4. COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO DOS ELEMENTOS

A geoquímica é a ciência que estuda a química da Terra tanto como um todo, como cada um dos seus componentes. Estuda a distribuição e migração, no espaço e no tempo, dos elementos químicos que constituem o globo terrestre. Esta ciência baseia-se na determinação da abundância dos elementos na Terra e no estudo da distribuição e migração dos mesmos, a nível individual, nas várias partes da Terra, nos minerais e rochas, tendo o objectivo de descobrir os princípios que governam essa distribuição e migração (Mason & Moore, 1982).

Os elementos químicos libertados do ambiente geoquímico primário (rochas, mineralizações, etc.) dispersam-se no ambiente secundário, ou seja, nos solos, nas águas e nos sedimentos. Os processos através dos quais se dá a transferência dos elementos entre o ambiente primário e o ambiente secundário são diversos, desde processos de meteorização à actividade humana.

Neste capítulo foi efectuada uma síntese do comportamento geoquímico dos quinze elementos seleccionados no âmbito do presente trabalho: o alumínio, o antimónio, o arsénio, o cádmio, o cálcio, o chumbo, o cobalto, o cobre, o crómio, o estanho, o ferro, o fósforo, o níquel, o silício e o zinco.

4.1. SELECÇÃO DOS ELEMENTOS

As principais razões que levaram à selecção deste grupo de elementos foram as seguintes:

- estes elementos podem fazer parte da estrutura dos principais minerais existentes nos sedimentos amostrados;
- certos elementos, como o ferro, o cobre e o fósforo, podem indicar e caracterizar actividades humanas em contexto arqueológico;
- alguns elementos, quando existem em concentrações elevadas, são indicadores de contaminação ambiental.

Assim sendo, o silício e o alumínio foram seleccionados por serem dos elementos mais abundantes da crusta e por fazerem parte da estrutura de muitos minerais que ocorrem nos sedimentos em estudo. O ferro foi escolhido, pois os óxidos de ferro juntamente com os

óxidos de alumínio têm um papel importante no comportamento dos metais. Além deste aspecto, o ferro e, também, o cobre são utilizados na manufactura de artefactos desde as mais antigas civilizações. Ao longo dos tempos, o Homem utilizou os metais em ligas diversas, algumas das quais caracterizam períodos da História. O cálcio e o fósforo integram a estrutura de alguns minerais que ocorrem nos sedimentos em estudo. É de referir que concentrações anómalas de fósforo podem ter um significado arqueológico. Os restantes elementos foram escolhidos por influenciarem a qualidade ambiental. Os elementos considerados poluentes, ou seja, aqueles elementos que de alguma forma entram na cadeia alimentar, na qual o Homem é o consumidor final, e que poderão existir em níveis considerados tóxicos são: o antimónio, o arsénio, o cádmio, o chumbo, o cobalto, o cobre, o crómio, o estanho, o níquel e o zinco.

4.2. SÍNTESE DO COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO DOS ELEMENTOS SELECCIONADOS

Em geoquímica, os elementos são classificados de acordo com a sua abundância na crusta terrestre em (Bonin, 1995; Jackson, 1997; Hancock & Skinner, 2000):

- elementos maiores, quando a sua concentração é superior a 1,0 % (> 10000 ppm);
- elementos menores, quando a sua concentração está compreendida entre 1,0 e 0,1 %;
- elementos vestigiais, quando a sua concentração é inferior a 0,1 % (< 1000 ppm).

Os limites classificativos variam um pouco de autor para autor. Na análise química de rochas e sedimentos, a concentração dos elementos maiores e menores é normalmente apresentada em percentagem em peso do respectivo óxido (wt %, *weight percents*) enquanto que para os elementos vestigiais é vulgar apresentar a sua concentração em partes por milhão (ppm ou mg/kg ou mg/L) ou até mesmo partes por bilião (ppb ou µg/kg ou µg/L). Existem alguns autores, como Adriano (1986), Faure (1991), Reimann & Caritat (1998), que classificam os elementos em: principais (concentrações em % em peso do respectivo óxido) e vestigiais (concentrações inferiores a 0,1 %). Neste trabalho, os elementos foram classificados em principais ou vestigiais e as concentrações foram expressas no sistema internacional de unidades (SI).

Neste item são apresentados quadros com algumas propriedades físico-químicas dos elementos seleccionados e outros com os teores médios destes elementos na crusta terrestre, em vários tipos de rochas e em solos.

Os óxidos dos elementos são classificados como ácidos, básicos ou anfotéricos (isto é, consoante as condições reaccionais, podem comportar-se como óxidos ácidos ou como óxidos básicos). Segundo o conceito de *Brönsted-Lowry*, ácido é toda a espécie química que pode ceder protões (a uma base presente), enquanto que base é toda a espécie química que pode captar protões (de um ácido presente). Os óxidos são ácidos ou básicos se produzirem ácidos ou bases, respectivamente, quando são dissolvidos em água ou reagirem como ácidos ou bases em certas reacções. Os óxidos metálicos normais são geralmente básicos e a maior parte dos óxidos não-metálicos são ácidos (Chang, 1994).

Neste estudo também se classificam os elementos em: metais, não metais e semi-metais ou metalóides. Os metais são elementos mais ou menos maleáveis, dúcteis, bons condutores do calor e da electricidade, enquanto que os não-metais são na generalidade elementos maus condutores do calor e da electricidade. Os semi-metais ou metalóides são elementos com propriedades intermédias entre os metais e os não-metais (Csuros & Csuros, 2000).

Nesta classificação são, ainda, utilizados os termos metal, não-metal e semi-metal ou metalóide pesado ou leve. O termo "metal pesado" é frequentemente usado na literatura, não sendo por vezes bem definido. Segundo alguns autores, entre eles, Adriano (1986) e Csuros & Csuros (2000), designa-se por "metal pesado" o grupo de elementos cuja densidade atómica é superior a 5 g/cm^3. Esta definição provoca confusão, pois baseia-se na escolha de um parâmetro físico e inclui elementos com parâmetros químicos muito diferentes. De acordo com outras definições (Csuros & Csuros, 2000; Duffus, 2002), que focam os parâmetros químicos, estes elementos são classificados em classe A (metais pesados: ácidos de Lewis, aceitadores de electrões, que apresentam tamanho grande e alta polarizabilidade), classe B (metais leves: ácidos de Lewis, aceitadores de electrões, que apresentam tamanho pequeno e baixa polarizabilidade) e elementos *borderline* (metais intermédios). Segundo Duffus (2002), o termo "metal pesado" deve ser abandonado, pois não apresenta uma base terminológica ou científica válida. O seu uso implica que o metal puro ou o semi-metal puro e os seus compostos apresentem as mesmas propriedades físico-químicas, biológicas e toxicológicas, o que não é verdade. Segundo este autor, para evitar o uso deste termo é necessário uma nova classificação baseada na tabela periódica. Na generalidade, o termo é usado para um grupo de metais e semi-metais (metalóides) que estão associados a contaminação e toxicidade. Contudo, não se encontra na literatura científica uma definição impositiva do termo. Assim sendo, neste trabalho o termo "pesado" foi aplicado a todos os elementos cuja densidade atómica é superior a 5 g/cm^3 e que estão normalmente associados a problemas de contaminação e toxicidade. Estes elementos estão frequentemente na natureza, ou seja, nas

rochas e nos minerais, pelo que a sua presença numa vasta gama de concentrações residuais é considerada normal nos solos, nos sedimentos, nas águas e nos organismos vivos. A contaminação provoca um aumento anormal das concentrações relativamente aos valores das concentrações residuais.

A concentração natural dos elementos nos solos resulta das rochas originárias mas, em áreas poluídas, os elementos podem apresentar concentrações muito elevadas, especialmente nos horizontes superficiais dos solos. Assim sendo, torna-se difícil distinguir a origem antrópica da origem natural destes elementos nos sedimentos e nos solos.

Alguns elementos têm um papel importante no metabolismo biológico do ser humano, sendo identificadas situações em que o mesmo elemento é a nível vestigial um constituinte essencial, podendo com o aumento da concentração tornar-se uma espécie com elevado efeito toxicológico. Por exemplo, o cobre e o zinco são essenciais à vida, mas em concentrações elevadas podem ser tóxicos (Allan, 1997).

