

A VARIABILIDADE DE COMPOSIÇÃO DA APATITA ASSOCIADA A CARBONATITOS

Maria Cristina Motta de TOLEDO
Vitor Paulo PEREIRA

RESUMO

A apatita, um dos minerais não silicatados mais abundantes na crosta, é praticamente o único mineral de minério dos depósitos fosfáticos explorados no mundo. A fórmula estrutural simplificada da fluorapatita (espécie mais comum) é $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$. Muitos substituintes podem ser encontrados, em todos os sítios cristalocímicos, em apatita de todos os ambientes geológicos e mesmo dos materiais apatíticos orgânicos e sintéticos. São discutidos aqui principalmente os casos naturais e inorgânicos associados a carbonatitos. A ocupação do sítio aniônico monovalente dá as denominações principais atualmente aceitas oficialmente para as espécies dentro do grupo da apatita: fluorapatita, hidroxiapatita e clorapatita. Entre os substituintes do cálcio, podem ser destacados os elementos terras raras e elementos com interesse ambiental, como o cádmio, que pode ser incorporado aos fertilizantes, resultando em problemas de contaminação. Havendo duas posições distintas para o cálcio e seus substituintes na estrutura da apatita, vários dos estudos mais recentes exploram este aspecto, mostrando influências de todo um conjunto de fatores que interagem com as características de cada elemento na preferência de ocupação do sítio Ca1 ou Ca2. Entre os ânions substituintes para o fosfato, destaca-se o carbonato, cuja entrada provoca modificações estruturais e exige mecanismos de compensação de cargas, como substituições acopladas nos sítios catiônico e aniônico monovalente para manutenção da neutralidade da estrutura, ou mesmo criação de vacâncias estruturais. Esta questão ainda é polêmica e vem sendo abordada há muitas décadas, sendo considerada fundamental na questão da compreensão da variação da solubilidade, reatividade, cristalinidade e estabilidade térmica. O ânion carbonato também pode entrar no sítio do flúor, embora raramente.

Palavras-chave: Apatita, carbonatito, cristalocímica, geoquímica, mineralogia.

ABSTRACT

Apatite, one of the most abundant non-silicate minerals, is practically the only ore mineral in phosphatic mines over the world. The simplified structural formula of fluorapatite (the commonest type) is $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$. These elements may be substituted by others, in all crystallochemical sites, in apatite from all sorts of geological environments, even from organic and synthetic origins. Many of the natural and inorganic examples, mainly associated with carbonatites, are discussed here. The occupation of the monovalent site gives the official names to the species: fluorapatite, hydroxylapatite and chlorapatite. Among the substituents for calcium, can be mentioned rare earth elements and others of environmental importance, such as cadmium, which may be incorporated into fertilizers, leading to contamination problems. There are two possible positions for calcium substituents; several recent studies explore this aspect, evincing interacting factors, controlling the Ca1 or Ca2 site preference of each substituent cation, depending on their characteristics. In the substitution for phosphate anions, carbonate is the most important anion, and its entry in apatite produces structural changes and requires mechanisms to keep the charge equilibrium neutral, — such as coupled substitutions or creation of vacancies in the structure. This question has not yet been solved, and has been argued for decades; it is considered fundamental to the understanding of solubility, reactivity, cristalinity, and thermal stability.

Keywords: Apatite, carbonatite, crystallochemistry, geochemistry, mineralogy.

1 INTRODUÇÃO

A apatita, um dos minerais não silicatados mais abundantes na crosta, é o mineral de minério dos depósitos fosfáticos explotados no mundo para uso na indústria alimentar e para a agricultura; estas concentrações minerais podem ser de origem magmática (complexos alcalino-carbonatíticos; exemplos: Rússia, Uganda, Brasil e África do Sul), sedimentar (fosforitos marinhos; exemplos: norte da África e EUA) ou de acumulação orgânica (guano; exemplos: norte e nordeste do Brasil). Estes materiais, sofrendo intemperismo, podem enriquecer-se significativamente, formando depósitos de acumulação laterítica, com exemplos principalmente no Brasil, África e Austrália.

Os dois primeiros tipos, ígneo e sedimentar, são os mais abundantes, em termos globais. Segundo ALBUQUERQUE (1996), a maior parte do fosfato lavrado no mundo vem de fosforitos marinhos, enquanto no Brasil os complexos alcalino-carbonatíticos são responsáveis pelos maiores depósitos, formando os fosfatos sedimentares reservas pequenas e de difícil exploração. Assim, quase a totalidade do concentrado fosfático para a indústria vem, no Brasil, de materiais de origem primária ígnea, ou seja, dos complexos alcalino-carbonatíticos, lateritizados ou não.

Os minerais fosfáticos primários destes complexos constituem normalmente estruturas apatíticas, geralmente consideradas fluorapatita. Contudo, ocorrem ainda outros fosfatos menos comuns, como a monazita, e, em menor escala, rabdofânio, autunita, xenotímio e torbernita, encontrados, por exemplo, em carbonatitos brasileiros (SOUBIÈS *et al.* 1991, PEREIRA 1995, FERRARI 2000).

A apatita pode ocupar grandes volumes nas rochas destes maciços, e ainda mais nos perfis de alteração intempérica, onde ocorre *acumulação relativa*, formando minérios residuais; *acumulação absoluta* também pode ocorrer, onde existirem condições para a precipitação de apatita supérgena a partir das soluções de percolação. Um exemplo extremo deste enriquecimento no perfil de alteração é observado no maciço de Juquiá (SP), onde há extensos volumes de rocha carbonatítica lateritizada, cujos teores ultrapassam 30% em peso de P_2O_5 ,

partindo de uma rocha sã com teores médios de 16% (ALCOVER NETO & TOLEDO 1993).

As características morfológicas, químicas e físicas da apatita determinam seu comportamento durante a concentração e o beneficiamento dos minérios apatíticos. A concentração de apatita nas usinas de beneficiamento é usualmente efetuada por flotação, com uma associação de substâncias com propriedades coletoras e depressoras, e sua proporção é ajustada em função dos minerais de ganga e das características da apatita presente. Assim, quanto mais homogêneo um minério, mais eficientes poderão ser estes processos. No entanto, na maioria dos maciços, a apatita apresenta-se sob diferentes hábitos associados, com variações composicionais que representam gerações formadas em diferentes etapas do desenvolvimento dos maciços, incluindo-se aí os ambientes magmáticos, pós-magmáticos, hidrotermais e supérgenos. Alguns maciços, como Catalão I (TOLEDO *et al.* 1998), chegam a apresentar várias gerações distintas de apatita, associadas num mesmo volume micrométrico, resultando numa heterogeneidade de difícil controle no momento do beneficiamento.

