

# CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E TEXTURAL DAS APATITAS DA SUÍTE ALCALINA DA ILHA MONTE DE TRIGO

**Valle, D.T.N.; Enrich, G.E.R.**

*Universidade de São Paulo/Instituto de Geociências*

*diego.valle@usp.br; gastonenrich@usp.br*

## Resumo

A geologia da ilha Monte de Trigo é formada por rocha ígneas alcalinas pertencentes à província da Serra do Mar. Nela predominam rochas sieníticas, com variedades maficas e ultramáficas subordinadas. A apatita está presente como mineral acessório em todas as rochas da ilha. Elas ocorrem predominantemente como cristais euedrais em seções basais e prismáticas, algumas vezes inclusas em grãos de anfíbolios. As apatitas analisadas apresentaram valores de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> entre 26 e 41 % em peso e CaO de 40 a 54 % em peso. O flúor está presente em todas as grãos analisados, caracterizando-os como fluorapatitas. O SiO<sub>2</sub> apresenta valores de 0,1 a 8,5 % em peso, o La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> valores de 5 a 0,04 % em peso e o Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 10 a 0,17 % em peso, caracterizando o mecanismo de substituição Ca<sup>2+</sup> + P<sup>5+</sup> = ETR<sup>3+</sup> + Si<sup>4+</sup>. As apatitas presentes nas rochas sieníticas apresentam os maiores teores de ETR, chegando a mais de 15 % em peso em uma das amostras. Nesse grupo de rochas as apatitas possuem zoneamento concêntricos e oscilatórios, sugerindo que o processo de cristalização do magma alcalino foi acompanhado de novos pulsos magmáticos. As apatitas das rochas maficas não apresentam variações químicas significativas, mostrando composições típicas de fluorapatita. Nas apatitas da rocha ultramáfica ocorre uma maior concentração de Sr (até 1,45 % em peso) devido a substituição do Ca (Ca<sup>2+</sup> ↔ Sr<sup>2+</sup>). Já no monzossienito, as apatitas apresentam sobrecrescimentos nas bordas ricos em Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com valores acima de 7 % em peso.

**Palavras Chaves:** APATITA, ROCHA ALCALINA, SUBSTITUIÇÕES QUÍMICAS

## Abstract

The geology of the Monte de Trigo Island is characterized by alkaline igneous rocks that belongs to the Serra do Mar alkaline province. It has predominantly sienitic rocks, with mafic and ultramafic varieties also present. All rocks of the island have apatite as an accessory mineral. They occur predominantly as euhedral crystals in basal and prismatic sections, sometimes included in amphibole grains. Apatite analyses show P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> contents between 26 and 41wt% and CaO contents between 40 and 54wt%. The fluorine is present in all samples, characterizing them as fluorapatite. The SiO<sub>2</sub> content varies from 0.1 to 8,5wt%, the La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content ranges between 0.04 and 5% wt% and the Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content varies from 10 to 0.17 wt%, characterizing the mechanism of substitution Ca<sup>2+</sup> + P<sup>5+</sup> = REE<sup>3+</sup> + Si<sup>4+</sup>. The apatite present in syenitic rocks has the highest REE contents, reaching more than 15 wt%. In this group of rocks apatites have concentric oscillatory zoning, suggesting that the magmatic crystallization process was accompanied by new magma batches. The apatite analyzes from mafic rocks show no significant chemical variations, showing compositions typical of fluorapatite. Ultramafic rock apatite has the greatest SrO concentration (up to 1.45 wt%) due to the replacement with Ca (↔ Ca<sup>2+</sup> + Sr<sup>2+</sup>). At the monzossienite, the apatite presents border overgrowths rich in La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with contents up to 7 wt%.

