

ISÓTOPOS DE CARBONO E OXIGÊNIO EM APATITA

Roberto Ventura Santos

Instituto de Geociências
Universidade de Brasília
70910-900 Brasília - DF

V Congresso Brasileiro de Geoquímica e III Congresso de Geoquímica dos países de Língua Portuguesa, Niterói/RJ, 1995. Resumos expandidos - publicado em CDROM.

Introdução

Apatita é um mineral comum a muitos tipos de rocha e possui características que podem ser utilizadas para estimar condições de temperatura e composição do fluido a partir do qual é formado. Por exemplo, esse mineral tem sido utilizado para estimar a composição de halogenetos (F e Cl) (Brenan 1993), além da especiação de compostos de carbono (i.e. CO₂ ou CO₃²⁻) em solução (Santos & Clayton 1995). Em termos mineralógicos, o mineral apatita pode ser descrito como uma solução sólida com os seguintes membros: hidroxilapatita, cloroapatita, fluorapatita e apatita-carbonática. Dentre esses membros, apatita-carbonática pode conter até cerca de 7% CO₂ por peso na forma de carbonato. No entanto, quantidades traço de carbonato também tem sido descritas nos demais membros da série, abrindo a possibilidade de se estudar a composição isotópica de carbono em diferentes tipos de rocha através da análise isotópica do carbonato presente nesse mineral. Além disso, a composição isotópica de oxigênio em diferentes sítios em apatita (i.e. PO₄³⁻, CO₃²⁻ e OH⁻) pode ser utilizada como geotermômetro, desde que devidamente calibrado.

Esse trabalho apresenta dados preliminares sobre a composição isotópica de carbono em carbonato em estrutura de apatita e, quando possível, compara-se esse dado com a composição isotópica do carbonato coexistente. Discute-se também a composição isotópica de oxigênio de apatita e calcita coexistentes.

Material métodos

Foram estudadas três tipos de amostras:

- Megacrístais de apatita associados aos marmóres Greenville, EUA: Eganville e Frontenac;
- Apatita associada aos carbonatitos de Jacupiranga (C1-A e C1-C) e Tapira (S-22-5B);
- Apatita associada a olivina monzonito de Jacupiranga: 235-2.

Os concentrados de apatita foram observados por microscopia ótica de forma a verificar o grau de pureza, principalmente com relação à presença de carbonato. Os concentrados foram então moídos em almofariz de ágata, a uma granulometria abaixo de 74µm. A presença de carbonato na estrutura das amostras de apatita foi verificada através de Espectroscopia Infravermelho de Transformada Fourier (FTIR). Enquanto que o íon carbonato na calcita apresenta um único pico na região entre 1400 e 1500 cm⁻¹ do espectro infravermelho, em apatita a frequência de vibração do íon carbonato nessa mesma região apresenta-se degenerado, sendo dividido em dois picos situados entre 1450 e 1420 cm⁻¹. A figura 1 apresenta um espectro de infravermelho de apatita associada a flogopita clinopiroxenito do Complexo de Jacupiranga, SP.

A presença e concentração de carbonato na estrutura de apatita podem ser estudadas por FTIR. O método baseia-se na observação de que a razão das áreas do espectro entre 1420 a 1460 cm⁻¹ (modo vibração v3 carbonato em estrutura de apatita) e entre 700 a 1400 cm⁻¹ (vibrações v3 e v1 do íon fosfato) pode ser calibrada com relação ao teor de carbonato na apatita (Santos & Clayton 1995).

A análise de isótopos de carbono e oxigênio seguiu procedimento semelhante ao de análise de carbonato (McCrea 1950). Utilizou-se temperaturas de 25°C e 50°C para reação entre as amostras e o ácido fosfórico concentrado, e tempos de reação variando entre 19 horas e 8 dias. Observou-se que a cinética de reação das amostras com o ácido fosfórico é dependente da concentração de carbonato na estrutura da apatita, de tal forma que apatitas ricas em carbonato (0.8% CO₂ por peso) são mais reativas que apatitas pobres em carbonato (<0.2% CO₂ por peso). Os valores de δ¹⁸O da apatita foram obtidos através da reação das amostras com BrF₅ seguindo procedimento de Clayton & Mayeda (1963).