Além da ocorrência de diferentes gerações de apatita, a modificação de tipos já formados pela superposição de novos ambientes pode aumentar a heterogeneidade, como o caso de alteração por dissolução incongruente, troca de íons ou por dissolução parcial durante o intemperismo de apatita não supérgena (TOLEDO *et al.* 1998). Estas transformações modificam a densidade, o comportamento mecânico dos grãos apatíticos e sua solubilidade, com conseqüências nos processos industriais de concentração e processamento da apatita.

A demonstração da variabilidade de composição da apatita encontrada nos maciços carbonatíticos aponta para a necessidade de um controle tipológico estreito nas minas de fosfato em que esta heterogeneidade já foi detectada, como é o caso da maioria dos depósitos brasileiros desta origem (Catalão I, Tapira, Juquiá, Jacupiranga, Araxá e Angico dos Dias, estudados por ALCOVER NETO 1991, WALTER 1991, ALCOVER NETO & TOLEDO 1993, LENHARO 1994, TORRES 1996, BARROS 1997, TOLEDO *et al.* 1997, SANTOS 1998, TOLEDO *et al.* 1998, TOLEDO 1999, FERRARI 2000, SANTOS 2001).

Outra possível decorrência desta variabilidade indica a necessidade de diferenciar a procedência da apatita utilizada para fertilizantes, já que diferenças geoquímicas e cristalóquímicas iniciais podem resultar em produtos com características distintas de solubilidade.

Além destas questões, deve-se ainda considerar, no âmbito da importância do detalhamento do estudo da apatita, mineral de minério das rochas fosfáticas, que a possível liberação, nas águas de superfície, de um excesso de P dos fertilizantes pode acarretar a eutrofização de corpos d'água, já que menos de 10% do fosfato presente no minério, em média, é aproveitado pelas plantas, sendo o restante perdido nas várias fases de lavra e beneficiamento do minério e uso dos produtos fertilizantes. Outro problema é a presença de elementos traço potencialmente tóxicos presentes na apatita e, portanto, também presentes nos fertilizantes (caso do Cd em apatita sedimentar), o que pode poluir os ambientes no entorno das áreas fertilizadas. Com o avanço no conhecimento das características da apatita utilizada, estes problemas poderão ser melhor compreendidos, o que poderá contribuir para sua minimização.

Considerando a importância do conhecimento da variabilidade de composição da apatita para a compreensão das suas propriedades, bem como em sua denominação/classificação, foi feita esta revisão bibliográfica, com o objetivo de apresentar de forma sistematizada a literatura sobre apatita de distintas ocorrências geológicas, com ênfase naquela associada aos complexos alcalino-carbonatíticos.

2 ESTRUTURA E COMPOSIÇÃO DA APATITA

O mineral apatítico geralmente citado como o mais freqüentemente associado aos carbonatitos, e como acessório nas rochas ígneas em geral, é a fluorapatita, de fórmula simplificada $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$. Entretanto, muitos substituintes têm sido encontrados, em todos os sítios cristalóquímicos, não somente em apatita de carbonatitos, mas de todos os ambientes geológicos e mesmo em materiais orgânicos de estrutura apatítica, como

atesta a grande quantidade de artigos publicados no domínio da tecnologia médica, relacionados aos materiais ósseos e dentários recentes (por exemplo, MCCONNELL 1965a, 1965b, TSUDA & ARENDS 1994, LEROY 1997, COURET 1998) e fósseis (GRANDJEAN-LECUYER *et al.* 1993, MICHEL *et al.* 1995) e aos materiais análogos sintéticos (MAYER *et al.* 1988, EL FEKI *et al.* 1991).

Os estudos com detalhamento cada vez maior têm feito avançar o conhecimento sobre a composição e as características cristalóquímicas deste mineral, com implicações em várias áreas do conhecimento e das atividades humanas. GULBRANDSEN *et al.* (1966), reanalisando a apatita de Faraday (Canadá), associada a carbonatitos e durante muito tempo utilizada como exemplo de fluorapatita, encontrou substituições catiônicas (Mn, Sr, Na e elementos terras raras - ETR) e aniônicas (CO_3^{2-}), além de F em excesso em relação à estequiometria normal. Outros dois exemplos da bibliografia mostram exceções à antiga idéia geral de que apatita de carbonatitos é simplesmente fluorapatita. SOMMERAUER & KATZ-LEHNERT (1985) caracterizaram a apatita do carbonatito de Kaiserstuhl (Alemanha) como hidroxiapatita, enquanto LENHARO (1994) caracterizou como carbonato-fluorapatita a apatita ígnea do carbonatito de Barra do Itapirapuã.

A estrutura da fluorapatita foi detalhada há muito tempo, por MEHMEL (1930) e por NARAY-SZABO (1930) (ambos *apud* MCCONNELL 1974). A fluorapatita cristaliza no sistema hexagonal, grupo espacial $P6_3/m$ (BRAGG & CLARINGBULL 1965). De acordo com SLANSKY (1980), apresenta dois planos de simetria paralelos ao plano (001) e tetraedros PO_4 associados a colunas Ca-O, formando uma estrutura em colméia. Perpendicularmente ao plano (001), há dois tipos de canais; o primeiro, com diâmetro de cerca de 2Å, corresponde aos eixos ternários da estrutura e são rodeados por íons Ca^{2+} em posição Ca1, coordenados a 9 átomos de oxigênio. O outro tipo, com diâmetro um pouco maior (3 a 3,5 Å), é formado por eixos helicoidais, rodeados pelos íons Ca^{2+} na posição Ca2, coordenados a 7 átomos de oxigênio. Resulta uma malha elementar correspondente a um prisma reto de base losangular, com quatro íons Ca1, seis íons Ca2, seis íons P, dois íons F e 24 átomos de O. Segundo MONTEL (1968), a apatita apresenta-se como sólido lacunar

