

Caraterização por Microsonda Eletrônica dos Teores de Cloro de Apatitas e sua Importância nos Estudos de Traços de Fissão

GUILHERME MALLMANN¹, JOSÉ ANTÔNIO CUPERTINO² & FARID CHEMALE JR.¹

¹ Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Caixa Postal 15001, Porto Alegre, RS
CEP: 91501-970 - e-mail: gmall@ifufrgs.br

² PETROBRAS, Rio de Janeiro - RJ, Brasil. CEP: 20230-900

(Recebido em 08/99. Aceito para publicação em 12/02)

Abstract - Apatite Fission Track Analysis (AFTA) provides important information for geochronology and is used in different tectonic settings. For example, in the study of sedimentary basins it helps estimate subsidence rates and dates periods of uplift of source areas and tectonic pulses. In geomorphology AFTA also helps to quantify rates of erosion and long-term continental denudation. The chlorine contents in apatites influences the ages obtained from fission track dating. Commonly, apatites with more than 0,4 wt% chlorine yield older ages than fluorapatites (Laslett, *et al.*, 1987), because the stability of the tracks changes as chlorine content increases and consequently chlorine rich-apatites are more resistant to the temperature changes than fluorapatites (Green, 1992). We investigated this problem by first determining the chlorine contents of apatites with the microprobe before apatite fission track dating. We studied four samples of the sandstones from the Reconco and Camamu Basins using a total of 198 spots in different apatites. We calibrated CAMECA SX50 electron microprobe using 30 spots from the crystal fragment Durando apatite standard, which has a mean chlorine value of 0,42 wt%. The comparison of the chlorine contents of the apatites of these basins with the ages obtained by AFTA indicates some changes in the individual grains in two samples. These changes are related with the current chlorine content in the apatites, once the individual ages are sometimes distributed as straight line, whose inclination is function of the chlorine content. In the other hand, two samples with modest chlorine content there was not this linear correlation.

Keywords - apatite, fission track, geological standart.

INTRODUÇÃO

Atualmente, a técnica de traços de fissão constitui uma ferramenta de relevante importância na determinação de idades de eventos geológicos gerados em baixa temperatura. Para que esta técnica seja útil como um método de datação é necessário que a concentração do átomo pai (^{238}U) seja suficientemente elevada para produzir um número significativo de eventos de fissão, mas não tão alta que impeça a individualização dos traços de fissão induzidos (Gallagher *et al.*, 1998). Felizmente, concentrações adequadas são relativamente comuns em alguns minerais portadores de urânio. Entre estes, o zircão, a titanita e as apatitas, são os mais indicados para estudos geocronológicos de idades mais elevadas (10^6 - 10^4 anos). Para o estudo de bacias sedimentares, apatitas constituem o mineral mais apropriado por possuírem urânio homogeneamente distribuído no retículo cristalino, freqüente ocorrência em arenitos e susceptibilidade acentuada à fissão espontânea, mesmo em temperaturas relativamente baixas, fato comum nestes ambientes (Cupertino, 2000). Estes minerais são utilizados na datação dos principais eventos térmicos que ocorrerão ao longo da história evolutiva de uma determinada bacia, sendo este processo denominado de análise de traço de fissão em apatita (*Apatite Fission Track Analysis*, AFTA).

A INFLUÊNCIA DOS TEORES DE CLORO NO MÉTODO AFTA

As apatitas constituem uma série isomórfica de minerais de fosfato cuja composição química aproximada é $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3$ com F, Cl e OH em proporções variáveis (Deer *et al.*, 1966). Os íons de F, Cl e OH substituem-se mutuamente, ocorrendo então uma variedade acentuada de composições. Entre os membros extremos desta série, a fluorapatita é a variedade mineral que mais freqüentemente ocorre como acessório em rochas ígneas plutônicas e metamórficas; e cloro-apatitas são mais encontradas em rochas vulcânicas (Burtner *et al.*, 1994). Nos sedimentos, as apatitas ocorrem principalmente como clastos alóctones cujos teores são reflexo da área-fonte.