**Key words:** APATITE, ALKALINE ROCK, CHEMICAL SUBSTITUTIONS

## Introdução

A apatita  $[Ca_5(PO_4)_3(F,OH,Cl)]$  é o mineral acessório mais abundante e importante do grupo dos fosfatos e é frequente em muitos tipos de rocha. Devido às possibilidades de substituições de ânions e cátions a apatita é considerada uma boa indicadora de evolução magmática (Stoppa & Liu, 1995). A apatita é de grande importância geoquímica, sendo um dos minerais em que os ETR (Elementos Terra Raras) ( $La \rightarrow Lu + Y$ ) se concentram (Rønsbo J. G., 1989). Apresentam formula geral  $M_{10}(YO_4)_6X_2$ , em que:  $M=Ca^{2+}$ , com substituições possíveis por  $Na^+$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Sc^{3+}$  e  $ETR^{3+}$ .  $YO_4=PO_4^{3-}$ , com substituições possíveis por  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $CrO_4^{2-}$ ,  $VO_4^{3-}$ ; e  $X=F^-$ ,  $OH^-$  ou  $Cl^-$  (Pan & Fleet, 2002). A composição da apatita depende do meio de formação, mas é também influenciada pela necessidade de compensação de cargas quando ocorrem substituições entre íons de carga diferente em relação à apatita ideal (Toledo, 2001; Ohly, 2011). A variabilidade de composição, admitindo várias substituições resulta em diferenças de densidade, índice de refração, birrefringência, susceptibilidade, conteúdo aniónico, magnética, solubilidade etc. A distribuição dos ETR nas apatitas é claramente dependente da natureza da rocha e variam desde ppm até quase 20% em peso (Dutra & Formoso, 1995). A variedade mais comum nas rochas ígneas é a fluorapatita de fórmula simplificada  $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ . As apatitas de complexos alcalinos brasileiros têm sido estudadas do ponto de vista mineralógico e cristaloquímico com os objetivos de caracterizar as variações de composição, de estrutura e de morfologia, e pretendendo também subsidiar os estudos aplicados nas áreas de tratamento de minério (Toledo, 2011).

## Objetivos

O projeto tem como objetivo principal o estudo dos minerais do grupo da apatita na suíte alcalina da Ilha Monte de Trigo, no litoral norte do Estado de São Paulo. O mineral foi caracterizado com o auxílio das técnicas de microscopia óptica e microssonda eletrônica. Pretende-se avançar na compreensão dos mecanismos de substituição química, na extensão das soluções sólidas apresentadas e nas relações de trocas químicas entre as espécies. Complementarmente, os dados obtidos também serão discutidos segundo as tendências de evolução química destes minerais em relação ao contexto petrológico que se encontra.

## Materiais e Métodos

Foram analisadas 48 lâminas delgadas de amostras de rocha representativas da Ilha Monte de Trigo. A análise microscópica das lâminas foi realizada nos laboratórios de óptica do Instituto de Geociências da USP (pesquisa e didático), utilizando os seguintes equipamentos: um microscópio da marca Zeiss, modelo Axioplan, com campo visual entre 10 e 0,49 mm e aumento máximo de 400x, um microscópio da marca Olimpus, modelo BX40, com campo visual entre 4,4 e 0,44 mm e aumento máximo de 400x. As análises contaram com o apoio bibliográfico de Deer (1992), Enrich (2000, 2005), Enrich *et al.* (2009), MacKenzie & Guilford (1980), Mackenzie *et al.* (1982) e Nesse (1991).

Para as análises químicas da apatita foram selecionadas 8 amostras representativas das rochas pertencentes a Ilha Monte de Trigo. As análises minerais por WDS foram efetuadas no Laboratório de Microssonda Eletrônica do IGc-USP, empregando-se instrumental de fabricação JEOL JXA-FE-8530, com canhão eletrônico suportado por Field Emission (FE) provida com cinco espectrômetros WDS e um espectrômetro EDS. Os cristais utilizados nas rotinas analíticas foram: TAP, LIFL (2), PETJ, TAPH. As determinações foram efetuadas em seções delgadas de 70  $\mu m$  polidas, metalizadas com película de carbono (~25nm). Os padrões utilizados para as análises foram: Fluorapatita ( $CaK\alpha$ ,  $PK\alpha$  e  $FK\alpha$ ), Estroncianita ( $SrLa$ ), Anortoclasio ( $NaK\alpha$ ), Fosfato de Lantâno ( $LaLa$ ), Fosfato de Cério ( $CeLa$ ), Ilmenita ( $FeK\alpha$  e  $MnK\alpha$ ), Wollastonita ( $SiK\alpha$ ), Meionita ( $ClK\alpha$ ). As condições analíticas adotadas foram 15 KV para potencial de aceleração e 15 nA para corrente do feixe eletrônico. O diâmetro do feixe incidente foi preferencialmente de 10  $\mu m$  para as grãos maiores, variando até 4  $\mu m$  para algumas bordas com zoneamento. Os tempos máximos de integração das contagens de pulsos foram de 20" para a maioria dos elementos e 40" para Sr, La e Ce.