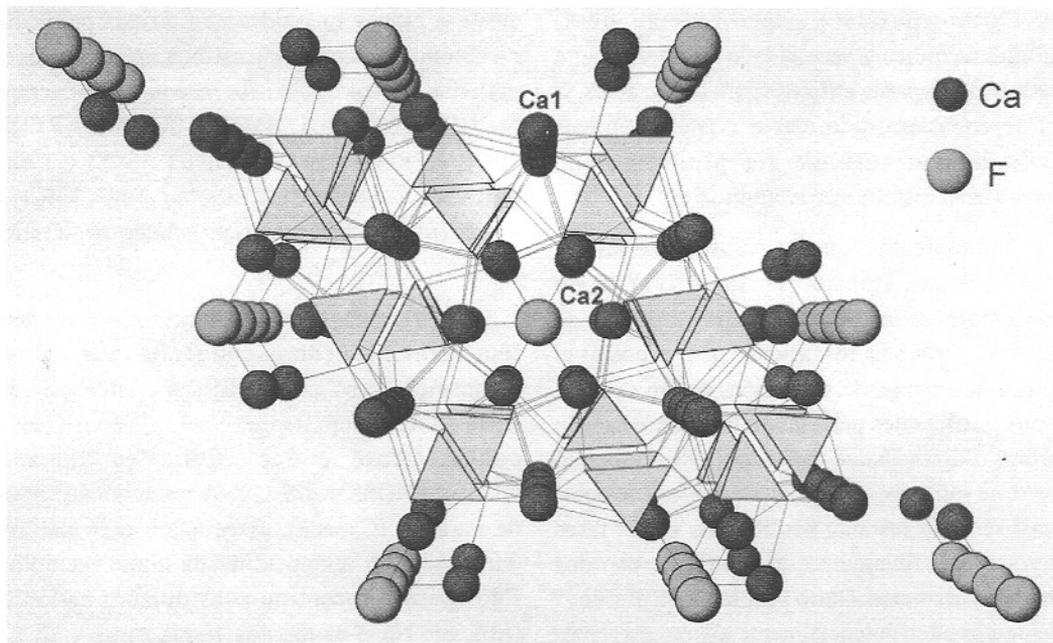


Figura 1 – Modelo da estrutura da fluorapatita, em corte perpendicular ao eixo c, segundo o programa *ATOMS for Windows*, versão 3.2 (DOWLY 1995), destacando os átomos de F e de Ca, em suas duas posições Ca1 e Ca2, e os tetraedros de PO_4^{3-} . O centro do modelo evidencia o canal ocupado com flúor neste caso.

atravessado por canais cujo diâmetro varia em função das substituições nos seus sítios iônicos; estes canais ou túneis favorecem a difusão iônica, podendo mesmo ser observada difusão no estado sólido (WALLAEYS 1968). A figura 1 mostra uma representação desta estrutura, obtida no programa *ATOMS for Windows*, versão 3.2 (DOWLY 1995).

As substituições aniônicas podem modificar muito a estrutura da apatita. Segundo McCONNELL (1973), o enriquecimento em CO_3^{2-} a tornaria monoclínica ou mesmo triclínica, como resultado de deformações provocadas pela substituição. A hidroxiapatita é tetragonal, segundo HUGHES *et al.* (1989), embora hidroxiapatita monoclínica tenha sido sintetizada por ELLIOT *et al.* (1973). Na clorapatita, a simetria é monoclínica (pseudo-hexagonal), grupo espacial $P2_1/a$, conforme YOUNG (1966), PRENER (1967) e HOUNSLOW & CHAO (1970), todos *apud* HOGGARTH (1989) e FLEET *et al.* (2000a), embora tenha sido classificada como hexagonal por BLACKBURN & DENNEN (1997). Clorapatita hexagonal pode se formar quando clorapatita monoclínica estequiométrica é aquecida a 350°C (BAUER & KLEE 1993) ou quando os íons cloro são substituídos por vacâncias, por F⁻ ou por OH⁻

(FLEET *et al.* 2000b).

As substituições possíveis são muito variadas, e têm sido estudadas em materiais naturais de diversas procedências, inclusive biológicos, e também em produtos sintéticos. São possíveis, além das substituições nos sítios do cátion Ca^{2+} , do ânion PO_4^{3-} e do ânion monovalente dos canais, as presenças de íons menos importantes em vazios devidos à má cristalização do mineral (HENDRICKS & HILL 1950 *apud* VIEILLARD 1978); também é possível a entrada de íons nos canais, mesmo sem perda do ânion monovalente (YOUNG & ELLIOT 1966).

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. A variabilidade de composição, admitindo várias substituições (tabela 1), resulta em diferenças de densidade, índice de refração, birrefringência, susceptibilidade magnética, solubilidade etc. O conteúdo aniônico pode incluir, no sítio XO_4^{3-} , CO_3^{2-} , SiO_4^{4-} , SO_4^{4-} , VO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , CrO_4^{2-} e ainda outros; o sítio do ânion monovalente F⁻ pode também ser ocupado principalmente por OH⁻, Cl⁻ ou CO_3^{2-} . O conteúdo catiônico pode conter, substituindo o Ca^{2+} , Na⁺,

Sítio A (Ca)	Sítio X (PO ₄ ³⁻)	Canais (F ⁻)
Na ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Mn ²⁺ , Ag ⁺ , U ⁴⁺ , U ⁶⁺ , K ⁺ , Cd ²⁺ , TR ²⁺ , TR ³⁺ , Y ³⁺ , Zn ²⁺ , Pb ²⁺ , Be ²⁺ , Al ³⁺ , Pb ²⁺ , Sn ²⁺ , Zn ²⁺ , Sc ³⁺ , Bi ³⁺	CO ₃ ²⁻ , SO ₄ ²⁻ , SiO ₄ ⁴⁻ , VO ₄ ³⁻ , AsO ₄ ³⁻ , CrO ₄ ²⁻ , AlO ₂ ; mais raramente, ânions de Nb, Ge, Se e Zr	OH ⁻ , Cl ⁻ , CO ₃ ²⁻ , SO ₄ ²⁻ , Br ⁻ e I ⁻

TABELA 1 - Substituições iônicas na apatita.

Mg²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, U⁴⁺, U⁶⁺, K⁺, Cd²⁺, ETR²⁺, ETR³⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Be²⁺ e ainda outros. Al³⁺ poderia substituir tanto Ca²⁺ como P⁵⁺, segundo FISCHER & McCONNELL (1969).

A maioria dos trabalhos que tratam da composição química da apatita não se preocupa com a possível heterogeneidade dos grãos, apresentando análises globais e médias que, se em muitos casos podem realmente ser representativas, em outros podem representar na verdade misturas de diferentes tipos coexistentes; estas misturas somente são detectadas com controle micromorfológico do material analisado, ao microscópio óptico e ao microscópio eletrônico de varredura. Naturalmente, se um tipo de apatita é predominante numa amostra, a análise global será próxima deste tipo predominante, mas os tipos subordinados eventualmente presentes não serão detectados.