Em geral, mesmo fluorapatitas apresentam algum teor de Cl. Com o aumento da proporção deste elemento a estabilidade dos traços de fissão é alterada, e apatitas enriquecidas em Cl resistem mais a influência da temperatura do que fluorapatitas puras (Green, 1992; O'Sullivan & Brown, 1998). Conseqüentemente, de um modo geral, apatitas com teores de Cl superiores a 0,4 % peso fornecem idades AFTA maiores que fluorapatitas (Laslett *et al.*, 1987). Entretanto alguns autores como Burtner *et al.* (1994), mostram resultados

opostos, ou seja, que os traços de fluorapatitas são mais resistentes ao calor. Crowley *et al.* (1991) atribuem este paradoxo a presença de elementos terras raras na estrutura química do mineral. De qualquer forma, as variações na composição das apatitas podem ser responsáveis por uma distribuição bimodal nas idades individuais obtidas em uma determinada amostra.

Um conceito importante para o entendimento da influência dos teores de Cl nas apatitas é o de temperatura de bloqueio ou fechamento. Segundo Dodson (1973), esta corresponde a temperatura nominal abaixo da qual um produto radiogênico é efetivamente retido. Burtner *et al.* (1994) admite 110/120°C como temperatura de fechamento para fluorapatitas, podendo chegar a 150°C em cloroapatitas. Segundo Green, *et al.* (1986), para a retenção de traços de fissão em apatitas admite-se um intervalo entre 75 - 125°C, para uma taxa de resfriamento entre 1 - 10°C/km. Esta variação está relacionada à composição da apatita e ao tempo de duração do evento térmico (entre 10⁶ - 10⁸ Ma). Para Gallagher *et al.* (1998), quando se utiliza este método de datação, a temperatura de bloqueio torna-se uma simplificação, pois, na escala do tempo geológico, o encurtamento progressivo dos traços já ocorre a temperaturas baixas, próximo da superfície, justificando assim idades AFTA menores que as estratigráficas em horizontes rasos jamais expostos a altas temperaturas. Este encurtamento dos traços com a temperatura não ocorre de modo linear, dificultando a determinação de uma temperatura de fechamento absoluta, tão comum em outros métodos de datação radiométrica, onde a equação das idades comporta-se como uma reta.

O PADRÃO GEOLÓGICO APATITA DURANGO

Na localidade de Cerro de Mercado, em Durango, México, existe um grande depósito ferrífero constituído basicamente de magnetita, martita e hematita, o qual insere-se em uma associação de rochas extrusivas (latitos, riolitos e tufos riolíticos) de idade terciária (Young *et al.*, 1969). Nestas rochas ocorre grande quantidade de apatitas, usualmente euédricas, transparentes e com cores na tonalidade verde oliva. Intensamente estudadas desde a descoberta da jazida no início deste século, estas apatitas são utilizadas pelos laboratórios como padrões na determinação da percentagem de íons de Cl e F pre-

sentes em apatitas de diversas regiões, bem como na simulação do comportamento (tamanho e forma) dos traços de fissão em laboratório, fundamental em programas de modelagem (Green, 1985; Green *et al.*, 1986; Gallagher *et al.*, 1998). Tais apatitas apresentam as seguintes características (Young *et al.*, 1969):

- Teores em % peso (wt%): Ca \cong 55; PO \cong 40,5; F \cong 3,4; Cl \cong 0,4;
- Índice de refração (ω) = 1.6362 \pm 0.0005;
- Índice de reflexão (ϵ) = 1.6326 \pm 0.0005;
- Birrefringência (δ) = 0.0037;
- Eixo x (a) = 9.391 \pm 0.001 Å; Eixo z (c) = 6.878 \pm 0.002 Å;
- Peso específico a 22°C (d) = 3.219 g/cm³;
- Suscetibilidade magnética a 27°C (k) = - 0.078x10⁻⁶ emu/g.

Recentemente Weiland *et al.* (1992), alertam para o fato de que na coleção de apatitas do tipo Durango fornecidas pelo “Ward’s Natural Science Stablishment” de Nova Iorque existem dois tipos distintos de cristais; o acima descrito por Young *et al.* (1969) e outro com características distintas: tonalidades em verde intenso, transparência e anedria. Através de estudos realizados por microsonda eletrônica, Weiland *et al.* (1992), constatam que as apatitas na tonalidade verde intenso, semelhantes aquelas de Durango, coletadas nas localidades de Bancroft e Other Lake, Canadá, apresentam teores de Cl inferiores a 0,01 % peso, estando enriquecidas em elementos menores como Si e Sr (Quadro 1). Estes resultados, semelhantes àqueles encontrados por outros autores (Laslett *et al.*, 1987), contrastam com os valores apresentados em leituras de apatitas Durango típicas, cujos teores de Cl obtidos por Weiland *et al.* (1992), situam-se entre 0,36 e 0,44 % peso (em média 0,41 % peso).

