites du gisement de Lagoa Real (Bahia, Brésil) et exemples complémentaires de Xihuashan (SE Chine), Zheltorechensk (Ukraine) et Chhuling Khola (Nepal central). 428f. These de doctorat. Centre de recherché Sur la Géologie de L'Uranium – CREGU. Nancy, France.
- Mihaljevič, M. Lead. 1999. In: C. Marshall, R. Fairbridge (eds). *Encyclopedia of geochemistry*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, p. 362-363.
- Monna, F., Hamer, K., Lévêque, J., Sauer, M. 2000. Lead isotopes as a reliable marker of early mining and smelting in the Northern Harz province (Lower Saxony, Germany). *J. Geochem Explor*, 68:201-210.
- Moraes, R.P., Figueiredo, B.R., Lafon, J.M. 2004. Pb-isotopic tracing of metal-pollution sources in the Ribeira Valley, southeastern Brazil. *Terra, v.1, n.1, p.:A19-A26*.
- Murozumi, H.I., Chow, T.J., Patterson, C.C. 1969. Chemical concentration of pollutant lead aerosols, terrestrial dusts and sea salts in Greenland and Antarctic snow strata. *Geoch. Cosmoch. Acta*, 33:1247-1294.
- Murthy, V.R.; Patterson, C.C. 1962. Primary isochron of zero age for meteorites and the earth. *J. Geophys. Res.*, 67:1161-1162.
- Nriagu, J.O. 1990. The rise and fall of leaded gasoline. *Sci Total Environ*, 92:13-28.
- Nriagu, J.O. 1989. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metal. *Nature*, 338:47-49.
- Nriagu, J.O.; Pacyna, J.M. 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, 333:134-139.
- Outridge, P.M., Hermanson, M.H., Lockhart, W.L. 2002. Regional variations in atmospheric deposition and sources of anthropogenic lead in lake sediments across the Canadian Arctic. *Geoch. Cosmoch. Acta*, 66:3521-3531.
- Patterson, C.C. 1956. Age of meteorites and the earth. *Geoch. Cosmoch. Acta*, 10: 230-237.
- Patterson, C.C. 1971. Native copper, silver and gold accessible to early metallurgist. *Am Antiq.*, 36:286-321.
- Patterson, C.C. 1972. Silver stocks and losses in ancient and medieval times. *Econ. Hist. Rev.* 25:205-235.
- Planchon, F.A.M., Van der velde, K., Rosman, J.R., Wolf, E.W., Ferrari, C.P., Boutron, C.F. 2003. One hundred fifty-years record of the lead isotopes in Antarctic snow from Coast Land. *Geoch. Cosmoch. Acta*, 67:693-708.

- Renberg, I., Brännvall, M.L., Bindler, R., Emteryd, O. 2002. Stable lead isotopes and lake sediments a useful combination for the study of atmospheric lead pollution history. *Sci. Total Environ.*, 292:45-54.
- Rieuwerts, J., Farago, M., Cikrt, M., Bencko, V. 1999. Heavy metal concentrations in and round households near a secondary lead smelter. *Monit Assess*, 58:317-335.
- Rosman, K.J.R., Chisholm, W., Boutron, C.F., Candelone, J.P., Görlach, U. 1993. Isotopic evidence for the source of lead in Greenland snows since the late 1960s. *Nature*, 362:333-334.
- Rosman, K.J.R., Taylor, P.D.P. 1998. IUPAC table of isotopic compositions of the elements. *Pure and App. Chem.*70:217-235
- Rosman, K.J.R., Van de veld, K., Boutron, C.F. 2000. A two century record of lead isotopes in high altitude Alpine snow and ice. *Earth Plan. Sci. Let.*, 176: 413-424.
- Russel, R.D., Farquhar, R.M. 1960. *Lead isotopes in geology*. Interscience Publishers, New York.
- Santos, S.N., Lafon, J.M., Corrêa, J.A.M. 2012. Distribuição e assinatura isotópica de Pb em sedimentos de fundo da Foz do rio Guamá e da Baía do Guajará (Belém – Pará). *Quím. Nova*, 35:249-256.
- Shirata, H., Elias, R.W., Patterson, C.C. Chronological variations in concentrations and isotope compositions of anthropogenic atmospheric lead in sediments of a remote subalpine pond. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, v.44, p.149-162, 1980.
- Sturges, W.T; Barrie, L.A. 1987. Lead 206/207 isotope ratios in the atmosphere of North America as tracers of US and Canadian emissions. *Nature*, 329:144-146.
- Tatsumoto, M.; patterson, C.C. 1963. Concentrations of common lead in some Atlantic and Mediterranean waters and snow, *Nature*, 99:350-352.
- Tatsumoto, M.; Knight, R. J.; Allegre, C.J. 1973. Time differences in the formation of meteorites as determined from the ratio of lead-207 to lead-206. *Science*, 180:1278-1283.
- Umisedo, N.K. 2007. Dose de radiação ionizante decorrente do uso de fertilizantes agrícolas. 2007. Tese (doutorado) - Universidade de São Paulo- Faculdade de Saúde Pública. São Paulo.
- Vecchia, A. M. D. 2015. Investigações Isotópicas de Pb em Águas Subterrâneas e Sedimentos – Província Uranífera de Lagoa Real – (Bahia). Tese de Doutorado. Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear. Comissão Nacional de Energia Nuclear. Belo Horizonte, 222p.
- Verón, A., Flament, P., Bertho, M.L., Alleman, L., Flegal, R. E Hamelin, B. 1999. Isotopic evidence of pollutant lead sources in northwestern France. *Atmosph. Environ.* 33:3377-3388.