2.1. O conteúdo aniônico da apatita

O conteúdo aniônico do sítio monovalente (canais), ocupado por F⁻, OH⁻ ou Cl⁻, define três tipos básicos de apatita, que geralmente não ocorrem naturalmente na forma pura. O sítio do ânion fosfato (tetraédrico) também pode ser parcialmente ocupado por outros ânions. Os principais materiais apatíticos de ocorrência natural, com fórmulas simplificadas, além de combinações destes tipos, em proporções muito variadas, são:

- fluorapatita Ca₁₀(PO₄)₆F₂ - ocorre principalmente como apatita de origem ígnea, com substituições importantes do F⁻ por OH⁻, e com teores variados em CO₃²⁻ (em substituição ao PO₄³⁻ e não ao F⁻), mais baixos que em apatita sedimentar.

- hidroxiapatita Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ - tem ocorrência típica na alteração supérgena de materiais sob influência de guano (excrementos de aves) e, junto com carbonato-hidroxiapatita,

constitui a matéria mineral de ossos e dentes atuais.

- clorapatita Ca₁₀(PO₄)₆Cl₂ - menos comum que as outras variedades, pode ocorrer em rochas ígneas básicas, em rochas afetadas por metassomatismo com cloro, e ainda em alguns ambientes sedimentares.

- carbonato-fluorapatita (Ca,Na,Mg)₁₀(PO₄,CO₃)₆(F,OH)₂ - típica de ambientes sedimentares, com F⁻ e CO₃²⁻ acima de 1% em peso (a antiga denominação francólita não é mais válida)

- carbonato-hidroxiapatita Ca₁₀(PO₄,CO₃)₆(OH)₂ - ocorre principalmente como a matéria mineral de ossos e dentes fósseis e atuais (dahlita é a antiga denominação para esta espécie, e não é atualmente válida).

Normalmente, nenhuma destas composições simplificadas é atingida pela apatita natural, devido às inúmeras substituições. Segundo McCLELLAN (1980), a fluorapatita pura tem relações F/P₂O₅ = 0,089 e CaO/P₂O₅ = 1,318, considerando dados em porcentagem em peso. O conteúdo aniônico da apatita determina diferenças no seu comportamento químico (notadamente solubilidade) e físico (densidade), com conseqüências em todos os ramos de utilização destes minerais ou de seus equivalentes orgânicos ou sintéticos.

Apatita natural, tanto sedimentar como ígnea e também de tecidos orgânicos, além de apatita sintética, tem sido utilizada na pesquisa para a investigação não só dos problemas de caracterização deste mineral em diferentes ambientes, mas também para a compreensão dos efeitos das variações composicionais em seu comportamento. Como resultado, chega-se a um grau cada vez maior de detalhamento da composição, da estrutura e dos efeitos da composição química na estrutura do mineral, com as modificações

correspondentes nos parâmetros de cela unitária. Sobre apatita de origem meteórica, poucos estudos têm sido apresentados na literatura internacional.

2.1.1. As substituições aniônicas na apatita – o sítio do PO_4^{3-}

2.1.1.1. Carbonatação

BRÖGGER & BACKSTRÖM (1888, *apud* BINDER & TROLL 1989) descreveram pela primeira vez uma apatita com alto conteúdo em CO_3^{2-} . MEHMEL (1931) e HENDRICKS *et al.* (1932) (ambos *apud* BINDER & TROLL 1989), além de GRUNER & McCONNELL (1937 *apud* McCONNELL 1974), já haviam assumido que este ânion poderia integrar a estrutura da apatita, mas a discussão na literatura perdurou ainda muito tempo. A hipótese foi questionada por vários autores, que consideraram a possibilidade de localização do CO_3^{2-} fora da estrutura, por adsorção superficial (NEUMAN & NEUMAN 1953) ou pela presença de impurezas de carbonatos (MACHATSCHKI 1939 e THEWLIS *et al.* 1939, *apud* BINDER & TROLL 1989, e CRUFT *et al.* 1965) ou ainda de inclusões fluidas (ROEDER *et al.* 1987).

Todas estas possibilidades existem, mas o fato de haver muita variação das propriedades físicas e químicas nas diversas ocorrências de apatita, como dimensões de cela unitária, densidade, índice de refração, birrefringência e solubilidade, quando comparadas às propriedades dos termos apatíticos puros (fluorapatita, hidroxiapatita ou clorapatita), mostra que realmente existem diferenças estruturais entre elas. Sabe-se hoje que este ânion pode ocupar tanto a posição do PO_4^{3-} como a posição dos ânions F^- ou OH^- nos canais, havendo, portanto, dois tipos distintos de apatita carbonatada:

- tipo A: o íon carbonato substitui os ânions dos canais (WALLAYES 1968, BONEL 1972, TROMBE *et al.* 1968, MASSUYES *et al.* 1969);

- tipo B: o íon carbonato substitui o ânion PO_4^{3-} (BONEL 1972, LEGEROS 1965, LEGEROS 1967, LABARTHE 1973, VIGNOLES & BONEL 1978).

Os estudos espectroscópicos por absorção no infra-vermelho (IV) e por Raman permitem distinguir a localização dos ânions CO_3^{2-} nos canais ou no sítio do PO_4^{3-} (MONTEL 1968, NELSON & WILLIAMSON 1982, MUL *et al.* 1988, LEROY 1997).

A idéia geral, até bem pouco tempo, era de que a carbonatação do tipo A ocorresse apenas em hidroxiapatita preparada a altas temperaturas e em materiais de origem biológica (NATHAN 1984, ELLIOT *et al.* 1985 e VIGNOLES *et al.* 1980, entre outros); em todos os outros tipos de apatita, a maioria dos pesquisadores concordavam em que o CO_3^{2-} substituíria o PO_4^{3-} , usando argumentos como a correlação negativa entre os teores em P e a soma (Si+S+C). Por outro lado, BRASSENS (1975, *apud* NATHAN 1984) defendeu a existência das duas posições aniônicas para o CO_3^{2-} em apatita natural de fosforito do Marrocos. Neste sentido, recentemente COMODI & LIU (2000) publicaram um estudo sobre a apatita de Kasekere (em Uganda, onde ocorre carbonatito extrusivo), em que demonstram, através de análises espectroscópicas (IV e Raman), pela primeira vez em apatita mineral natural, a presença de CO_3^{2-} nos canais da estrutura (substituição do tipo A). Neste caso, foi determinado que uma pequena parte do ânion carbonato presente na apatita estava nos canais, e a maior parte substituindo o ânion fosfato (substituição do tipo B), como é a situação comum descrita na literatura.