Efectua-se, de seguida, uma síntese das características dos elementos químicos seleccionados, apresentada por ordem alfabética dos respectivos símbolos químicos.

4.2.1. Al - ALUMÍNIO

O alumínio é um elemento principal da crusta terrestre, sendo o elemento metálico mais abundante da mesma. A sua concentração média na crusta terrestre é de cerca de 8% (em peso) da crusta terrestre, sendo o terceiro elemento mais abundante na crusta. Trata-se de um metal claro, leve, maleável, bom condutor da electricidade e muito resistente à corrosão (Emsley, 1998; Cotton et al., 1999). No quadro 4.1. são apresentadas as principais características físico-químicas deste elemento.

Quadro 4.1. Propriedades físico-químicas do alumínio (adaptado de Reimann & Caritat, 1998).

Número Atómico	**13**
Massa Atómica	**26,982**
Principal estado de oxidação	**+ 3**
Densidade (g/cm^3)	**2,698**
Raio Atómico (pm)	**182**
Propriedades do óxido	**anfotérico**
Estado (a 300 K, 1 atm)	**sólido**
Grupo (s)	**metal leve**

Na crusta terrestre o alumínio ocorre principalmente como silicato de alumínio, mas também na forma de óxido e de hidróxido, não ocorrendo no estado elementar (Csuros & Csuros, 2000).

Os minerais típicos deste elemento são os hidróxidos e os óxidos de alumínio, dos quais se destacam a gibsite ($Al(OH)_3$), a caulinite ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$), a andaluzite/distena/silimanite (Al_2SiO_5), o corindo (Al_2O_3), entre outros. Os possíveis minerais mais abundantes e hospedeiros deste elemento são: os feldspatos, as micas e os minerais de argila (Deer et al., 1966; Reimann & Caritat, 1998).

Este elemento encontra-se nas rochas, em geral, e nos solos varia muito com o tipo de materiais originários e com o pH dos mesmos. No quadro 4.2. encontram-se os teores médios deste elemento na crusta terrestre, em vários tipos de rochas e em solos.

Quadro 4.2. Teores médios de alumínio (% em peso do respectivo óxido) na crusta terrestre, em vários tipos de rochas e em solos (adaptado de Reimann & Caritat, 1998).

Crusta Continental	**7,96 %**
Crusta Continental Superior	**7,74 %**
Granitos, Granodioritos	**7,30 %**
Arenitos, Quartzitos	**3,70 %**
Argilitos, Xistos	**9,10 %**
Solos	**8,00 %**

A mobilidade ambiental do alumínio é muito baixa. Em solos de pH inferior a 5,5, a sua mobilidade aumenta, aumentando a competição de Al^{3+} com os catiões de outros elementos para os locais de troca nos minerais argilosos (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). A principal barreira geoquímica deste elemento é o pH.

É considerado um elemento essencial para certos organismos. É tóxico para os peixes a pH baixo, tóxico para as plantas e também para os humanos, sob forma de iões de Al livres (Reimann & Caritat, 1998).

Os seus principais usos são, entre outros, na indústria de embalagens, de transportes, de electricidade e de outros bens de consumo, na construção civil, nos abrasivos, nos curtumes, nos têxteis, no tratamento de efluentes (Reimann & Caritat, 1998).

A meteorização dos minerais é a principal fonte de alumínio no ambiente superficial. As principais fontes antropogénicas deste elemento são as minas e pedreiras a céu aberto, as

escombreiras, as unidades industriais de fundição de alumínio e as cimenteiras (Reimann & Caritat, 1998).

4.2.2. As - ARSÉNIO

O arsénio é um elemento vestigial da crusta terrestre. Encontra-se na natureza tanto na forma elementar como na forma de composto, sendo esta última a mais abundante. Apresenta uma cor branca prateada, brilho metálico e é muito quebradiço. Do ponto de vista químico, é um metalóide, isto é, um elemento com propriedades intermédias entre as dos metais e as dos não-metais (Adriano, 1986; Emsley, 1998; Csuros & Csuros, 2000). Os estados de oxidação mais importantes são As(III) e As(V), sendo o As(III) a forma comum de ambientes redutores (Cotton et al., 1999). No quadro 4.3. são apresentadas as principais características físico-químicas deste elemento.

Quadro 4.3. Propriedades físico-químicas do arsénio (adaptado de Reimann & Caritat, 1998).

Número Atómico	**33**
Massa Atómica	**74,922**
Principal estado de oxidação	**-3, + 3 (+5)**
Densidade (g/cm^3)	**5,73**
Raio Atómico (pm)	**133**
Propriedades do óxido	**ácido fraco**
Estado (a 300 K, 1 atm)	**sólido**
Grupo (s)	**não-metal pesado (predominância) (metalóide)**

Os minerais típicos do arsénio são a arsenopirite (FeSAs), o realgar (AsS), entre outros. Os possíveis minerais hospedeiros deste elemento são: os feldspatos, a magnetite, a ilmenite, a pirite, a galena, a blenda e a apatite (Deer et al., 1966; Reimann & Caritat, 1998).

As associações naturais do arsénio são com: o ouro (Au-As) e a prata (Ag-As) nos filões hidrotermais; o cobre, o níquel, o cobalto, o ferro e a prata em jazigos de sulfuretos maciços de cobre e níquel; o urânio em alguns depósitos de urânio (U-As); o cobre, o vanádio, o urânio e a prata em depósitos sedimentares de cobre e ocorre ainda em rochas ricas em fosfatos. Devido à sua ocorrência associado a vários tipos de mineralizações, o arsénio é um

importante indicador em trabalhos de prospecção mineral de ouro, de prata, de chumbo e de zinco (Reimann & Caritat, 1998).

No quadro 4.4. encontram-se os teores médios deste elemento na crusta terrestre, em vários tipos de rochas e em solos.

Quadro 4.4. Teores médios de arsénio (mg/kg) na crusta terrestre, em vários tipos de rochas e em solos (adaptado de Reimann & Caritat, 1998).

Crusta Continental	**1,7 mg/kg**
Crusta Continental Superior	**2,0 mg/kg**
Granitos, Granodioritos	**3,0 mg/kg**
Arenitos, Quartzitos	**0,5 mg/kg**
Argilitos, Xistos	**13 mg/kg**
Solos	**5,0 mg/kg**

O arsénio é distribuído abundantemente na maior parte das rochas, apresentando concentrações entre 0,5 e 2,5 mg/kg, embora em sedimentos argilosos a sua concentração possa atingir 13 mg/kg. A sua concentração elevada em solos superficiais e em sedimentos argilosos, comparada com as rochas originárias, pode reflectir fontes externas do elemento provenientes de exalações vulcânicas, da poluição, entre outras. Em solos não contaminados, a concentração total do elemento raramente excede 10 mg/kg, podendo atingir concentrações elevadas quando estes solos são sujeitos a tratamentos para a agricultura, devido ao uso de pesticidas (Adriano, 1986).

A mobilidade do arsénio ocorre em ambientes oxidantes, sendo muito baixa em ambientes redutores. Este elemento é removido com relativa facilidade da água, dispersando-se no sedimento. As suas principais barreiras geoquímicas são a presença de sulfuretos, a adsorção pelos hidróxidos de ferro e pelas argilas (Reimann & Caritat, 1998).

O arsénio é essencial para alguns organismos, entre os quais os humanos. É tóxico e é teratogénico. A sua toxicidade depende da valência, os compostos com As^{3+} são mais tóxicos que os compostos de As^{5+} (Cox, 1995; Reimann & Caritat, 1998; Csuros & Csuros, 2000).

Os seus principais usos são nas ligas, na preservação da madeira, nas munições, nas baterias, nas tintas, nos têxteis, nos curtumes, entre outros. As principais fontes antropogénicas deste elemento são as escombreiras, a combustão de carvão, os efluentes de pocilgas e de aviários, os fertilizantes fosfatados, os herbicidas, os insecticidas e os fungicidas (Reimann & Caritat, 1998).