## Resultados

As análises químicas das apatitas apresentaram valores de  $P_2O_5$  entre 41 a 26 % em peso e  $CaO$  de 54 a 40 % em peso. O  $SiO_2$  varia entre 8,5 e 0,14 % em peso. Dos ETR analisados,  $La_2O_3$  varia entre 5 e 0,04 %

em peso e  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  de 10 a 0,17 % em peso. O SrO possui valores de até 1,45 % em peso, enquanto o FeO e o Na<sub>2</sub>O apresentam concentrações de >1 % em peso em todas as amostras. O flúor está presente em todas as amostras com valores entre 1,8 e 3,5, caracterizando as apatitas da Ilha Monte de Trigo como fluorapatitas.

As apatitas das rochas sieníticas da Ilha Monte de Trigo ocorrem como grãos euedrais a subbedrais com tamanhos que variam de 20 a 100  $\mu\text{m}$ . As apatitas estão inclusas na matriz ou em minerais opacos e ocorrem majoritariamente associadas a outras apatitas. As apatitas das três facies das rochas sieníticas apresentam zoneamentos concêntricos e oscilatórios, marcado pela variação no enriquecimento dos ETR entre núcleo e borda. As apatitas da rocha ultramáfica ocorrem como grãos anedrais fraturados dispostos na matriz ou junto aos máficos. Os grãos não são zonados e apresentam as maiores concentrações de SrO de todas as amostras, variando de 1,23 a 1,45 % em peso. Os ETR apresentam teores menores do que 0,5 % em peso. Nas rochas máficas as apatitas ocorrem como grãos aciculares euedrais a subbedrais fraturados com tamanhos <100  $\mu\text{m}$ , em alguns grãos ocorrem inclusões de minerais. Quimicamente não apresentam alterações significativas nas análises, mostrando-se composicionalmente similares apatita típicas de outras localidades. As apatitas do monzossienito ocorrem como grãos subbedrais a anedrais, as apatitas ocorrem dispostas na matriz ou associadas a outros minerais máficos. Os grãos apresentam sobrecrestamento nas bordas, sendo que esses sobrecrestamentos apresentam menores concentrações de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e CaO e maiores concentrações de Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2,35-3,86 % em peso) e La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1,94-3,30 % em peso) e um aumento de SiO<sub>2</sub>.

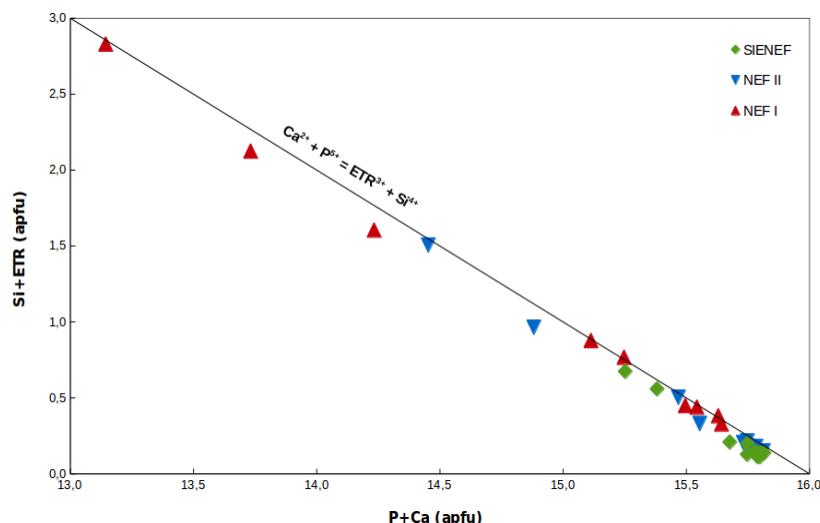


Figura 01: Diagrama mostrando o principal mecanismo de substituição das apatitas  $\text{Ca}^{2+} + \text{P}^{5+} = \text{ETR}^{3+} + \text{Si}^{4+}$  nas rochas sieníticas da Ilha Monte de Trigo.



Figura 02: Nefelina sienito I. Cristais de apatitas Euedrais prismáticas e aciculares. Polarizadores desruzados

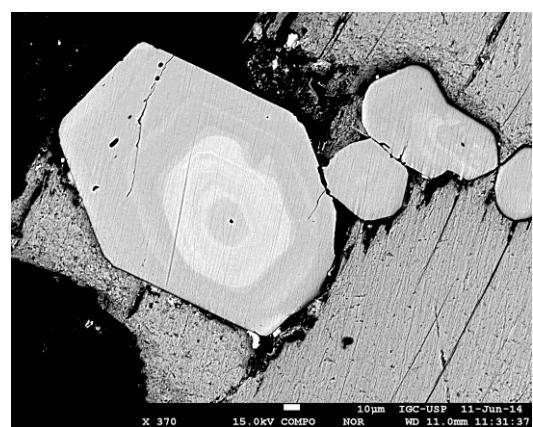


Figura 03: Grão euedral de apatita do Álcali Feldspato Sienito com Nefelina das suítes alcalinas da Ilha Monte de Trigo. O grão apresenta zoneamento concêntrico e oscilatórios bem definidos.