No caso da presença de CO_3^{2-} em apatita de origem biológica, WILSON *et al.* (1999) mostraram, para tecido dental humano, que tanto a substituição tipo A como a tipo B ocorrem, com dominância do tipo B (na posição tetraédrica).

Segundo HOGGARTH (1989), provavelmente a apatita de carbonatitos contém sempre quantidades apreciáveis de C em sua estrutura, por ter sido precipitada a partir de um fluido carbonático, sendo as gerações mais tardias as mais ricas neste elemento. A apatita sedimentar tem teores ainda maiores em C, constituindo geralmente o tipo carbonato-fluorapatita.

O reconhecimento da localização do ânion CO_3^{2-} dentro da estrutura da apatita leva à necessidade de buscar explicações para os mecanismos de substituição, notadamente no que diz respeito à compensação de cargas e aos problemas geométricos gerados pela substituição de um ânion tetraédrico por um ânion planar.

GULBRANDSEN (1966) reconheceu que a substituição de PO_4^{3-} por CO_3^{2-} pode levar à incorporação de F^- ou OH^- ou à deficiência em Ca^{2+}

como mecanismo de compensação de cargas. LEHR (1967) verificou uma modificação no teor molar de Na^+ e de Mg^{2+} em função desta substituição do íon fosfato por carbonato, o que poderia estar refletindo justamente a compensação de cargas necessárias.

Em 1967, durante o Colóquio Internacional sobre os Fosfatos Mineraiis Sólidos (Toulouse, França), foram apresentadas várias contribuições para o avanço na compreensão desta questão. MONTEL (1968), TROMBE *et al.* (1968) e LEGEROS *et al.* (1968), entre outros, discutiram o problema da dupla localização do ânion carbonato na estrutura da apatita, tanto nos canais, na posição normal do F^- e OH^- , como no sítio XO_4^{3-} , substituindo o P (respectivamente formando apatita do tipo A e do tipo B, não tendo sido mencionada a possibilidade das duas substituições ocorrerem simultaneamente) e seus efeitos na estrutura, refletidos na modificação dos parâmetros de cela unitária.

A compensação de cargas necessária para balancear a estrutura apatítica com esta substituição tem sido também objeto de grande polêmica. Embora a questão não esteja totalmente resolvida, parece não haver mais dúvida de que íons F^- podem acompanhar os CO_3^{2-} mantendo a eletroneutralidade, com o que concordam os autores desta revisão. HOGGARTH (1989), em sua síntese sobre a apatita de complexos carbonatíticos, admitiu a possibilidade de substituição de PO_4^{3-} por $\text{CO}_3^{2-} + \text{F}^-$. Este flúor não estaria na posição normal e seria não estequiométrico, representando uma quantidade de F além daquela relativa à ocupação dos canais (o chamado excesso em flúor). BORNEMAN-STARYNKEVICH (1938) e BELOV (1939) parecem ter sido os primeiros a propor esta substituição, aceita por vários autores como GULBRANDSEN *et al.* (1966), que encontrou excesso de F^- em proporções molares equivalentes às de CO_3^{2-} em substituição ao PO_4^{3-} na apatita de Faraday. BORNEMAN-STARYNKEVICH & BELOV (1940 e 1953 *apud* NATHAN 1984) foram mais além, mencionando também a hipótese de que um íon OH^- ou F^- poderia acompanhar o ânion CO_3^{2-} , formando um tetraedro distorcido.

McCONNELL (1970) registrou excesso de elementos voláteis em apatita, sempre que a quantidade de CO_2 na estrutura era maior que o limite de detecção, mas questionou a idéia de substituição do PO_4^{3-} por $\text{CO}_3(\text{F},\text{OH})^{3-}$, pois não encontrou

correlação positiva entre o conteúdo em carbono e o excesso de ânions monovalentes na posição dos canais.

ALTSCHULER (1973), em síntese sobre a apatita, já considerou resolvida esta questão, apontando para este mineral fórmula geral onde a cada ânion CO_3^{2-} da apatita carbonatada corresponde um F^- no mesmo sítio, além do F^- dos canais. McCONNELL (1974) apontou uma tolerância muito grande para a hidratação de apatita rica em carbonato, admitindo que, além de água, a carbonato-fluorapatita conteria mais do que os dois átomos de F contidos na fluorapatita. BALLO *et al.* (1977 *apud* BINDER & TROLL 1989) também indicaram que OH^- acompanha o ânion CO_3^{2-} em sua substituição ao PO_4^{3-} .

CAMPBELL & HENDERSON (1977) estudando apatita do depósito de Bayan Obo, na China, apresentaram valores para as médias representativas dos quatro tipos encontrados de apatita. Os dados apresentados mostram teores sempre elevados em F e totais próximos de 100%, indicando que esta apatita não contém nem OH^- nem CO_3^{2-} . Os valores de F (3,26 a 4,27 em porcentagem em peso) são próximos ou maiores que 3,76%, valor correspondente à saturação completa dos canais por F. Conhecem-se valores maiores que 3,76 para apatita rica em carbonato, onde existe F superestequiométrico (excesso) (REIGNER *et al.* 1994), mas não para fluorapatita pura, como parece ser aqui o caso.

SOMMERAUER & KATZ-LEHNERT (1985), estudando os vários tipos de apatita do complexo carbonatítico de Kaiserstuhl, encontraram apenas baixos a moderados teores em F e concluíram que a substituição do ânion fosfato por carbonato é compensada em termos de cargas pela entrada de SiO_4^{4-} também no sítio do fosfato (dois PO_4^{3-} substituídos por um CO_3^{2-} e um SiO_4^{4-}), por OH^- acoplados aos ânions carbonato $\text{CO}_3\text{OH}^{3-}$ e pela entrada de ETR^{3+} na posição do Ca^{2+} . Estas conclusões foram obtidas pela relação molar de 1:1 encontrada entre SiO_4^{4-} e CO_3^{2-} e pela correlação negativa encontrada entre Si e P. LIU & COMODI (1993) também citam a entrada de SiO_4^{4-} no mesmo sítio cristaloquímico como mecanismo para compensação de cargas, utilizando a correlação negativa entre átomos de P e a soma de C+Si+S como argumento a favor da substituição de P por C.