METODOLOGIA PROPOSTA E OBJETIVOS

Uma maneira rápida e eficiente para a distinção do tipo de apatita que será analisada pelo método AFTA é a utilização de microsonda eletrônica para determinar o teor de Cl presente em cada grão. Para tanto o padrão sintético utilizado na microsonda deve ser calibrado a partir de um padrão geológico amplamente conhecido, no caso a apatita Durango típica (Cl \cong 0,41 % peso). Este procedimento minimiza o erro analítico do equipamento, uma vez que se utiliza como teores para comparação dos resultados da análise um cristal natural, mais compatível com a realidade geológica.

Quadro 1 - Análise composicional (em %peso) de típica apatita Durango, e de variedade pobre em Cl (*). Análise produzida por microsonda eletrônica JEOL-733 com tensão = 15 kV, corrente = 15 nA e diâmetro do feixe = 10 µm (extraído de Weiland *et al.*, 1992).

Cor	CaO	P ₂ O ₅	Cl	F	SrO	SiO ₂	Na ₂ O	MnO	Fe ₂ O ₃
Verde oliva	55,5	41,0	0,44	3,45	0,05	0,24	0,19	0,01	0,01
Verde oliva	54,3	40,4	0,43	3,35	0,03	0,43	0,23	0,01	0,03
Verde oliva	55,1	40,7	0,36	3,42	0,06	0,42	0,23	0,01	0,04
Verde oliva	55,4	41,2	0,40	3,39	0,05	0,24	0,16	0,00	0,05
Verde intenso*	54,0	40,2	< 0,01	4,03	0,48	0,21	0,36	0,03	< 0,01
Verde intenso*	54,9	38,3	0,06	4,01	0,21	1,04	0,08	0,02	0,01
Verde intenso*	54,7	40,7	<0,01	3,95	0,46	0,14	0,16	0,02	0,08

Os valores contrastantes nos teores de Cl apresentados para apatitas Durango no ítem anterior reforçam a necessidade de se confirmar o cristal que se está utilizando como padrão geológico na calibração da microsonda eletrônica. É importante alertar aos pesquisadores que somente utilizem apatitas Durango típicas (teores de Cl em torno de 0,41 % peso), pois estes são amplamente estudados e conhecidos na literatura.

Este trabalho visa estabelecer os teores de Cl presentes em um cristal de apatita Durango que servirá futuramente de padrão geológico para o laboratório de Microsonda Eletrônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), visando caracterizar os teores de Cl em apatitas para futuros estudos AFTA desenvolvidos por esta universidade.

Somado a isto, pretendemos alertar os pesquisadores quanto a importância da análise dos teores de Cl de cada mineral, tendo em vista a influência destes teores na interpretação das idades AFTA. Para isto, ilustramos este trabalho com dados obtidos em amostras da Bacia do Recôncavo e Camamu por Cupertino (2000), onde foram realizadas tanto estudos de traços de fissão quanto dos teores de Cl das apatitas.

RESULTADOS DAS ANÁLISES POR MICROSSONDA ELETRÔNICA

As análises deste trabalho foram realizadas no Laboratório de Microsonda Eletrônica do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), utilizando equipamento da marca CAMECA modelo SX50. As condições analíticas utilizadas foram as seguintes: - Tensão = 15 kV; - Corrente = 10 nA; - Diâmetro do feixe = 10 µm.

Apatita Durango

Foram efetuadas 30 (trinta) análises pontuais em um fragmento de apatita Durango, utilizando

uma rotina para elementos traço, sendo o equipamento calibrado a partir de um padrão sintético de apatita ($Ca = 38,8$; $P = 17,5$; $O = 42,7$ em %peso). Todas as análises encontram-se dentro do limite de detecção do aparelho, sendo este calculado pela equação: $P = 3\sqrt{B} + B$ ($P =$ pico; $B =$ background). O quadro 2 apresenta os resultados obtidos em cada uma das 30 leituras efetivadas sobre a amostra. O teor médio de Cl obtido foi de 0,42 %peso, com desvio padrão (s) igual a 0,03 (Fig. 1). Os dados mostram a presença de teores médios de Cl na borda esquerda do mineral (0,41 %peso) superiores aos da borda direita (0,39 %peso), conforme ilustra a figura 2. Cabe salientar que estes resultados encontram-se dentro dos limites estatísticos (2σ), portanto os teores de Cl podem ser considerados homogêneos na apatita em questão.