4.2.3. Ca - CÁLCIO

O cálcio é um elemento principal da crusta terrestre, sendo um metal alcalino-terroso. Trata-se de um metal de cor branca prateada, relativamente leve. A água do mar apresenta cerca de 20 vezes mais cálcio do que a água doce (Emsley, 1998; Reimann & Caritat, 1998). No quadro 4.5. são apresentadas as principais características físico-químicas deste elemento.

Quadro 4.5. Propriedades físico-químicas do cálcio (adaptado de Reimann & Caritat, 1998).

Número Atómico	**20**
Massa Atómica	**40,078**
Principal estado de oxidação	**+2**
Densidade (g/cm^3)	**1,55**
Raio Atómico (pm)	**223**
Propriedades do óxido	**base forte**
Estado (a 300 K, 1 atm)	**sólido**
Grupo (s)	**metal leve**

Os minerais típicos do cálcio são, entre outros, a calcite ($CaCO_3$), a dolomite ($CaMg(CO_3)_2$), o gesso ($CaSO_4.2H_2O$), a fluorite (CaF_2) e muitos minerais primários, como por exemplo, as plagioclases. Os possíveis minerais hospedeiros deste elemento são: os carbonatos, os feldspatos, as anfíbolas e as piroxenas (Deer et al., 1966; Reimann & Caritat, 1998).

As associações naturais do cálcio são com o estrôncio (Ca-Sr); o cloro, o sódio, o magnésio, o bromo e o enxofre (Cl-Ca-Na-Mg-Br-S) na água do mar. Os minerais mais explorados são a calcite, a dolomite e o gesso (Emsley, 1998; Reimann & Caritat, 1998).

Com excepção das rochas carbonatadas, constituídas basicamente por $CaCO_3$, a maioria das rochas apresentam teores médios de cálcio que variam entre 0,9 % e 7,4 %. No quadro 4.6. encontram-se os teores médios deste elemento na crusta terrestre, em vários tipos de rochas e em solos.

Quadro 4.6. Teores médios de cálcio (% em peso do respectivo óxido) na crusta terrestre, em vários tipos de rochas e em solos (adaptado de Reimann & Caritat, 1998).

Crusta Continental	**3,85 %**
Crusta Continental Superior	**2,95 %**
Granitos, Granodioritos	**0,90 %**
Arenitos, Quartzitos	**1,30 %**
Argilitos, Xistos	**2,20 %**
Solos	**1,40 %**

A mobilidade do cálcio é muito elevada. As suas principais barreiras geoquímicas são devidas à sua incorporação em matéria orgânica, à sua adsorção e à diminuição do pH. Geralmente os solos muito ricos em cálcio inibem a disponibilidade do ferro (Reimann & Caritat, 1998).

O cálcio é essencial para a maioria dos organismos, sendo um dos principais nutrientes. Não é um elemento tóxico (Reimann & Caritat, 1998).

Os seus principais usos são no fabrico de cal e cimento, na metalurgia, no tratamento de água, na indústria química, nos fertilizantes, nas ligas, entre outros. Em geral, as fontes geogénicas são mais importantes que as antropogénicas. As principais fontes ambientais deste elemento são as poeiras provenientes de pedreiras em exploração e unidades industriais de transformação da pedra, a meteorização das rochas, as fábricas de cal e cimento, os fertilizantes, entre outras (Reimann & Caritat, 1998).

4.2.4. Cd - CÁDMIO

O cádmio é um elemento vestigial da crusta terrestre, sendo um metal de transição. É um metal prateado que embacia em contacto com o ar e é maleável (Emsley, 1998; Csuros & Csuros, 2000). No quadro 4.7. são apresentadas as principais características físico-químicas deste elemento.

Quadro 4.7. Propriedades físico-químicas do cádmio (adaptado de Reimann & Caritat, 1998).

Número Atómico	**48**
Massa Atómica	**112,411**
Principal estado de oxidação	**+2**
Densidade (g/cm^3)	**8,65**
Raio Atómico (pm)	**171**
Propriedades do óxido	**base**
Estado (a 300 K, 1 atm)	**sólido**
Grupo (s)	**metal pesado**

Os minerais típicos do cádmio são a greenockite (CdS), a octavite ($CdCO_3$), entre outros. Os possíveis minerais hospedeiros deste elemento são, entre outros: os minérios de zinco, a biotite e as anfíbolas (Reimann & Caritat, 1998).

As associações naturais do cádmio são com o zinco, em todo o tipo de ocorrências, e em depósitos do tipo *Mississipi Valley* (Zn-Cd-Pb-Ba-F). O cádmio pode substituir o Ca^{2+} e o Mn^{2+} (Reimann & Caritat, 1998).

Os teores médios de cádmio nos diferentes tipos de rochas variam pouco. No quadro 4.8. encontram-se os teores médios deste elemento na crusta terrestre, em vários tipos de rochas e em solos.

Quadro 4.8. Teores médios de cádmio (mg/kg) na crusta terrestre, em vários tipos de rochas e em solos (adaptado de Reimann & Caritat, 1998).

Crusta Continental	**0,10 mg/kg**
Crusta Continental Superior	**0,10 mg/kg**
Granitos, Granodioritos	**0,10 mg/kg**
Arenitos, Quartzitos	**< 0,04 mg/kg**
Argilitos, Xistos	**0,25 mg/kg**
Solos	**0,30 mg/kg**

A mobilidade do cádmio é média em ambientes oxidantes, sendo muito baixa em ambientes redutores. É muito solúvel a pH baixo. As suas principais barreiras geoquímicas devem-se à formação de quelatos com os ácidos húmicos e à sua adsorção pelas argilas (Reimann & Caritat, 1998).

O cádmio parece ser essencial para alguns animais, mas em teores baixos. É um elemento tóxico e supostamente é carcinogénico. As plantas acumulam o cádmio através das

raízes e muitos legumes, como o trigo, os espinafres, a alface e as cenouras concentram-no (Reimann & Caritat, 1998).

Os seus principais usos são nos cromados e niquelados, nas baterias de Ni-Cd, nas ligas, nas soldas, na indústria do plástico, entre outros. O cádmio é obtido essencialmente como sub-produto dos minérios de Zn-Cu-Pb. As principais fontes ambientais deste elemento são a combustão de carvão; as escombreiras e a fundição de zinco, cobre e chumbo; os moinhos de ferro; os cromados e niquelados; os fertilizantes; os pneus; as lamas de efluentes e a incineração de resíduos (Reimann & Caritat, 1998).

4.2.5. Co - COBALTO

O cobalto é um elemento vestigial da crusta terrestre. É um metal de transição, de cor azul prateada, sendo magnético (Cabral & Cabral, 1987; Emsley, 1998). É um elemento muito resistente à corrosão (Adriano, 1986). No quadro 4.9. são apresentadas as principais características físico-químicas deste elemento.

Quadro 4.9. Propriedades físico-químicas do cobalto (adaptado de Reimann & Caritat, 1998).

Número Atómico	**27**
Massa Atómica	**58,933**
Principal estado de oxidação	**+2 (+3, +4)**
Densidade (g/cm^3)	**8,90**
Raio Atómico (pm)	**167**
Propriedades do óxido	**anfotérico**
Estado (a 300 K, 1 atm)	**sólido**
Grupo (s)	**Metal pesado**

Os minerais típicos do cobalto são a cobaltite (CoAsS), a eritrite ($Co_3(AsO_4)_2.8H_2O$), o glaucodot ((Co,Fe)AsS) entre outros. Os possíveis minerais hospedeiros deste elemento são: a olivina, as piroxenas, as anfíbolas, as micas, as granadas, a pirite e a blenda (Reimann & Caritat, 1998).

As associações naturais do cobalto são os depósitos de sulfuretos maciços de níquel e cobre (Ni-Co-Pt-Fe-Cu-Ag-Au-Se-Te-S), os minérios de sulfuretos de cobre e cobalto (Ni-Co-Ag-Fe-Cu-Pb-Zn-As-Sb-Bi-U), alguns minérios de ouro e prata (Co-Au-Ag), as laterites

(Ni-Co-Fe-Mn-Cr), os nódulos de manganês do fundo marinho (Mn-Ni-Cu-Zn-Co) e alguns depósitos de urânio (U-Co-V-As-Mo). O cobalto tem servido como elemento guia de depósitos de minério ricos neste elemento (Emsley, 1998; Reimann & Caritat, 1998).

