

# CARACTERIZAÇÃO DE APATITA COMO PADRÃO PARA OBTENÇÃO DOS ETR POR LA-ICPMS

**Lorena Guering Alencar de Melo, Lucelene Martins & Sandra Andrade**

*Universidade de São Paulo/Instituto de Geociências*

*lorena.melo@usp.br*

## Resumo

A apatita,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{F},\text{Cl})$ , é o fosfato mais abundante na crosta terrestre e se apresenta como fase acessória em diversos tipos de rochas ígneas, metamórficas e sedimentares. Apatita contém altos teores de ETRs (elementos terras raras). A quantificação destes elementos, através de técnicas analíticas, fundamenta investigações geocronológicas e petrogenéticas, porém o material de referência deve apresentar em sua matriz quantidades conhecidas dos elementos de interesse.

Cinco amostras de apatita, compreendendo quatro de origem brasileira e uma de Durango, México, foram caracterizadas química e mineralogicamente através das técnicas de LA-ICP-MS, para obtenção de elementos traço, e quatro delas por microssonda eletrônica, para aquisição de imagens de elétrons retroespalhados. Os valores obtidos por ICP-MS mostraram que a apatita de Minas Gerais (MG) possui baixos teores de elementos traço de interesse, a de Catalão um pronunciado fracionamento de elementos terras raras leves/pesados e a Bahia um comportamento similar à Durango, material de referência já reconhecido na literatura. As imagens de elétrons retroespalhados sugerem que somente há zoneamento oscilatório nas amostras de Durango e MG, enquanto que nas BA nada foi observado, porém se tem algumas micro-inclusões de outras fases minerais. Os dados obtidos sugerem que a apatita Bahia é possível candidato como material de referência.

**Palavras Chaves:** apatita, elementos traço, padrão

## Abstract

Apatite,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{F},\text{Cl})$ , is the most abundant phosphate in Earth's crust and it is present as an accessory phase in several types of igneous, metamorphic and sedimentary rocks. Apatite contains high levels of REE (rare earth elements). The quantification of these elements through analytical techniques helps in geochronological and petrogenetic studies, but the reference material should contain known amounts of the elements of interest.

Five samples of apatite were chemical and mineralogical characterized by LA-ICPMS, to obtain trace elements, and by electron microprobe, to acquire images of electrons backscattered. The data obtained by LA-ICPMS to Minas Gerais (MG) apatite showed low levels of trace elements of interest, the Catalan presented pronounced fractionation light/heavy REE and Bahia are similar to Durango, already recognized as reference material by literature. The backscattered electron images suggest that only Durango and MG apatite crystals have oscillatory zoning, while none was observed in BA, but it has some micro-inclusions of other minerals. The data obtained suggest that Bahia apatite is a possible candidate as reference material.

**Key words:** apatite, trace elements, standard

## Introdução

A apatita ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{F},\text{Cl})$ ) é um mineral acessório comum em uma variedade de rochas ígneas, metamórficas e sedimentares. Sua elevada afinidade por elementos terras raras pode influenciar fortemente a assinatura geoquímica e de evolução nos diversos tipos litológicos (e.g., Ayers & Watson, 1993). A apatita também apresenta concentrações mesuráveis de Sr, U e Th. A química desse mineral tem um papel importante no entendimento e modelamento dos processos petrogenéticos. Além disso, esse mineral é fonte na fabricação de fertilizantes e é o principal componente de dentes e ossos (eg., Sha e Chappell, 1999), aumentando a relevância de seu estudo.

A quantificação de elementos traço e isotópico em apatita utilizando técnicas analíticas *in situ*, em especial por LA-ICPMS (espectrômetro de massas com fonte de plasma acoplado a um sistema de ablação a laser), potencializa seu uso para investigações geocronológicas e petrogenéticas. No entanto, para a aquisição de análises químicas confiáveis é necessária a obtenção de materiais de referência e padrões que apresentem matriz semelhante, idealmente cristais individuais e homogêneos de apatita, com quantidades conhecidas dos elementos de interesse.

Neste projeto nos propusemos a realizar a caracterização textural e química de quatro amostras de apatita de diferentes regiões do Brasil, potenciais materiais de referência, e da apatita Durango, já reconhecida na literatura como padrão, para fins de comparação.

## Objetivos

O objetivo do projeto foi caracterizar química e mineralogicamente quatro apatitas originárias do Brasil e uma do México, com a finalidade de obter padrões suficientemente homogêneos destes minerais, afim de contribuir com o estudo do comportamento da apatita.

## Materiais e Métodos

Cinco amostras de cristais de apatita identificados por seu local de origem (Durango, Catalão, MG, BA-1 e BA-2) foram analisadas no Laboratório de Química do Instituto de Geociências - USP. A amostra Durango foi doada pelo Prof. Dr. Patrício Rodrigo Montecinos Muñoz, do IGC-USP. A apatita Minas (MG) foi doada pelo Prof. Dr. Rainer Schultz, do IGc-USP, que também doou a apatita Bahia (BA-1). Outro fragmento da apatita Bahia (BA-2) foi doada pelo Dr. Cleber Soares, que a obteve durante a realização de trabalhos de pós-doutorado na UNICAMP.