Apatitas das Bacias do Recôncavo e Camamu, Bahia

Numa segunda etapa, o equipamento foi calibrado a partir dos dados de Cl obtidos para a apatita Durango, e procedeu-se então análises dos teores deste elemento em apatitas de 4 (quatro) amostras de arenitos das Bacias do Recôncavo e Camamu, Bahia, Brasil (amostras SUP3, SUP9, B1, C1) a fim de se identificar futuras influências destes teores nas idades obtidas pelo método de traços de fissão. Os dados dos teores de cloro obtidos para as apatitas das amostras destas bacias são comparados com as idades AFTA obtidas por Cupertino (2000), na Figura 3. Percebe-se a influência da composição das apatitas na distribuição das idades, principalmente nas amostras SUP3 e C1, onde alguns cristais estão alinhados segundo uma reta cuja inclinação é função do teor de Cl existente no cristal (veja a reta à esquerda dos gráficos).

Quadro 2 - Dados de teores de Cl (em %peso) e relação pico/*background* (C/S = contagens por segundo) para apatita Durango obtidos por Microsonda Eletrônica CAMECA SX50 da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (tensão = 15 kV, corrente = 10 nA, diâmetro do feixe = 10 μ m).

Ponto	Pico (C/S)	Background (C/S)	Teores de Cl (% peso)
DR1	18,15	2,12	0,45
DR2	18,85	2,13	0,46
DR3	18,92	2,22	0,47
DR4	18,12	2,08	0,45
DR5	15,70	2,57	0,37
DR6	16,70	2,30	0,40
DR7	14,85	2,73	0,34
DR8	15,87	2,35	0,38
DR9	17,45	2,33	0,42
DR10	16,08	2,12	0,39
DR11	17,53	2,52	0,42
DR12	16,73	2,23	0,40
DR13	16,28	2,52	0,38
DR14	16,48	2,00	0,40
DR15	16,75	2,15	0,41
DR16	18,20	2,10	0,45
DR17	18,52	2,50	0,45
DR18	18,57	2,33	0,45
DR19	17,77	2,08	0,44
DR20	17,93	2,07	0,44
DR21	17,70	2,07	0,44
DR22	18,22	2,53	0,38
DR23	17,23	2,73	0,40
DR24	16,83	2,17	0,41
DR25	18,67	2,15	0,46
DR26	18,98	2,45	0,46
DR27	15,23	2,35	0,36
DR28	16,03	2,45	0,40
DR29	16,17	2,17	0,39
DR30	17,28	2,30	0,42

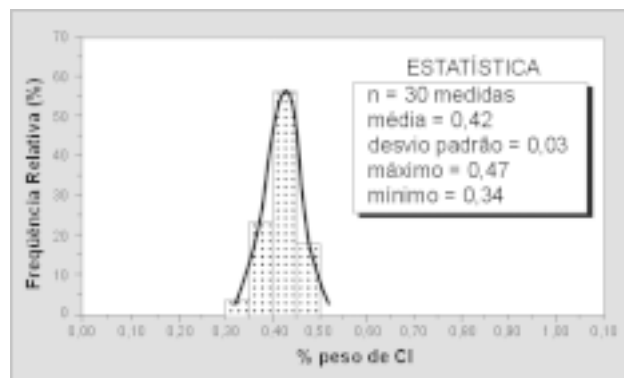


Figura 1 - Conteúdo de cloro encontrado em apatitas de Cerro Mercado, Durango, México. A amostra utilizada na calibração dos padrões sintéticos foi gentilmente cedida pela Prof. Dra. Lídia Lelarge. Os valores obtidos no presente trabalho estão compatíveis àqueles existente na literatura internacional.