Os teores médios de cobalto nos diferentes tipos de rochas variam bastante, sendo de destacar os níveis tipicamente baixos apresentados nos granitos e arenitos. No quadro 4.10. encontram-se os teores médios deste elemento na crusta terrestre, em vários tipos de rochas e em solos.

Quadro 4.10. Teores médios de cobalto (mg/kg) na crusta terrestre, em vários tipos de rochas e em solos (adaptado de Reimann & Caritat, 1998).

Crusta Continental	**24,0 mg/kg**
Crusta Continental Superior	**11,6 mg/kg**
Granitos, Granodioritos	**4,0 mg/kg**
Arenitos, Quartzitos	**0,3 mg/kg**
Argilitos, Xistos	**20,0 mg/kg**
Solos	**10,0 mg/kg**

A mobilidade do cobalto é média sob condições de oxidação, elevada em meio ácido, sendo muito baixa em ambientes neutro a alcalino e em ambientes redutores. As suas principais barreiras geoquímicas devem-se à presença de sulfuretos, à sua adsorção e à variação de pH (Reimann & Caritat, 1998).

O cobalto é um elemento essencial, sendo o átomo essencial da vitamina B12 (Cox, 1995). É tóxico nos humanos em doses superiores a 25 mg/dia. As poeiras cobálticas são consideradas carcinogénicas. O excesso de cobalto nos solos agrícolas pode originar carência em ferro e cobre (Reimann & Caritat, 1998).

Os seus principais usos são nas ligas, na cerâmica, nas tintas, na indústria aeroespacial, no aço inoxidável, na cromagem e na niquelagem, na indústria do plástico. As principais fontes ambientais deste elemento são, entre outras, a exploração e o tratamento de níquel, prata, chumbo, cobre e ferro; a combustão de carvão; as poeiras geogénicas e os fertilizantes (Reimann & Caritat, 1998).

4.2.6. Cr - CRÓMIO

O crómio é um elemento vestigial da crusta terrestre, sendo um metal de transição. É um metal de cor branca azulada, sendo duro, quebradiço e resistente à corrosão (Emsley, 1998; Alloway, 1995). No quadro 4.11. são apresentadas as principais características físico-químicas deste elemento.

Quadro 4.11. Propriedades físico-químicas do crómio (adaptado de Reimann & Caritat, 1998).

Número Atómico	**24**
Massa Atómica	**51,996**
Principal estado de oxidação	**+2, +3, +6 (+4, +5)**
Densidade (g/cm^3)	**7,19**
Raio Atómico (pm)	**185**
Propriedades do óxido	**ácido forte**
Estado (a 300 K, 1 atm)	**sólido**
Grupo (s)	**metal pesado**

Os minerais típicos do crómio são a cromite ($FeCr_2O_4$) e a crocoite ($PbCrO_4$). Os possíveis minerais hospedeiros deste elemento são: as piroxenas, as anfíbolas, as micas, as granadas e as espinelas (Deer et al., 1966; Reimann & Caritat, 1998).

As associações naturais do crómio são os *Platinum Group Elements* (Cr-Cu-Ni-Co-PGEs). Na maioria dos ambientes as anomalias associadas a depósitos de cromite são definidas por grãos residuais ou detríticos deste mineral, quer nos solos quer nos sedimentos (Reimann & Caritat, 1998).

Os teores médios de cobalto nos diferentes tipos de rochas variam bastante, sendo de destacar os níveis tipicamente baixos apresentados nos granitos. No quadro 4.12. encontram-se os teores médios deste elemento na crusta terrestre, em vários tipos de rochas e em solos.

Quadro 4.12. Teores médios de crómio (mg/kg) na crusta terrestre, em vários tipos de rochas e em solos (adaptado de Reimann & Caritat, 1998).

Crusta Continental	**126 mg/kg**
Crusta Continental Superior	**35 mg/kg**
Granitos, Granodioritos	**10 mg/kg**
Arenitos, Quartzitos	**35 mg/kg**
Argilitos, Xistos	**100 mg/kg**
Solos	**80 mg/kg**

A mobilidade do crómio é muito baixa em todo o tipo de ambientes (oxidantes, redutores, ácidos, neutros ou alcalinos). Nos solos a forma Cr^{6+} é mais móvel que a forma Cr^{3+}, no entanto, aquela reduz-se rapidamente (algumas semanas) para esta última. A principal barreira geoquímica do crómio é a baixa mobilidade que apresenta (Reimann & Caritat, 1998).

O crómio é um elemento essencial para alguns organismos. Sob a forma Cr^{3+} é considerado relativamente inofensivo, mas sob a forma Cr^{6+} é altamente tóxico, conhecendo-se alguns compostos cancerígenos (Reimann & Caritat, 1998).

Os seus principais usos são nas ligas, no aço inoxidável, na cromagem, nos corantes, na cerâmica, na tinturaria, nos curtumes, nos vernizes de madeira, nos tijolos refractários e nas fitas magnéticas. As principais fontes ambientais deste elemento são as poeiras geogénicas, a meteorização das rochas, a indústria química, a fundição de aço, a electrometalurgia, a combustão de gás natural, o petróleo e o carvão, a incineração de resíduos, alguns fertilizantes, entre outras (Reimann & Caritat, 1998).

4.2.7. Cu - COBRE

O cobre é um elemento vestigial da crusta terrestre, sendo um metal de transição. É um metal maleável, dúctil e muito resistente à corrosão, sendo o segundo metal com mais alta condutividade térmica e eléctrica logo a seguir à prata. A cor do cobre nativo é castanha avermelhada e, apresenta aspecto verde quando alterado devido ao contacto com o ar (Adriano, 1986; Emsley, 1998; Csuros & Csuros, 2000). No quadro 4.13. são apresentadas as principais características físico-químicas deste elemento.

Quadro 4.13. Propriedades físico-químicas do cobre (adaptado de Reimann & Caritat, 1998).

Número Atómico	**29**
Massa Atómica	**63,546**
Principal estado de oxidação	**+2 (+1)**
Densidade (g/cm^3)	**8,96**
Raio Atómico (pm)	**157**
Propriedades do óxido	**base**
Estado (a 300 K, 1 atm)	**sólido**
Grupo (s)	**Metal pesado**

Os minerais típicos do cobre são a calcopirite ($CuFeS_2$), a malaquite ($Cu_2CO_3(OH)_2$), a a tetraedrite ($Cu_{12}Sb_4S_{13}$), entre outros. De todas estas ocorrências, é na calcopirite que o cobre ocorre em maior quantidade. Os possíveis minerais hospedeiros deste elemento são: as micas (biotite), as piroxenas, as anfíbolas e a magnetite (Deer et al., 1966; Reimann & Caritat, 1998).

As associações naturais do cobre são os depósitos ultrabásicos de platina (Ni-Cu-Pt-Cr), os depósitos de sulfuretos maciços (Cu-Pb-Zn-Cd-Ag-Fe-As-Sb), os depósitos do tipo pórfiro cupríferos (Cu-Mo-Re-Fe), os depósitos de cobre em xistos (Ag-Zn-Pb-Mo-Co). A análise de cobre em solos e em sedimentos é um dos métodos com maior sucesso na prospecção de depósitos de cobre (Reimann & Caritat, 1998).

Os teores elevados de cobre são essencialmente apresentados por alguns tipos de rochas, como os argilitos e os xistos. No quadro 4.14. encontram-se os teores médios deste elemento na crusta terrestre, em vários tipos de rochas e em solos.

Quadro 4.14. Teores médios de cobre (mg/kg) na crusta terrestre, em vários tipos de rochas e em solos (adaptado de Reimann & Caritat, 1998).