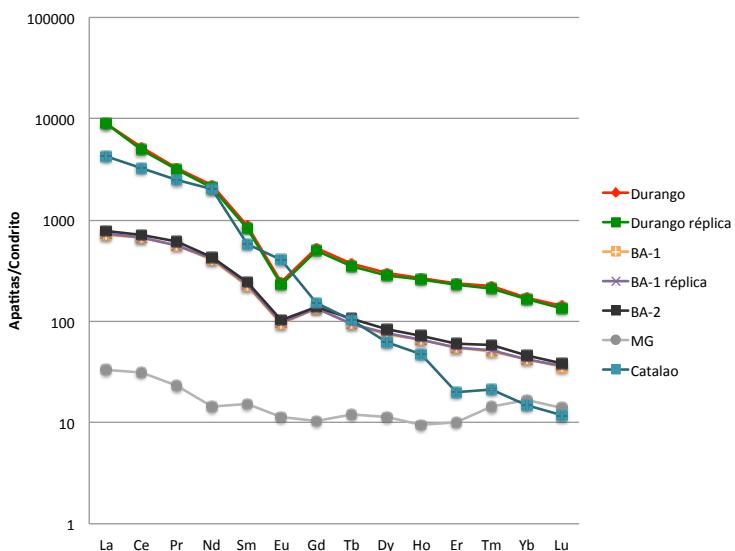
Nesta primeira etapa do projeto foram utilizadas as técnicas de LA-ICPMS para obtenção de elementos traço e aquisição de imagens de elétrons retroespalhados por microssonda eletrônica, para verificar possíveis zoneamentos composticionais, visando avaliar a potencialidade das amostras em estudo como material de referência.

## Resultados

### Elementos Traço

Os teores totais de ETRs nas apatitas estudadas variam de 0,2 a 1,3% em peso, sendo os maiores valores apresentados pela amostra Durango. A amostra Catalão apresenta pronunciado fracionamento ETRP/ETRL (elementos terras raras leves/pesados;  $\text{La}/\text{Yb}_N=289$ ) e anomalia positiva de Eu ( $\text{Eu}/\text{Eu}^*=1,4$ ) (Fig. 1). A apatita Minas mostra-se empobrecida em ETR, sem fracionamento ETRP/ETRL ou anomalia de Eu, com padrão subparalelo ao do condrito, porém apresenta teores uma ordem de grandeza superiores (Fig 1). A apatita Bahia mostra padrão ETR subparalelo ao da amostra Durango, com fracionamento moderado de ETRL/ETRP ( $\text{La}/\text{Yb}_N \approx 17$  e 53, respectivamente amostras Durango e Bahia) e anomalia negativa moderada de Eu ( $\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0,4$ ), porém com valores ETR quase uma ordem de grandeza menores (Fig. 1). Os valores de Y, no geral, variam de 57 a 170 ppm, com valor máximo para a apatita Bahia, exceto a amostra Durango que apresenta valor médio de 780 ppm. Os teores de Th variam de 158 a 822 ppm, sendo os maiores apresentados pela apatita Bahia, a exceção fica por conta da apatita Minas que apresenta teores inferiores a 1 ppm. Os conteúdos de U ficam entre 1 e 55 ppm para todo o conjunto

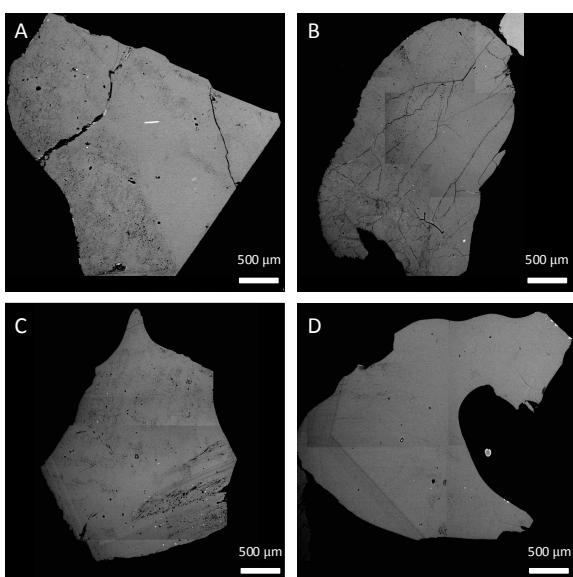
analizado, sendo o maior valor apresentado pela apatita Bahia e o menor pela amostra Minas. A concentração de Pb na apatita Durango é muito baixa, menos de 1%, enquanto que no restante das amostras varia de 17 a 105 ppm, sendo os maiores valores observados na apatita Bahia e os menores a amostra Minas. As concentrações de Rb, Zr, Nb e Ba são, em geral, muito baixas, mostrando-se abaixo do limite de detecção, exceto para a apatita de Catalão que apresenta valores extremamente elevados de Sr e Ba, respectivamente, 9240 e 3600 ppm.