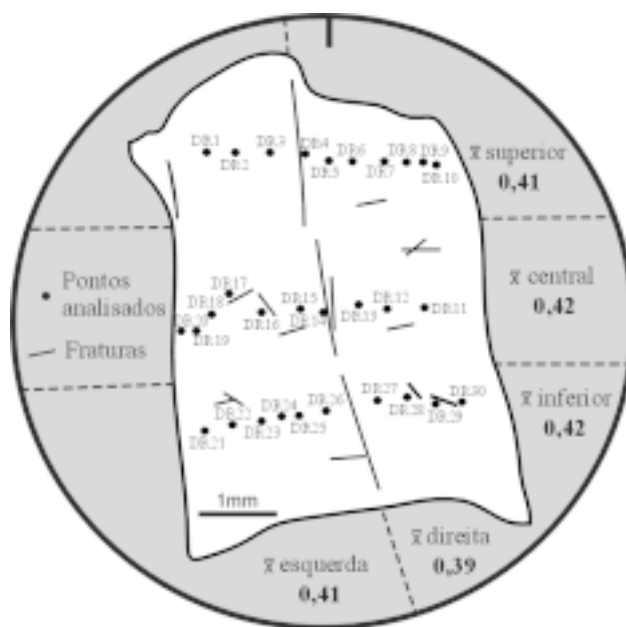


Figura 2 - Representação esquemática da seção contendo fragmento de apatita Durango analisada neste trabalho, onde são mostrados os locais de incidência do feixe de elétrons, os principais fraturamentos, e as médias (\bar{x}) dos teores de Cl (%peso) para cada porção do mineral. Note que todos os valores estão dentro do limite estatístico ($\pm 2\sigma$).

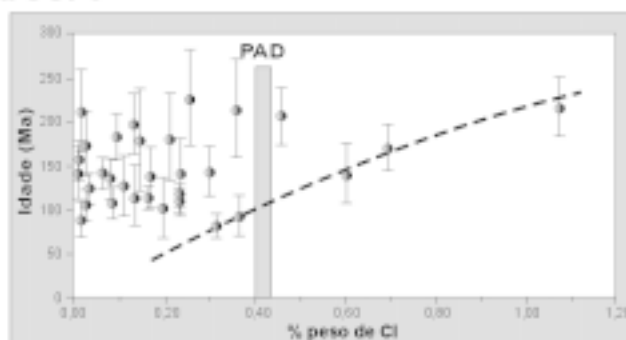
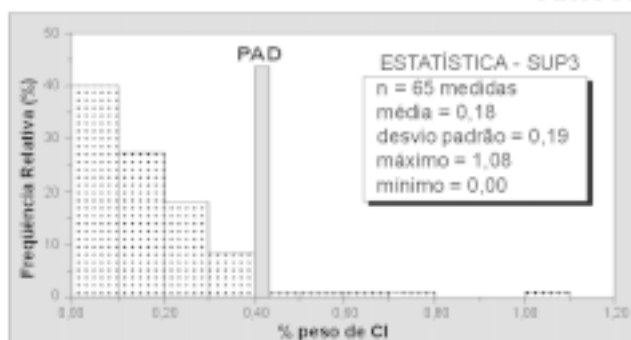
DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os teores de Cl obtidos para a apatita da localidade de Cerro de Mercado, Durango, México são muito semelhantes aos conhecidos na bibliografia, caracterizando o cristal analisado como uma apatita do tipo Durango com teor médio de Cl igual a 0,42 %peso, e reafirmando assim a sua utilização como um padrão geológico eficiente. A figura 2 mostra que existem variações do teor de cloro em diferentes regiões do cristal, porém sempre dentro dos limites estatísticos admitidos ($\pm 2\sigma$).

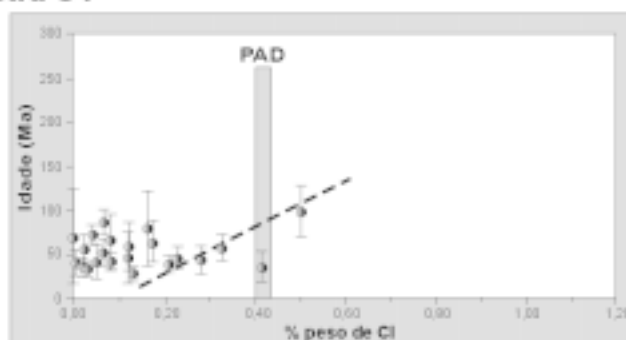
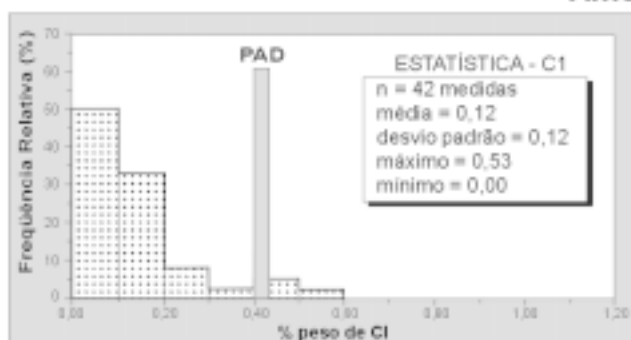
Através da associação dos teores de Cl com as idades de traço de fissão obtidas em apatitas de rochas das bacias do Recôncavo e Camamu, pode-se avaliar com maior segurança o significado de populações distintas de idades em uma mesma amostra como ilustrado na figura 3.