Crusta Continental	**25,0 mg/kg**
Crusta Continental Superior	**14,3 mg/kg**
Granitos, Granodioritos	**12,0 mg/kg**
Arenitos, Quartzitos	**2,0 mg/kg**
Argilitos, Xistos	**45,0 mg/kg**
Solos	**25,0 mg/kg**

Os níveis de cobre considerados como contaminação do elemento nos solos, chegam a atingir em algumas regiões, onde os solos suportam instalações industriais, cerca de 3500 mg/kg, enquanto que, nos solos sujeitos a agricultura, as concentrações de cobre atingem 1500 mg/kg (Kabata-Pendias & Pendias, 2001).

Geralmente o cobre é um elemento com pouca mobilidade nos solos, no entanto, os solos ácidos com baixo teor em matéria orgânica podem ser uma excepção. Assim, podemos verificar que a mobilidade do cobre é média sob condições de oxidação, elevada em meio ácido, muito baixa em ambiente neutro a alcalino e redutor. A sua mobilidade é muito dependente do carbono orgânico, sendo particularmente estável a pH entre 5 e 6. As principais barreiras geoquímicas deste elemento são a presença de sulfuretos, o aumento de pH e a adsorção (Adriano, 1986; Reimann & Caritat, 1998).

O cobre é um elemento essencial para todos os organismos. É tóxico, quando usado em doses elevadas (Reimann & Caritat, 1998). Este elemento é um componente de diversas metaloenzimas e de outras proteínas (Cox, 1995). As plantas podem acumular grandes quantidades de cobre e quando fazem parte da cadeia alimentar do Homem podem apresentar graves riscos para a saúde pública (Kabata-Pendias & Pendias, 2001).

O uso do cobre é conhecido na manufactura de artefactos desde as mais antigas civilizações. Os seus principais usos são na indústria eléctrica (fios eléctricos), nas canalizações, nos corantes, nas ligas, nas moedas, nos bactericidas, nos fungicidas, nos insecticidas, entre outros. As principais fontes ambientais deste elemento são, entre outras, a exploração e fundição de cobre, a fundição de aço, a indústria de plástico, as poeiras geogénicas, a meteorização das rochas e o tratamento de efluentes (principalmente os provenientes da suinicultura) (Reimann & Caritat, 1998).

4.2.8. Fe - FERRO

O ferro é um dos elementos principais da crusta terrestre. É o segundo metal mais abundante a seguir ao alumínio, sendo o quarto em abundância na crusta terrestre. Pela análise da composição dos meteoritos que atingem a Terra podemos também constatar que o ferro é um elemento muito abundante no restante sistema solar (Cotton et al., 1999). Este elemento tem propriedades magnéticas, é maleável, dúctil e apresenta na forma elementar uma cor prateada. Quando o ferro é exposto às condições atmosféricas apresenta uma cor de alteração superficial castanho avermelhada devido à formação de óxidos e oxi-hidróxidos (Emsley, 1998). No quadro 4.15. são apresentadas as principais características físico-químicas deste elemento.

Quadro 4.15. Propriedades físico-químicas do ferro (adaptado de Reimann & Caritat, 1998).

Número Atómico	**26**
Massa Atómica	**55,845**
Principal estado de oxidação	**+3 (+2, +4, +6)**
Densidade (g/cm^3)	**7,874**
Raio Atómico (pm)	**172**
Propriedades do óxido	**anfotérico**
Estado (a 300 K, 1 atm)	**sólido**
Grupo (s)	**metal pesado**

Os minerais típicos do ferro são a hematite (Fe_2O_3), a magnetite (Fe_3O_4), a siderite ($FeCO_3$), a pirite (FeS_2), entre outros. Os possíveis minerais hospedeiros deste elemento são: as olivinas, as piroxenas, as anfíbolas, as micas e as granadas (Deer et al., 1966; Reimann & Caritat, 1998).

O ferro está presente em muitos silicatos e sulfuretos (Fe-Mg-Mn-V-Ti-Sc-S), em nódulos polimetálicos do fundo marinho (Fe-Mn), entre outros. Alguns metais co-precipitam com os óxidos de ferro nos solos sobrepostos a mineralizações de sulfuretos e nos sedimentos de linhas de água, constituindo este material limonítico um guia útil na prospecção deste elemento (Reimann & Caritat, 1998).

Os teores elevados de ferro são essencialmente apresentados por alguns tipos de rochas, como os argilitos e os xistos. No quadro 4.16. encontram-se os teores médios deste elemento na crusta terrestre, em vários tipos de rochas e em solos.

Quadro 4.16. Teores médios de ferro (% em peso do respectivo óxido) na crusta terrestre, em vários tipos de rochas e em solos (adaptado de Reimann & Caritat, 1998).

Crusta Continental	**4,32 %**
Crusta Continental Superior	**3,09 %**
Granitos, Granodioritos	**2,00 %**
Arenitos, Quartzitos	**1,00 %**
Argilitos, Xistos	**5,50 %**
Solos	**3,50 %**

A mobilidade do ferro é muito baixa sob condições de oxidação e baixa em ambiente ácido, neutro a alcalino e redutor. As principais barreiras geoquímicas deste elemento são a oxidação; o aumento de pH; a precipitação sob a forma de óxidos, hidróxidos ou oxi-hidróxidos de ferro, co-precipitando muitos outros metais (Reimann & Caritat, 1998).

O ferro é um elemento essencial para todos os organismos. É tóxico, quando usado em doses elevadas. O problema da carência de ferro está bastante generalizado, especialmente, em áreas com solos ricos em cálcio. A disponibilidade deste elemento nos solos depende do pH, do teor em fosfatos e do teor noutros metais (Reimann & Caritat, 1998).

A expressão "Idade do Ferro" evidência a importância deste metal num determinado período da vida do Homem. Este elemento é utilizado desde os tempos da Pré-História em ornamentos e armas. Actualmente os seus principais usos são no aço, na construção civil, na indústria de transportes, entre outros. As principais fontes ambientais deste elemento são,

entre outras, a meteorização das rochas, as poeiras geogénicas e a indústria do ferro e aço (Reimann & Caritat, 1998).

4.2.9. Ni - NÍQUEL

O níquel é um elemento vestigial da crusta terrestre, sendo um metal de transição. Este metal apresenta uma cor branca prateada, é duro, brilhante, maleável, dúctil, resistente à corrosão, com propriedades magnéticas e com boa condutividade térmica e eléctrica (Adriano, 1986; Csuros & Csuros, 2000). No quadro 4.17. são apresentadas as principais características físico-químicas deste elemento.

Quadro 4.17. Propriedades físico-químicas do níquel (adaptado de Reimann & Caritat, 1998).

Número Atómico	**28**
Massa Atómica	**58,693**
Principal estado de oxidação	**0, +2 (-1, +1, +3, +4)**
Densidade (g/cm^3)	**8,902**
Raio Atómico (pm)	**162**
Propriedades do óxido	**base**
Estado (a 300 K, 1 atm)	**sólido**
Grupo (s)	**metal pesado**

Os minerais típicos do níquel são a niquelite (NiAs), a garnierite ($(Ni, Mg)_3Si_2O_5(OH)_4$), a pentlandite ($(Fe, Ni)_9S_8$), entre outros. Os possíveis minerais hospedeiros deste elemento são: a olivina, as piroxenas, as anfíbolas, as micas, as granadas, a pirite e a calcopirite (Deer et al., 1966; Reimann & Caritat, 1998).

As associações naturais do níquel são os depósitos de sulfuretos maciços (Ni-Co-Fe-Cu-Ag-PGE-Se-Te-As-S), os filões lenticulares de sulfuretos (Ni-Co-Fe-Cu-S), os depósitos de urânio (U-Cu-Ag-Co-Ni-As-V-Se-Au-Mo), os depósitos lateríticos residuais (Ni-Co-Fe-Mn-Cr) e os nódulos de manganês do fundo marinho (Mn-Ni-Cu-Co). O teor de níquel nos solos residuais é um bom guia na prospecção de sulfuretos de níquel no subsolo, o teor em sedimentos de corrente pode ser um guia útil no reconhecimento geoquímico de sulfuretos (Reimann & Caritat, 1998).

É de realçar os níveis tipicamente baixos que o níquel apresenta nos granitos e arenitos. No quadro 4.18. encontram-se os teores médios deste elemento na crusta terrestre, em vários tipos de rochas e em solos.