Resultados

A tabela 1 apresenta os resultados desse estudo, mostrando o tempo de reação das amostras de apatita com ácido fosfórico, os valores de $\delta^{13}\text{C}$ de carbonato na estrutura de apatita e em calcita, além de $\delta^{18}\text{O}$ em calcita e em apatita. Observa-se que nas amostras onde foram analisadas pares apatita-calcita, o $\delta^{13}\text{C}$ da apatita é sistematicamente mais baixo. Muito embora o número de análises seja pequeno, observa-se também uma menor variação de $\delta^{18}\text{O}$ das amostras de apatita se comparadas às de carbonato. Deve-se ressaltar, que os valores de $\delta^{18}\text{O}$ das amostras de apatita referem-se principalmente ao oxigênio do íon PO_4^{3-} , que constitui o principal sítio de oxigênio na estrutura da apatita.

Os valores de $\delta^{18}\text{O}$ do carbonato na estrutura de apatita não serão apresentados, pois não se conhece o fator de fracionamento de isótopos de oxigênio entre o carbonato na estrutura da apatita e o CO_2 liberado a partir da reação com ácido fosfórico.

Discussão e conclusões

Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ de carbonato em estrutura de apatita indicam que esse mineral possui composição de isótopos de carbono semelhante ao da calcita coexistente. A diferença de $\delta^{13}\text{C}$ para pares calcita-apatita é menor que 0.9‰, sendo que para a maioria das amostras essa diferença é menor que 0.3‰. Esses dados sugerem que o mineral apatita com quantidades suficientes de carbonato na estrutura pode ser utilizado para se estimar a composição isotópica de rochas que não contenham calcita ou outros carbonatos. Os dados sugerem ainda que o grau de preservação de isótopos de carbono na apatita é semelhante ao de calcita.

Apesar do pequeno número de amostras estudadas (2), os dados da tabela 1 sugerem comportamento significativamente diferente em termos de preservação de valores primários de $\delta^{18}\text{O}$ entre calcita e apatita. Cabe lembrar que os dados da apatita referem-se principalmente à composição isotópica de oxigênio associado ao íon PO_4^{3-} , enquanto na calcita o oxigênio está associado ao íon carbonato. Nas amostras de carbonatito C-1-A2 e S-22-5B a composição isotópica de oxigênio da apatita é próxima a valores esperados para esse mineral em rochas magmáticas de origem mantélica. O mesmo ocorre para o valor de $\delta^{18}\text{O}$ de calcita da amostra C-1-A2 (6.6‰). Com relação à amostra S-22-5B, observa-se uma diferença significativa entre os valores de isótopos de oxigênio da apatita e calcita. Essa diferença reflete um desequilíbrio de isótopos de oxigênio entre esses dois minerais, tendo sido interpretado como uma alteração da composição isotópica primária da calcita através da interação com fluidos a baixa temperatura.

Referências

- BRENAN, J.M. (1993) Partitioning of fluorine and chlorine between apatite and aqueous fluids at high pressure and temperature: implications for the F and Cl content of high P-T fluids. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 117, 251-263.
- CLAYTON R.N. & MAYEDA T.K. (1963), The use of bromine pentafluoride in the extraction of oxygen from oxides and silicates for isotopic analysis. *Geoch. Cosmoch. Acta*, 27:13-52.
- MCCREA J.M. (1950) On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *The Journal of Chemical Physics*, 18: 849-857.
- SANTOS R.V. & CLAYTON R.N. (1994) The carbonate content in high temperature apatite: analytical method applied to apatite from the Jacupiranga alkaline complex. *Am. Min.*, 80:336-344.