BINDER & TROLL (1989), estudando apatita de diferentes origens, encontraram uma significativa correlação negativa entre CO_3^{2-} e PO_4^{3-} e positiva entre o conteúdo em CO_3^{2-} e o excesso molar da soma dos ânions monovalentes (F+OH+Cl). Consideraram que a substituição parcial do P^{5+} (raio iônico 0,35Å) por C^{4+} (raio iônico 0,16Å) resulta em variações no parâmetro *a* que correspondem bem ao modelo geométrico: a distância lateral entre as colunas prismáticas trigonais de C-O seria reduzida encurtando este parâmetro, sendo que o parâmetro *c* não seria praticamente afetado. Concluíram ainda que a entrada do ânion carbonato na apatita estudada é acompanhada por flúor não estequiométrico.

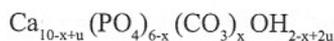
Segundo REGNIER *et al.* (1994), a associação entre íons CO_3^{2-} e apatita tem sido investigada por muitos métodos, mas geralmente estes estudos tinham propósitos médicos utilizando hidroxiapatita sintética ou tecidos ósseos ou dentais, ou seja, formadas em ambientes mais pobres em flúor. A substituição de PO_4^{3-} por CO_3F^{3-} (onde o F ocuparia o lugar do quarto O), foi considerada anteriormente por vários autores para apatita sedimentar, citados por REGNIER *et al.* (1994); este íon preservaria a neutralidade e completaria a coordenação dos cátions na estrutura. Ainda conforme este autor, este mecanismo e a existência do ânion CO_3F^{3-} foram sustentados por BACQUET *et al.* (1980), por experimentos com ressonância paramagnética eletrônica. Contudo, não houve suficiente registro de evidência espectroscópica da existência deste íon hipotético e, em adição, OKAZAKI (1983) e JAHNKE (1984), em estudos específicos, não encontraram clara relação positiva entre o teor em F⁻ e a quantidade de CO_3^{2-} incorporada durante a precipitação da apatita. Apesar de não terem obtido evidência conclusiva a respeito desta substituição, REGNIER *et al.* (1994) indicaram que o excesso em F⁻ incorporado na precipitação de carbonato-fluorapatita deve estar em posição intersticial na estrutura, provocando distorções e não ocupando o sítio vago (do O) deixado pela substituição de PO_4^{3-} por CO_3^{2-} .

Em estudos mais antigos houve objeções à viabilidade desta substituição, considerando a repulsão entre F⁻ e CO_3^{2-} (CARLSTROM & GLASS 1963), e diferentes relações entre CO_2 e F⁻+OH⁻ em carbonato-fluorapatita natural (McCONNELL 1970).

2.1.1.2. As fórmulas estruturais propostas na literatura para apatita carbonatada

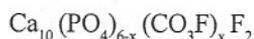
Como conseqüência desta discussão, foram realizados mais experimentos de síntese e novas propostas para a fórmula estrutural de apatita rica em carbonato e em flúor.

VIGNOLES & BONEL (1978), partindo das experiências de síntese de hidroxiapatita carbonatada de LABARTHE *et al.* (1973), com fórmula

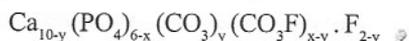


$$\text{com } 0 \leq x \leq 2 \text{ e } 0 \leq u \leq x/2$$

sintetizaram fluorapatita carbonatada, em presença de excesso de F. Estes autores, calculando Ca^{2+} , CO_3^{2-} e F⁻, chegaram à conclusão que há mais de 2 íons F por cela unitária, representando, portanto, flúor fora dos canais, que suportam apenas dois átomos por cela. Observaram que o excesso em flúor aumenta com o teor em CO_3^{2-} , o que resultaria em apatita de fórmula do tipo:



No entanto, perceberam que a substituição poderia ser acompanhada por lacunas no sítio do cálcio e nos túneis, o que ocorreria dentro do mecanismo de compensação de cargas necessário à estabilização da estrutura substituída, e o número de CO_3^{2-} na cela unitária poderia ser calculado a partir do déficit em cálcio, através da fórmula abaixo:



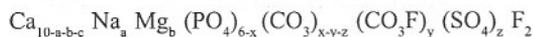
McCLELLAN (1980) sugeriu que apenas 40% molar de CO_2 estrutural poderia ser acompanhado por flúor adicional, chegando à seguinte fórmula para a carbonato-fluorapatita:



Independente da polêmica a respeito da existência do íon CO_3F^{3-} e da possível posição do excesso estequiométrico em flúor, já constatada inúmeras vezes, parece claro que o ânion F⁻ desempenha um papel fundamental no balanço de cargas quando da carbonatação da apatita. Como já foi citado, e ao contrário de OKAZAKI (1983) e JAHNKE (1984), outras investigações como as apresentadas por LEHR *et al.* (1968 *apud* NATHAN 1984), MATHEWS & NATHAN (1977), McCLELLAN & LEHR (1969), McCLELLAN (1980 *apud* NATHAN

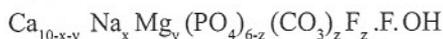
1984), NATHAN (1984), BINDER & TROLL (1989) e McARTHUR (1990), entre outros, inclusive sobre materiais brasileiros, como TOLEDO *et al.* (1998) e FERRARI (2000), indicaram clara relação entre o teor em flúor na apatita e seu conteúdo em CO_3^{2-} .

NATHAN (1984), em função das diversas substituições observadas em carbonato-fluorapatita, sugeriu a seguinte fórmula estrutural para este mineral:

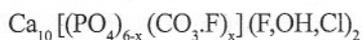


onde $x = y + a + 2c$ (e c é o número de vacâncias no sítio do Ca)

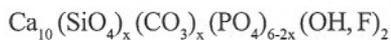
McARTHUR (1990), constatando evidências de uma associação numérica molar de 1:1 de CO_3^{2-} para o excesso de F^- , reescreveu a fórmula de McCLELLAN (1980), considerando também que OH pode substituir F^- nos canais, o que explicaria a deficiência em flúor de apatita ígnea:



BINDER & TROLL (1989) já haviam proposto fórmula estrutural muito parecida para apatita carbonatada, no tocante à relação molar de 1:1 entre CO_3^{2-} e excesso de F^- :



SOMMERAUER & KATZ-LEHNERT (1985) propuseram outra fórmula para a apatita, considerando, portanto, que não há excesso em F no caso estudado e que a compensação de cargas é feita pela entrada de sílica:



(com $0 < x < 1,2$)

2.1.1.3. Quantificação dos ânions substituintes OH^- e CO_3^{2-}

É importante considerar que nem todos os ânions são diretamente analisados nas pesquisas e, freqüentemente, o OH é obtido por diferença, o que pode levar a erros na definição das fórmulas, pois trata-se justamente de um mineral que pode apresentar problemas na definição do conteúdo estequiométrico, em função da possibilidade de ocorrência de excessos nos teores em F^- e mesmo em OH, que acompanhariam as substituições carentes de mecanismos de compensação de cargas.