Quadro 4.18. Teores médios de níquel (mg/kg) na crusta terrestre, em vários tipos de rochas e em solos (adaptado de Reimann & Caritat, 1998).

Crusta Continental	**56,0 mg/kg**
Crusta Continental Superior	**18,6 mg/kg**
Granitos, Granodioritos	**5,0 mg/kg**
Arenitos, Quartzitos	**2,0 mg/kg**
Argilitos, Xistos	**70,0 mg/kg**
Solos	**20,0 mg/kg**

A mobilidade do níquel é média sob condições de oxidação, elevada em ambiente ácido, muito baixa em ambiente neutro a alcalino e redutor. As principais barreiras geoquímicas deste elemento são a presença de sulfuretos, a adsorção e o pH. Os fertilizantes fosfatados aumentam a disponibilidade do níquel enquanto que os fertilizantes com potássio ou a correcção dos solos com cal provocam a diminuição da disponibilidade do níquel. A maioria dos compostos de níquel é relativamente solúvel a pH inferior a 6,5 mas insolúvel a pH superior a 6,7 (Reimann & Caritat, 1998).

O níquel é um elemento essencial para todos os organismos, embora seja propício a causar alergias. A sua carência em animais provoca retardamento no crescimento. Os compostos de Ni^{2+} são relativamente não tóxicos. Outros compostos são extremamente tóxicos e/ou carcinogénicos (Reimann & Caritat, 1998).

Os seus principais usos são nas ligas metálicas (com ferro, zinco, manganês, cobalto, titânio, molibdénio, etc) especialmente no aço inoxidável e nas moedas, na niquelagem, nas baterias, na coloração, nos catalizadores, nas fitas magnéticas, entre outros. As principais fontes ambientais deste elemento são as fundições de Cu-Ni e aço, na indústria química, as refinarias de petróleo, os aterros e incineração de resíduos, as lamas de efluentes, os fertilizantes, o tráfego, a combustão de hidrocarbonetos, a meteorização das rochas, as poeiras geogénicas e o vulcanismo (Reimann & Caritat, 1998).

4.2.10. P - FÓSFORO

O fósforo é considerado um elemento principal da crusta terrestre, podendo em determinadas situações ocorrer como elemento vestigial. As três principais formas de fósforo são: branco, vermelho e preto. O fósforo branco (P_4) é leve, tóxico, muito reactivo e inflamável, enquanto que o fósforo vermelho é quebradiço, não tóxico, com reactividade intermédia e, geralmente, não é inflamável, sendo usado comercialmente. O fósforo preto é o mais estável a nível termodinâmico e é a forma menos reactiva deste elemento (Emsley, 1998; Cotton et al., 1999). No quadro 4.19. são apresentadas as principais características físico-químicas deste elemento.

Quadro 4.19. Propriedades físico-químicas do fósforo (adaptado de Reimann & Caritat, 1998).

Número Atómico	**15**
Massa Atómica	**30,974**
Principal estado de oxidação	**+5 (-3, +3, +4)**
Densidade (g/cm^3)	**1,82**
Raio Atómico (pm)	**123**
Propriedades do óxido	**ácido fraco**
Estado (a 300 K, 1 atm)	**sólido**
Grupo (s)	**não-metal leve**

Os minerais típicos do fósforo são a apatite ($Ca_5(PO_4,CO_3)_3(OH,F,Cl)$), o xenótimo ($YPO_4$), entre outros fosfatos. Os possíveis minerais hospedeiros deste elemento são: a olivina, as granadas, as piroxenas, as anfíbolas, as micas e os feldspatos (Deer et al., 1966; Reimann & Caritat, 1998).

As associações naturais do fósforo são os fosfatos de muitos elementos que ocorrem na natureza (Reimann & Caritat, 1998).

No quadro 4.20. encontram-se os teores médios deste elemento na crusta terrestre, em vários tipos de rochas e em solos.

Quadro 4.20. Teores médios de fósforo (% em peso do respectivo óxido) na crusta terrestre, em vários tipos de rochas e em solos (adaptado de Reimann & Caritat, 1998).

Crusta Continental	**0,08 %**
Crusta Continental Superior	**0,07 %**
Granitos, Granodioritos	**0,08 %**
Arenitos, Quartzitos	**0,003 %**
Argilitos, Xistos	**0,08 %**
Solos	**0,08 %**

A mobilidade do fósforo é baixa em todo o tipo de condições: oxidação, redução, em ambientes ácido, neutro e alcalino. No entanto, o ião fosfato é muito móvel (Reimann & Caritat, 1998).

O fósforo é um elemento essencial para todos os organismos. É tóxico em doses elevadas, podendo em concentrações superiores a 100 mg ser letal para os humanos. Os fertilizantes fosfatados têm um impacto biológico muito importante (Reimann & Caritat, 1998).

Os seus principais usos são nos detergentes, nos fertilizantes, nas indústrias química e militar, nos semi-condutores, na pirotecnia, nos insecticidas, nos herbicidas, nos fungicidas, nos fósforos, entre outros. As principais fontes ambientais deste elemento são, entre outras, a agricultura, as águas residuais e as poeiras geogénicas (Reimann & Caritat, 1998).

4.2.11. PB - CHUMBO

O chumbo é um elemento vestigial da crusta terrestre. Este elemento apresenta uma cor azul acinzentada, é muito dúctil, maleável e muito resistente à corrosão. Quando exposto ao ar, cobre-se de uma película, ficando baço (Cabral & Cabral, 1987; Emsley, 1998). O seu ponto de fusão baixo, a facilidade com que pode ser trabalhado e a sua durabilidade contribuíram para que a sua utilização como material de construção exista desde tempos muito antigos (Adriano, 1986). O chumbo apresenta-se em dois estados de oxidação: Pb(II) e Pb(IV), sendo os compostos de Pb(II) mais comuns (Csuros & Csuros, 2000). No quadro 4.21. são apresentadas as principais características físico-químicas deste elemento.

Quadro 4.21. Propriedades físico-químicas do chumbo (adaptado de Reimann & Caritat, 1998).

Número Atómico	**82**
Massa Atómica	**207,2**
Principal estado de oxidação	**+2 (+4)**
Densidade (g/cm^3)	**11,35**
Raio Atómico (pm)	**181**
Propriedades do óxido	**anfotérico**
Estado (a 300 K, 1 atm)	**sólido**
Grupo (s)	**metal pesado**

Os minerais típicos do chumbo são a galena (PbS), a anglesite ($PbSO_4$), a cerussite ($PbCO_3$), entre outros. Os possíveis minerais hospedeiros deste elemento são: os feldspatos-K, as plagioclases, as micas, o zircão e a magnetite (Deer et al., 1966; Reimann & Caritat, 1998).

As associações naturais do chumbo são os depósitos de chumbo (Ag-Zn-Cd-Cu-Pb), os depósitos de sulfuretos (Ag-Zn-Cd-Cu-Ba-Sr-V-Cr-Mn-Fe-Ga-In-Ta-Ge-Sn-As-Sb-Bi-Se-Hg-Te-Pb), os depósitos do tipo *Mississippi Valley* (Zn-Pb-Cd); com o flúor nos minerais primários de silicatos e com a prata em ocorrências de metais preciosos. O teor de chumbo nos solos residuais e nos sedimentos de corrente é um bom guia de ocorrências ricas em chumbo, sendo particularmente útil na prospecção de ocorrências com galena argentífera (Reimann & Caritat, 1998).

Os teores naturais mais elevados de chumbo são essencialmente apresentados por alguns tipos de rochas, como os argilitos e os xistos, os granitos e os granodioritos. No quadro 4.22. encontram-se os teores médios deste elemento na crusta terrestre, em vários tipos de rochas e em solos.

Quadro 4.22. Teores médios de chumbo (mg/kg) na crusta terrestre, em vários tipos de rochas e em solos (adaptado de Reimann & Caritat, 1998).

Crusta Continental	**14,8 mg/kg**
Crusta Continental Superior	**17,0 mg/kg**
Granitos, Granodioritos	**20,0 mg/kg**
Arenitos, Quartzitos	**10,0 mg/kg**
Argilitos, Xistos	**22,0 mg/kg**
Solos	**17,0 mg/kg**

Segundo Alloway (1995), o chumbo encontra-se em solos não contaminados em concentrações inferiores a 20 mg/kg, e muitas das concentrações elevadas citadas em determinadas áreas são consequência das emissões antropogénicas, acumuladas ao longo dos anos.