**Figura 1.** Padrão de ETR normalizado pelo condrito (valores de Taylor & McLennan, 1995) para os cristais de apatita analisados no projeto.

### Imagens de elétrons retroespalhados

Foram obtidas imagens BSE das amostras de apatita Bahia (BA-1 e BA-2), Minas (MG) e Durango (Fig. 2). Todas as amostras representam fragmentos de grãos maiores. As amostras de apatita BA-1 e BA-2 são fragmentos de cristais transparentes, de coloração azul-clara, com fraturas dispersas. Na imagem BSE os grãos não apresentam zoneamento evidente, porém mostram algumas micro-inclusões de outras fases minerais. A apatita MG é fragmento transparente incolor, que nas imagens BSE apresenta zoneamento oscilatório nas bordas retilíneas e algumas micro-inclusões. A apatita Durango é transparente incolor e nas imagens BSE mostra zoneamento oscilatório nas porções de borda. Essa amostra é bastante límpida, com poucas inclusões de outros minerais observáveis. Em apatita as heterogeneidades observadas em BSE são marcadas, em geral, por zoneamentos de crescimento do grão e a variação no peso atômico médio reflete a concentração dos ETRs, com possível contribuição das variações de U e Th.



**Figura 2.** Imagens BSE obtidas por microssonda eletrônica das apatitas: (A) BA-1, sem zoneamento aparente; (B) BA-2; sem zoneamento aparente; (C) MG mostrando zoneamento oscilatório nas bordas retilíneas; (D) Durango apresentando zoneamento oscilatório para as bordas. Os pequenos pontos pretos ou brancos são indicativos de pequenas inclusões de outros minerais.

## Conclusões

Nesta primeira etapa do projeto foi realizada a caracterização textural e química dos cristais de apatita Bahia, Minas, Catalão e Durango, possíveis candidatos a material de referência para a correção de óxidos de terras raras leves sobre as pesadas em técnica de LA-ICPMS.

A caracterização da composição química das amostras de interesse, nesta primeira etapa, se deu apenas por ICP-MS, com obtenção dos elementos menores e traço. Os componentes maiores foram obtidos apenas de forma qualitativa por EDS. Esses dados preliminares serão em breve complementados com análises quantitativas dos componentes maiores por microssonda.

A qualidade das análises obtidas por ICP-MS foram avaliadas pela caracterização química em paralelo da apatita Durango, que apresenta dados de referência na literatura. Os dados obtidos para a apatita Durango mostraram correspondência com os dados publicados, obtidos por diferentes técnicas analíticas. Foram também realizadas análises duplicadas pela checar a reproduzibilidade dos dados obtidos no laboratório, que forneceram resultados bastante satisfatórios.

Os dados de ICP-MS mostraram que a apatita Bahia e Catalão apresentam teores de elementos traço de interesse em quantidades suficientes que garantem a sua quantificação, com precisão adequada pela técnica. A apatita Minas mostrou baixa concentração de elementos traço, em muitos casos, abaixo dos limites de detecção da técnica. A utilização dos conteúdos de elementos traço em minerais acessórios como a apatita é uma ferramenta que será explorada em pesquisas futuras.

As imagens BSE mostraram que a apatita Bahia não apresenta heterogeneidades químicas visíveis pela técnica, enquanto as amostras Minas e Durango indicaram zonalidade oscilatória para a borda dos grãos. Os dados obtidos até o momento nos permite avaliar o potencial da apatita Bahia como possível material de referência para realização de correção de óxidos de terras raras leves sobre as pesadas em análises por LA-ICPMS.

Etapas futuras do trabalho consistem em melhor caracterizar os componentes maiores de todas as amostras de apatita utilizando microssonda eletrônica e realizar análises *in situ* de elementos traço por LA-ICPMS. Outra atividade a ser desenvolvida é o auxílio na síntese de fosfatos de ETRs que está em andamento no Laboratório de Química da NAP Geoanalítica.

## Referências Bibliográficas

- Ayers, J.C., Watson, E.B., 1993. Apatite/fluid partitioning of rare earth elements and strontium: experimental results at 1.0 GPa and 1000 jC and application to models of fluid– rock interaction. *Chemical Geology*, 110, 299–314.
- Sha, L., Chappell, B.W. 1999. Apatite chemical composition, determined by electron microprobe and laser-ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, as a probe into granite petrogenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63 ( 22), 3861 - 3881.
- Taylor S.R., McClenann S.M. 1985. The Continental Crust: Its Composition and Evolution. Blackwell, Oxford, 312 pp.