Adicionalmente, esta quantificação dos teores médios de Cl, permitiu a Cupertino (2000) maior segurança na escolha do modelo de otimização a ser adotado no estudo da evolução térmica do Sistema de Riftes do Recôncavo e Camamu, Bahia. Ali, o resultado desta modelização e a discussão detalhada da mesma podem ser encontrados.

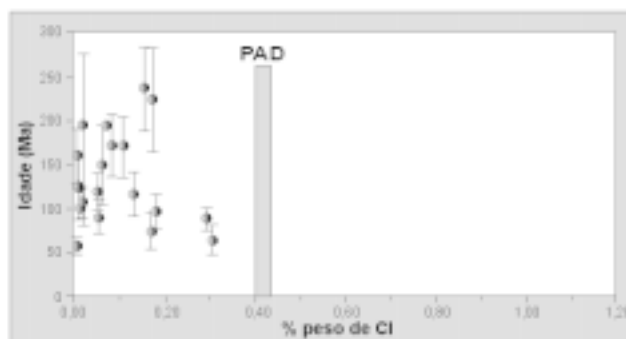
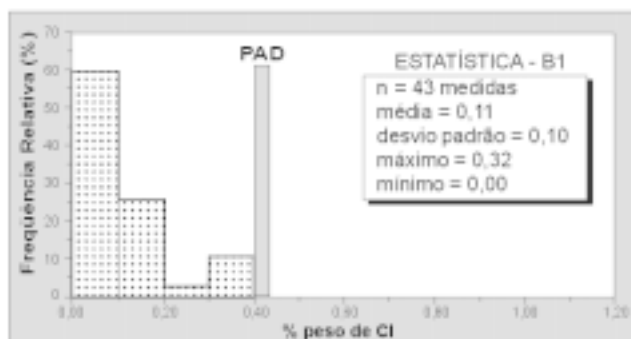
Amostra SUP3



Amostra C1



Amostra B1



Amostra G3

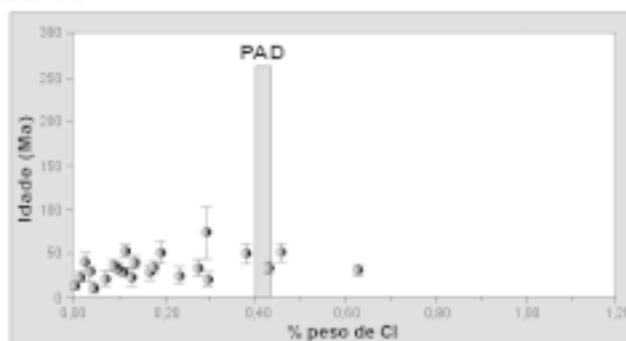
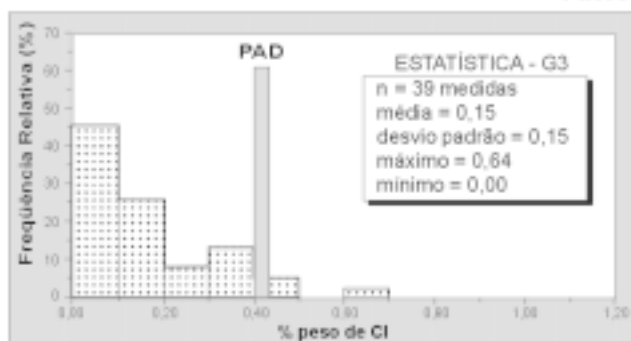


Figura 3 - Correlações entre os teores de Cl e as idades obtidas para as amostras da Bacia do Recôncavo e Camamu (amostras SUP3, C1, B1, G3). Os gráficos da esquerda ilustram a distribuição dos teores de cloro, e os dados estatísticos calculados. Os gráficos da direita relacionam as idades obtidas (pontos) e seus erros (linhas verticais) com os teores de cloro analisados. A linha tracejada indica os cristais onde a variação dos teores de Cl interferiram diretamente na idade obtida. PAD = Padrão Apatita Durango (modificado de Cupertino, 2000).