## Conclusões

As apatitas da Ilha Monte de Trigo são fluorapatitas, principal mineral do grupo e abundante em diversos complexos ígneos conforme já citado na literatura. Os resultados presentes nos dão algumas indicações sobre a relação entre mudanças na composição do magma e a variação composicional do enriquecimento em ETR nas apatitas. Os dados obtidos mostram que nas rochas sieníticas a substituição  $\text{Ca}^{2+} + \text{P}^{5+} = \text{ETR}^{3+} + \text{Si}^{4+}$  é dominante, conforme já afirmava Rønsbo (1989) para as apatitas de Ilímaussaq na Groelândia. Nas rochas maficas e ultramáficas as principais substituições ocorrem *in situ* M entre  $\text{Sr}^{2+}, \text{Na}^+$  e  $\text{ETRL}^{3+}$ , que sugerem a presença do o mecanismo de substituição acoplada  $3\text{Ca}^{2+} + 2\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow 3\text{Sr}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{ETRL}^{3+}$  descrito por Rakovan & Hughes (2000).

## Referências Bibliográficas

- Deer W.A., Howie R.A., Zussman J. 1992. *An introduction to the Rock-Forming Minerals*. Second Edition. Longman Scientific & Technical, 696 p.
- Dutra C.V & Formoso M.M.L. 1995. Considerações sobre os elementos terras raras em Apatitas. *Revista Brasileira de Geoquímica*, **9**(2):185-199.
- Enrich G.E.R. 2000. *Geologia e química mineral da Ilha Monte de Trigo, litoral norte do Estado de São Paulo*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 227 p.
- Enrich G.E.R. 2005. *Petrogênese da Suíte Alcalina da Ilha Monte de Trigo, SP*. Tese de Doutoramento, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 229 p.
- Enrich G.E.R., Ruberti E., Gomes C.B. 2009. Geology and Geochronology of Monte de Trigo island alkaline suite, Southeastern Brazil. *Revista Brasileira de Geociências*, **39**:67-80.
- Le Maitre R.W. (Ed). 1989. *A Classification of Igneous Rock and Glossary of Terms*: International Union of Geological Sciences, Subcommission on the Systematics of Igneous Rocks, Oxford, Blackwell Scientific Publications, 193p.
- Mackenzie W.S., Guilford C. 1980. *Atlas of Rock Forming Minerals in Thin Section*, London, Longman, 98 p.
- Mackenzie W.S., Donaldson C.M., Guilford C. 1982. *Atlas of the igneous rocks and their textures*, London, Longman, 148 p.
- Nesse W.D. 1991. *Introduction to optical mineralogy*. 2nd ed. New York, Oxford University Press, 335 p.
- Ohly R. 2011. Geochemistry of apatite from the carbonatite and associated alkaline rocks of the Magnet Cove Igneous Complex, Hot Spring County, Arkansas. Department of Geology, University of Maryland, Maryland, USA, Paper , 82 p.
- Pan Y & Fleet M.E. 2002. *Composition of the apatite-group minerals: Substitution Mechanisms and Controlling Factors*. Mineralogical Society of America, **48**:13-49
- Rakovan J, Hughes JM. 2000. Strontium in the apatite structure: strontian fluorapatite and belovite-(Ce). *The Canadian Mineralogist*, **38**:839-845
- Rønsbo J. G. 1989. Coupled substitution involving REEs and Na and Si in apatites in alkaline rocks from the Ilímaussaq intrusions, South Greenland, and the petrological implications. *American Mineralogist*, **74**:896-901
- Stoppa F. & Liu Y. 1995. Chemical composition and petrogenetic implications of apatites from some ultra-alkaline Italian rocks. *European Journal of Mineralogy*, **7**:391-402.
- Toledo M.C.M. & Pereira V.P. 2001. A variabilidade de composição da Apatita associada a carbonatitos. *Revista do Instituto Geológico*, **22**:27-64.