A determinação do teor em CO_3^{2-} em apatita tem sido feita por diversas técnicas, cada uma com suas vantagens e desvantagens. A análise termogravimétrica foi utilizada por HOLAGER (1972) e a análise térmica diferencial por SILVERMAN *et al.* (1952). GROVES (1951) mediou o CO_3^{2-} liberado em reações químicas da apatita com H_3PO_4 . NELSON & FEATHERSTONE (1982) utilizaram cromatografia sólido-gás.

SOMMERAUER & KATZ-LEHNERT (1985), estudando apatita de carbonatitos, utilizaram a estequiometria ($\text{P} + \text{C} + \text{Si} + \text{S} = 6$) para estimar a quantidade de CO_2 presente. OH⁻ foi calculado por diferença, assumindo que $\text{F} + \text{Cl} + \text{OH} = 2$ (não havia, nesta apatita, F em excesso).

A espectroscopia IV também tem sido muito usada para a determinação de CO_2 em apatita (ARENS & DAVIDSON 1975, FEATHERSTONE *et al.* 1984, BINDER & TROLL 1989, LENHARO 1994 e SANTOS & CLAYTON 1995, entre outros). Mais recentemente, a espectrometria Raman também começou a ser aplicada, tanto sobre amostras em pó (NELSON & WILLIAMSON 1982, BENY *et al.* 1996), como de forma pontual, diretamente sobre cristais em lâminas delgadas (BOULINGUI 1997, LEROY 1997, TOLEDO *et al.* 1998). A microsonda eletrônica (ME) não tem sido utilizada pois as experiências feitas ainda não têm tido bons resultados, até o momento. É importante ressaltar que, sempre que os grãos apatíticos não são homogêneos, somente as técnicas pontuais podem apresentar resultados significativos, sendo as análises sobre pó, nestes casos, apenas representativas de médias entre fases diferentes. A tabela 2 resume dados de CO_3^{2-} encontrados por alguns autores em estudos de apatita.

2.1.1.4. Substituição do ânion PO_4^{3-} por outros ânions

A substituição dos ânions PO_4^{3-} por outros ânions além do CO_3^{2-} tem sido estudada em apatita natural e sintética. Algumas destas substituições são consideradas como acopladas a outras, em mecanismos de compensação de cargas (tabela 3). Si, S, V, As, Cr, Ge, Se, Al, Nb e Zr, além de C (tabela 1), têm sido citados como elementos possíveis de ocuparem a posição do P (NATHAN 1984,

Referência	técnica	tipo de apatita	CO ₂
PRINS (1973)	reação com ácido fosfórico (GROVES 1951)	apatita ígnea em carbonatitos africanos	0,34 a 0,74%
SOMMERAUER & KATZ-LEHNERT (1985)	estequiometria (P+C+Si+S = 6)	apatita ígnea de carbonatito (Kaiserstuhl, Alemanha)	0,12 a 3,93%
LIU & COMODI (1993)	infra-vermelho (FEATHERSTONE <i>et al.</i> 1984) e DRX (SCHUFFERT <i>et al.</i> 1990)	apatita ígnea de vários carbonatitos	0 a 1,9%
SANTOS & CLAYTON (1995)	reação com ácido fosfórico (MCREA 1950)	apatita ígnea em carbonatitos brasileiros	0,06 a 0,67%
SANTOS & CLAYTON (1995)	infra-vermelho	apatita ígnea do carbonatito de Jacupiranga (Brasil)	0,41%
TOLEDO <i>et al.</i> (1999)	micro espectrometria Raman	apatita ígnea do carbonatito de Catalão I (Brasil)	0%
TOLEDO <i>et al.</i> (1999)	micro espectrometria Raman	apatita hidrotermal em carbonatito de Catalão I (Brasil)	3 a 4%
TOLEDO <i>et al.</i> (1999)	micro espectrometria Raman	apatita supérgena em carbonatito de Catalão I (Brasil)	3 a 5 %
GILINSKAYA <i>et al.</i> (2001)	técnicas espectroscópicas e análise térmica	apatita ígnea de carbonatitos da Rússia	0,5 a 0,76%

TABELA 2 - Valores de CO₃²⁻ encontrados por vários autores em estudos de apatita, obtidos por diferentes técnicas.

HOGGARTH 1989, McCONNELL 1974); as substituições mais importantes dentre estas são por Si e S.

Vários autores encontraram correlação direta entre aumento no conteúdo em Si e em ETR, interpretando este fato como indicador da substituição do P pelo Si, sobretudo para compensar as substituições catiônicas, com cátions trivalentes de ETR entrando no lugar do

Ca²⁺. WATSON & GREEN (1981), SOMMERAUER & KATZ-LEHNERT (1985), ROEDER *et al.* (1987) e HUGHES *et al.* (1991), entre outros, notaram esta concomitância de substituições, indicando-a como mecanismo de preservação do equilíbrio de cargas, o que também pode (segundo ROEDER *et al.* 1987 e RONSBO 1989) ser acompanhado pela entrada de Na⁺: a soma Na⁺ + Si⁴⁺ teria correlação positiva com ETR³⁺ ou ETR³⁺ + Y³⁺.

McCONNELL (1965c):

- 4 CO₃²⁻ substituindo 3 PO₄³⁻, com vacâncias de Ca²⁺, substituído por OH⁻, H₂O ou H₃O⁺.

SOMMERAUER & KATZ-LEHNERT (1985):

- CO₃²⁻, (CO₃OH)³⁻ e SiO₄⁴⁻ substituindo PO₄³⁻ e ETR³⁺ substituindo Ca²⁺

BORNEMANN-STARINKEVITCH (1938), BELOV (1939), GULBRANDSEN *et al.* (1966), BINDER & TROLL (1989), REGNIER *et al.* (1994),

- (CO₃F)³⁻ substituindo PO₄³⁻

ROEDER *et al.* (1987), RONSBO (1989), HOGGARTH (1989), HUGHES *et al.* (1991b) e FLEET & PAN (1995a, 1995b):

- SiO₄⁴⁻ substituindo PO₄³⁻ e ETR³⁺ substituindo Ca²⁺
 - Na⁺ + ETR³⁺ substituindo Ca²⁺

FLEET & PAN (1994):

- 2ETR³⁺ + uma vacância substituindo 3 Ca²⁺
 - ETR³⁺ + O²⁻ substituindo 3 Ca²⁺

TABELA 3 – Substituições acopladas para compensação de carga em apatita, segundo diversos autores.