Agradecimentos - Gostaríamos de agradecer à Prof. Dra. Lídia Lelarge da Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela gentil cessão da amostra de apatita Durango, fundamental na produção deste trabalho e também por sua atenção prestada durante a execução e correção do mesmo. Agradecemos ainda ao Prof. Marcos Zen Vasconcellos e à laboratorista Cíntia Matsumura pela dedicação e presteza dispensadas durante as análises, à André Canale pelas correções e sugestões sempre oportunas, à Paul Edwin Potter pela correção do abstract, e à Janaína Nunes Ávila pelo auxílio na coleta de dados, tratamento estatístico, correções e sugestões.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Burtner, R.L.; Nigrini, A. & Donelick, R.A. 1994. Thermochronology of Lower Cretaceous Source Rocks in the Idaho-Wyoming Thrust Belt. **AAPG Bulletin**, **78**(10): 1613-1636.
- Crowley, K.D.; Cameron, M., & Schaeffer, R.L. 1991. Experimental Studies of Annealing of Etched Fission Tracks in Fluorapatite. **Geochemica and Cosmochemica Acta**, **55**: 1449-1465.
- Cupertino, J. A. 2000. **Evolução tectono-climática na fase Rife das bacias de Camamu, parte norte, e sul do Recôncavo, com ênfase na utilização de isótopos estáveis e traços de fissão**. 2 volumes. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Deer, W.A.; Howie, R.A. & Zussman, J. 1966. **An Introduction to the Rock Forming Minerals**. London, Longmans, Green and Co., Ltd. 13ª ed. 528 p.
- Dodson, M.H. 1973. Closure Temperature on Cooling Geochronological and Petrological Systems. **Contributions to Mineralogy and Petrology**, **40**: 259-274.
- Gallagher, K.; Brown, R. & Johnson, C. 1998. Fission Track Analysis and its Applications to Geological Problems. **Annual Review Earth Planetary Science** **26**: 519-572.
- Green, P.F. 1985. Comparison of Zeta Calibration Baselines for Fission-track Dating of Apatite, Zircon, and Sphene. **Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)**, **58**: 1-22.
- Green, P. F. 1992. Comparing Kinetic Models for Fission Track Annealing in Apatite. **On track**, p. 12-17.
- Green, P.F.; Duddy, I.R.; Gleadow, A.J.W.; Tingate, P.R. & Laslett, G.M. 1986. Thermal Annealing of Fission Tracks in Apatite 1: A Qualitative Description. **Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)**, **59**: 237-253.
- Ishii, H.; Ikeya, M.; Kasuya, M. & Furusawa, M. 1991. ESR, TL and FT Measurements of Natural Apatite. **Nuclear Tracks and Radiation Measurements**, **18** (1/2): 189-192.
- Laslett, G.M.; Green, P.F.; Duddy, I.R. & Gleadow, A.J.W. 1987. Thermal Annealing of Fission Tracks in Apatite 2. A quantitative analysis. **Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)** **65**: 1-13.
- O'Sullivan, P.B. & Brown, R.W. 1998. Effects of Surface Cooling on Apatite Fission-track Data: Evidence for Miocene Climatic Change, North Slope, Alaska. p. 256-267. In: Van den Haute, P. & Corte, F. (ed.). **Advances in Fission-Track Geochronology**. Selection of Papers Presented at the International Workshop on Fission Track Dating, Ghent, Belgium, 1996, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 311p.
- Young, E.J.; Myers, A.T.; Munson, E.L. & Connklin, N.M. 1969. Mineralogy and Geochemistry of Fluorapatite from Cerro de Mercado, Durango, Mexico. **Geological Survey Professional Paper**, **650-D**, p. D84-D93.
- Weiland, R.J.; Bergman, S.C. & Boettcher, S.S. 1992. Spurious Deep Green "Durango Apatite" Contaminates the Ward's Collection. **On Track**, p. 09-11.