A mobilidade do chumbo é baixa sob condições de oxidação, em meio ácido e neutro a alcalino, sendo muito baixa em ambiente redutor. As principais barreiras geoquímicas deste elemento são a presença de sulfatos, sulfuretos, carbonatos; a adsorção pelos óxidos de Fe-Mn e pela matéria orgânica insolúvel; o pH (Reimann & Caritat, 1998).

O chumbo é considerado um elemento não essencial. É tóxico (Reimann & Caritat, 1998).

Os seus principais usos são nas baterias, nos agentes anti-detonantes (gasolina com chumbo), na indústria do plástico, na indústria do vidro, nas munições, nas ligas especiais, no revestimento de cabos, entre outros. As principais fontes ambientais deste elemento são, segundo Reimann & Caritat (1998), o tráfego (o brometo de chumbo e o cloreto de chumbo são emitidos pelos automóveis que usam combustível com chumbo, sendo esta uma das maiores fontes antropogénicas deste elemento para o ambiente); as escombreiras e a fundição de cobre, de chumbo e de zinco; a fundição de aço; as fábricas de baterias; as lamas de efluentes; a combustão de carvão; a incineração de resíduos; as poeiras geogénicas; entre outras.

4.2.12. Sb – ANTIMÓNIO

O antimónio é um elemento vestigial da crusta terrestre. Do ponto de vista químico, é um metalóide, isto é, um elemento com propriedades intermédias entre as dos metais e as dos não-metais. A forma metálica é a mais estável, apresenta cor prateada, sendo dura, quebradiça e exibe fraca condutividade eléctrica (Emsley, 1998; Csuros & Csuros, 2000). Na natureza este elemento ocorre principalmente no estado de oxidação Sb (III) (Adriano, 1986). No quadro 4.23. são apresentadas as principais características físico-químicas deste elemento.

Quadro 4.23. Propriedades físico-químicas do antimónio (adaptado de Reimann & Caritat, 1998).

Número Atómico	**51**
Massa Atómica	**121,760**
Principal estado de oxidação	**+3 (-3, +4, +5)**
Densidade (g/cm^3)	**6,691**
Raio Atómico (pm)	**153**
Propriedades do óxido	**ácido fraco**
Estado (a 300 K, 1 atm)	**sólido**
Grupo (s)	**não-metal pesado (predominância) (metalóide)**

Os minerais típicos do antimónio são a estibina (Sb_2S_3), a tetraedrite ($Cu_{12}Sb_4S_{13}$), a kermesite ($2Sb_2S_3.Sb_2O_3$), entre outros. Os possíveis minerais hospedeiros deste elemento são: a ilmenite, a olivina de Mg, a galena, a blenda e a pirite (Deer et al., 1966; Reimann & Caritat, 1998).

As associações naturais do antimónio são As-Bi-Pb-Ag-Cu-Sb, particularmente enriquecida nalgumas ocorrências de Pb-Zn-Ag e as ocorrências complexas de metais preciosos (Au-Ag-Hg-As-Sb). O teor de antimónio nos materiais superficiais é usado como elemento guia na prospecção de ocorrências com antimónio, ocorrências de ouro, de prata e de polimetálicos (Reimann & Caritat, 1998).

O antimónio é um elemento raro na natureza, apresentando um teor total nas rochas de cerca de 0,3 mg/kg, existindo uma variação pequena entre os diferentes tipos de rochas. É de realçar os teores elevados que o antimónio apresenta nos argilitos e nos xistos. No quadro 4.24. encontram-se os teores médios deste elemento na crusta terrestre, em vários tipos de rochas e em solos.

Quadro 4.24. Teores médios de antimónio (mg/kg) na crusta terrestre, em vários tipos de rochas e em solos (adaptado de Reimann & Caritat, 1998).

Crusta Continental	**0,3 mg/kg**
Crusta Continental Superior	**0,31 mg/kg**
Granitos, Granodioritos	**0,3 mg/kg**
Arenitos, Quartzitos	**0,05 mg/kg**
Argilitos, Xistos	**1,0 mg/kg**
Solos	**0,5 mg/kg**

A mobilidade do antimónio é baixa sob condições de oxidação, em meio ácido e neutro a alcalino, sendo muito baixa em ambiente redutor. As principais barreiras geoquímicas deste elemento são a presença de sulfuretos, a adsorção pelos óxidos de Fe-Mn (Reimann & Caritat, 1998).

O antimónio é considerado um elemento não essencial. É tóxico. Em teores elevados este elemento é considerado mais tóxico que o arsénio e o chumbo. Alguns dos seus compostos são carcinogénicos (Reimann & Caritat, 1998).

Os seus principais usos são nas ligas, nas baterias, nas tintas, na cerâmica, nos semi-condutores, nas munições, nos retardadores de fogo, no fabrico de borracha, na indústria farmacêutica, nos bactericidas, entre outros. As principais fontes ambientais deste elemento são as escombreiras e a fundição de cobre-chumbo, a combustão de carvão, o gás de escape automóvel e as lamas de efluentes (Reimann & Caritat, 1998).

4.2.13. Si – SILÍCIO

O silício é um elemento principal da crusta terrestre, sendo o segundo elemento mais abundante desta. Apenas o oxigénio apresenta quantidades superiores à deste elemento (Cotton et al., 1999). Os cristais ultrapuros de silício apresentam um brilho metálico azul acinzentado (Emsley, 1998). Do ponto de vista químico, é um metalóide, isto é, um elemento com propriedades intermédias entre as dos metais e as dos não-metais. Quando puro, este elemento é mau condutor do calor e da electricidade à temperatura ambiente, enquanto que a altas temperaturas é bom condutor das mesmas (Csuros & Csuros, 2000). No quadro 4.25. são apresentadas as principais características físico-químicas deste elemento.

Quadro 4.25. Propriedades físico-químicas do silício (adaptado de Reimann & Caritat, 1998).

Número Atómico	**14**
Massa Atómica	**28,085**
Principal estado de oxidação	**+4**
Densidade (g/cm^3)	**2,33**
Raio Atómico (pm)	**146**
Propriedades do óxido	**anfotérico**
Estado (a 300 K, 1 atm)	**sólido**
Grupo (s)	**não-metal leve (predominância) (metalóide)**

O dióxido de silício (sílica), SiO_2, é o constituinte mais importante da maioria das rochas e minerais.

O mineral típico do silício é o quartzo (SiO_2). Outros minerais ricos em silício são os feldspatos, as micas, entre outros silicatos. As associações naturais deste elemento são essencialmente com o alumínio (Al-Si) (Deer et al., 1966; Reimann & Caritat, 1998).

Este elemento encontra-se nas rochas em geral. No quadro 4.26. encontram-se os teores médios deste elemento na crusta terrestre, em vários tipos de rochas e em solos.

Quadro 4.26. Teores médios de silício (% em peso do respectivo óxido) na crusta terrestre, em vários tipos de rochas e em solos (adaptado de Reimann & Caritat, 1998).

Crusta Continental	**28,80 %**
Crusta Continental Superior	**30,35 %**
Granitos, Granodioritos	**33,70 %**
Arenitos, Quartzitos	**40,30 %**
Argilitos, Xistos	**28,80 %**
Solos	**28,00 %**

A mobilidade do silício é baixa sob condições de oxidação e redução, em meio ácido e neutro a alcalino (Reimann & Caritat, 1998).

O silício é considerado um elemento essencial para muitos organismos. Alguns compostos de silício são tóxicos (Reimann & Caritat, 1998).

Os seus principais usos são nos semi-condutores, no vidro, no cimento, entre outros. As principais fontes ambientais deste elemento são as poeiras geogénicas e as indústrias de cimento (Reimann & Caritat, 1998).