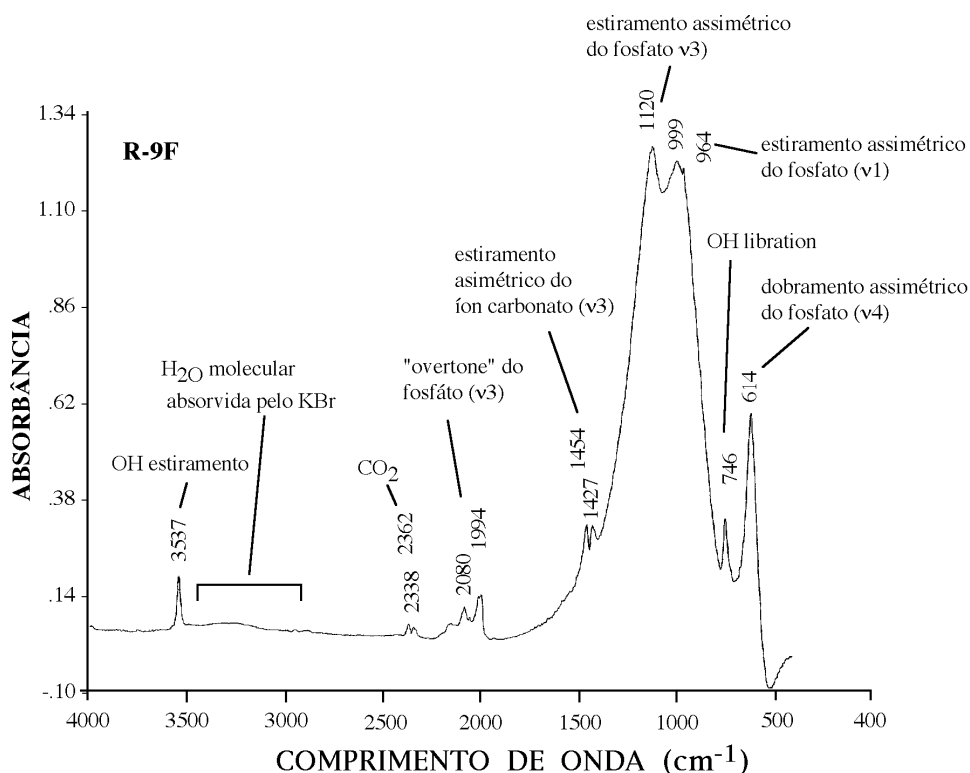


Figura 1: Espectro de infravermelho de apatita associada a flogopita clinopiroxenito do Complexo de Jacupiranga, SP.

Tabela 1: Dados de isótopos de oxigênio e carbono obtidos nesse estudo.

Amostra	Apatita						Calcita	
	Análise	Tempo de reação	recupe ração (μmole)	Temp. (°C)	δ ¹³ C (1)	δ ¹⁸ O (2)	δ ¹³ C (3)	δ ¹⁸ O (3)
C1-A-2*	1	6 dias	18.5	25.00	-7.0	4.9	-6.2	6.6
C1-C-2A*	1	20 horas	15.0	25.00	-6.5		-6.3	7.0
	2	7 dias	23.0	25.00	-6.0			
	3	8 dias	15.0	50.00	-6.0			
Apat.Egan A**	1	17 horas	3.0	25.00	-5.4			
	2	4 dias	9.0	50.00	-3.3			
Apat.Egan B**	1	4 dias	4.8	25.00	-3.2			
	2	7 dias	8.8	50.00	-3.2			
	3	19 horas	nd	57.00	-3.3			
Apat. Front. **	1	17 horas	23.6	25.00	-2.8		-2.7	12.6
	2	4 dias	8.5	25.00	-2.9			
	3	7 dias	9.0	50.00	-3.2			
	4	3 dias	nd	58.00	-3.5			
S-22-5b*	1	19 horas	17.9	57.00	-5.9	5.2	-5.6	15.4
235-2CCE***	1	2 dias	1.8	50.00	-8.5			

* carbonatito; ** megacristal; *** olivina monzonito

(1)- carbonato na estrutura de apatita; (2)- oxigênio de apatita extraído através da reação da amostra com BrF₅; (3)- carbonato associado à apatita; nd- não disponível.