4.2.14. Sn – ESTANHO

O estanho é um elemento vestigial da crusta terrestre. É um metal de cor branca prateada, leve, muito maleável e muito dúctil, podendo ser facilmente laminado em folhas de pequena espessura, usadas em embalagens (vulgarmente chamadas "pratas") (Cabral & Cabral, 1987; Emsley, 1998). O dióxido de estanho apresenta três formas alotrópicas, sendo a cassiterite a mais frequente. Este elemento não é encontrado facilmente em amostras ambientais, contudo, quando existe, poderá ser interpretado como indicador de poluição

industrial (Csuros & Csuros, 2000). No quadro 4.27. são apresentadas as principais características físico-químicas deste elemento.

Quadro 4.27. Propriedades físico-químicas do estanho (adaptado de Reimann & Caritat, 1998).

Número Atómico	**50**
Massa Atómica	**118,710**
Principal estado de oxidação	**+4 (+2)**
Densidade (g/cm^3)	**7,31**
Raio Atómico (pm)	**172**
Propriedades do óxido	**anfotérico**
Estado (a 300 K, 1 atm)	**sólido**
Grupo (s)	**metal pesado**

Os minerais típicos do estanho são a cassiterite (SnO_2), a estanite (Cu_2FeSnS_4), entre outros. Os possíveis minerais hospedeiros deste elemento são: a biotite, a moscovite, as anfíbolas, a rutile, a turmalina e a magnetite (Deer et al., 1966; Reimann & Caritat, 1998).

As associações naturais do estanho são essencialmente em pegmatites (Sn-W-Nb-Ta-Be-B-Li-Rb-Cs-REE), em filões e greisens (Sn-W-B-F-Be) e em cassiterite (Sn-B-F-As). A cassiterite origina os principais jazigos de estanho, sendo muito resistente à alteração (Emsley, 1998; Reimann & Caritat, 1998).

Os teores naturais mais elevados de estanho são essencialmente apresentados por alguns tipos de rochas, como os argilitos e os xistos. No quadro 4.28. encontram-se os teores médios deste elemento na crusta terrestre, em vários tipos de rochas e em solos.

Quadro 4.28. Teores médios de estanho (mg/kg) na crusta terrestre, em vários tipos de rochas e em solos (adaptado de Reimann & Caritat, 1998).

Crusta Continental	**2,3 mg/kg**
Crusta Continental Superior	**2,5 mg/kg**
Granitos, Granodioritos	**3,6 mg/kg**
Arenitos, Quartzitos	**0,6 mg/kg**
Argilitos, Xistos	**5,0 mg/kg**
Solos	**4,0 mg/kg**

O estanho ocorre em grande quantidade em sedimentos argilosos. Os solos e os sedimentos ricos em matéria orgânica podem concentrar estanho com valores de 80-100 mg/kg e 239 mg/kg, respectivamente (Alloway, 1995).

A mobilidade do estanho é muito baixa sob condições de oxidação e de redução, em meio ácido e neutro a alcalino. Normalmente este elemento apresenta fraca mobilidade no ambiente geoquímico secundário, pois é fortemente adsorvido nos minerais argilosos. As suas principais barreiras geoquímicas são o pH e a estrutura física, como é o caso da cassiterite, que se encontra em depósitos sedimentares e é muito resistente à meteorização (Reimann & Caritat, 1998). A cassiterite é muito estável, não disponibilizando facilmente o estanho. Assim, a mobilidade do Sn(IV) é considerada baixa devido à grande estabilidade do óxido de Sn(IV), sob a forma de cassiterite (SnO_2). No ambiente secundário a mobilidade do estanho é altamente dependente do pH, acompanhando o comportamento do ferro e do alumínio.

O estanho é considerado um elemento essencial para alguns organismos (Reimann & Caritat, 1998).

Este elemento é utilizado como um dos componentes no fabrico do bronze desde o III milénio AC. Os seus principais usos são na indústria farmacêutica, nas ligas (Sn-Cu, Sn-Bi-Cu), nas tintas, nos fungicidas, nos insecticidas, nos bactericidas, como protector de peças mecânicas, entre outros. As principais fontes ambientais deste elemento são a combustão de carvão, a incineração de resíduos e as lamas de efluentes (Emsley, 1998; Reimann & Caritat, 1998).

4.2.15. Zn – ZINCO

O zinco é um elemento vestigial da crusta terrestre. É um metal de cor branca azulada, brilhante, que fica baço em contacto com o ar, devido à formação de uma película (Cabral & Cabral, 1987; Emsley, 1998). Este elemento existe no estado de oxidação +2 (Csuros & Csuros, 2000). O zinco não é conhecido em formas tóxicas, ao contrário do cádmio e do mercúrio, que pertencem ao mesmo grupo da tabela periódica (Cotton et al., 1999). No quadro 4.29. são apresentadas as principais características físico-químicas deste elemento.

Quadro 4.29. Propriedades físico-químicas do zinco (adaptado de Reimann & Caritat, 1998).

Número Atómico	**30**
Massa Atómica	**65,39**
Principal estado de oxidação	**+2**
Densidade (g/cm^3)	**7,133**
Raio Atómico (pm)	**153**
Propriedades do óxido	**anfotérico**
Estado (a 300 K, 1 atm)	**sólido**
Grupo (s)	**Metal pesado**

Os minerais típicos do zinco são a blenda (ZnS), a smithsonite ($ZnCO_3$), a zincite (ZnO), entre outros. Os possíveis minerais hospedeiros deste elemento são: as piroxenas, as anfíbolas, as micas, as granadas e a magnetite (Deer et al., 1966; Reimann & Caritat, 1998).

As associações naturais do zinco são as ocorrências de metais (Cu-Pb-Zn-Ag-Au-Sb-As-Se), em alguns silicatos (Zn-Mg), as ocorrências do tipo *Mississipi Valley* (Zn-Cd-Pb-Ba-F), as ocorrências vulcanogénicas estratiformes (Zn-Pb-Mn-Ba-Fe), as ocorrências de sulfuretos maciços e em filões (Zn-Pb-Fe-Cu-Ag-Ba-Te), os nódulos do fundo marinho (Mn-Ni-Cu-Co-Zn) e em algumas ocorrências do tipo pórfiro-cupríferos (Cu-Mo-Re-Fe-Au-Ag-Zn). A prospecção geoquímica com base na análise de solos residuais tem tido grande sucesso. O zinco apresenta um padrão de dispersão muito útil nas águas subterrâneas, águas superficiais, sedimentos de corrente e sedimentos de lago (Reimann & Caritat, 1998).

Os teores naturais mais elevados de zinco são essencialmente apresentados por alguns tipos de rochas, como os argilitos e os xistos. No quadro 4.30. encontram-se os teores médios deste elemento na crusta terrestre, em vários tipos de rochas e em solos.

Quadro 4.30. Teores médios de zinco (mg/kg) na crusta terrestre, em vários tipos de rochas e em solos (adaptado de Reimann & Caritat, 1998).

Crusta Continental	**65 mg/kg**
Crusta Continental Superior	**52 mg/kg**
Granitos, Granodioritos	**50 mg/kg**
Arenitos, Quartzitos	**20 mg/kg**
Argilitos, Xistos	**100 mg/kg**
Solos	**70 mg/kg**

A mobilidade do zinco é elevada sob condições de oxidação em meio ácido e muito baixa em ambiente neutro a alcalino e redutor. As principais barreiras geoquímicas deste elemento são o pH e a adsorção pelas argilas, pelos óxidos de Fe-Mn e pela matéria orgânica (Reimann & Caritat, 1998).

O zinco é considerado um elemento essencial para todos os organismos. É também um componente importante das enzimas. Apresenta baixa toxicidade. Os compostos com zinco são usados como aditivos nutricionais na suinicultura e na avicultura (Reimann & Caritat, 1998; Csuros & Csuros, 2000).

Os seus principais usos são na galvanização, nas ligas, na indústria da borracha, nas baterias, nas tintas, no vidro, no plástico, nos lubrificantes, na indústria farmacêutica, nos pesticidas, nos fungicidas, nos fertilizantes, na construção civil, entre outros. As principais fontes ambientais deste elemento são, entre outras, as escombreiras e a fundição de zinco, a combustão de carvão, o tráfego, as lamas de efluentes e as poeiras geogénicas (Reimann & Caritat, 1998).