Segundo SOMMERAUER & KATZ-LEHNERT (1985), para a apatita do carbonatito de Kaiserstuhl (Alemanha), Si pode estar presente em teores moderados a altos (0,4 a 5,4% em peso de SiO_2), enquanto S é normalmente bem mais baixo (0,2 a 0,8% em peso de SO_3), tendo sido encontradas evidências de que SiO_4^{4-} e $\text{CO}_3^{2-}/\text{CO}_3\text{OH}^{3-}$ substituem PO_4^{3-} , em função da intensidade da substituição do Ca^{2+} por ETR^{3+} , de modo a serem compensadas as cargas, conforme já mencionado anteriormente. HOGGARTH (1989), compilando os dados de apatita em carbonatitos, menciona que os teores em SiO_2 são variáveis, podendo chegar a valores importantes (décimos de unidade a unidades percentuais em peso de SiO_2 , ou seja, 0,X a X%).

RONSOBO (1989), analisando as relações entre as substituições por ETR em apatita de Ilímaussaq, encontrou teores de até 8% em peso de SiO_2 , nas amostras mais enriquecidas em ETR. BAUMER *et al.* (1990) caracterizaram a presença de SO_4^{2-} e de SiO_4^{4-} em apatita a partir de análises por espectroscopia de absorção IV, relacionando estes íons a substituições dos ânions PO_4^{3-} .

LIU & COMODI (1993), estudando apatita de carbonatitos e de rochas alcalinas, concluíram também que os teores em SiO_2 podem variar muito, mesmo numa mesma amostra, tendo verificado valores de 0,16 a 4,88% em peso de SiO_2 . Estes autores conseguiram relacionar a presença de SiO_4^{4-} na apatita com a existência de determinadas bandas de absorção IV. A partir de seu estudo, estes autores afirmam que altas relações Si/S, C/S, Sr/Mn e baixa razão F/OH, juntamente com conteúdos consideráveis em ETR, Si e CO_3^{2-} foram considerados característicos de apatita proveniente de estágios carbonatíticos precoces, sendo feições distintivas de apatita de rochas alcalinas relacionadas, que são anteriores aos carbonatitos.

O ânion sulfato tem dimensões similares às do ânion fosfato e apresenta uma configuração também tetraédrica, não causando, portanto, problemas estruturais como a substituição por CO_3^{2-} , embora apresente o problema da diferença de carga, necessitando, portanto, de compensações com outras substituições acopladas.

O teor em enxofre é normalmente baixo na apatita de carbonatitos, variando, segundo

HOGGARTH (1989), de 0,0X a 0,X% (centésimos a décimos de 1%) em SO_3 . PETROV & ZHURAVEL (1971, *apud* HOGGARTH 1989), no entanto, encontraram valores elevados de SO_3 (até 2,98% em peso) para a apatita de rochas ultrabásicas alcalinas e carbonatíticas.

Em apatita de origem sedimentar, a presença do ânion sulfato foi observada em teores de até 5% em peso (VASILEVA *et al.* 1958, WHIPPO & MUROWCHICK 1967, ambos *apud* TROMBE & MONTEL 1980, e LEHR *et al.* 1968). McARTHUR (1978) encontrou teores médios de 2,9% em SO_4^{2-} para carbonato-fluorapatita de fosforitos de várias partes do mundo.

Nos estudos de síntese, a diferença de carga entre os íons fosfato e sulfato foi geralmente compensada pela substituição parcial dos cátions bivalentes por monovalentes como o Na (TROMBE & MONTEL 1980).

Dentre outros elementos formando ânions passíveis de ocuparem a posição do PO_4^{3-} , Zr foi mencionado por PRINS (1973), que encontrou teores entre 480 e 1.580ppm neste elemento em apatita de carbonatitos africanos, sugerindo sua localização no sítio do P.

2.1.2. As substituições aniônicas na apatita – o sítio monovalente

O flúor é o ânion mais comum nesta posição em estruturas apatíticas de origem mineral. Pode, conforme já foi mencionado, ser encontrado em excesso estequiométrico, o que está provavelmente ligado à compensação de cargas necessária pela substituição de PO_4^{3-} por CO_3^{2-} e, neste caso, não estaria nos canais. Pode ainda ser encontrado em quantidades baixas, tanto em carbonatitos como em foscoritos (SOMMERAUER & KATZ-LEHNERT, 1985 e ainda RIMSKAYA-KORSAKOVA 1979 e BORODIN *et al.* 1973, ambos *apud* HOGGARTH 1989). LATIL & MAURY (1977), em estudo experimental de síntese de apatita hidrotermal, concluíram que a fluorapatita é a forma estável para a qual tende a apatita deste ambiente.

A tabela 4 contém diversos dados apresentados pela literatura para os teores em F de apatita em diversas localizações e de diferentes origens, associadas a carbonatitos.

Podem ocupar este sítio, além do flúor, os ânions OH e Cl⁻, formando membros de uma solução sólida. WALLAEYS (1951, *apud* MONTEL 1968) observou a substituição de OH⁻ por CO₃²⁻ e por F⁻ e

nos processos magmáticos (STORMER & CARMICHAEL 1971, BROWN & PECKETT 1977 e TRELOAR & COLLEY 1996, entre outros). Também o CO₃²⁻ pode ocupar os canais, formando apatita

Referência e técnica analítica	tipo de apatita	F (% em peso)
DAWSON <i>et al.</i> (1996) ME	apatita de sete carbonatitos africanos	1,7 a 2,9
LE BAS & HANDLEY (1979)	apatita associada a cinco tipos de rochas máficas, alcalinas e carbonatíticas	3,0 a 3,4
WALTER (1991) ME	apatita de diferentes gerações no carbonatito de Juquiá (Brasil)	0,9 a 2,6
LIU & COMODI (1993) ME	apatita de oito carbonatitos de várias procedências	0,8 a 2,1
PEREIRA (1995) ME	apatita de Catalão I (Brasil)	0,6 a 4,7
TORRES (1996) ME	várias gerações de apatita no carbonatito de Araxá (Brasil)	1,8 a 3,5
	idem, em apatita supérgena	2,2 a 4,3
LENHARO (1994) FRX	Itapirapuã (Brasil), apatita ígnea	3,3 a 3,4
	Jacupiranga (Brasil), apatita ígnea	1,5 a 2,0
	Juquiá (Brasil), apatita ígnea	1,9 a 3,4
	Tapira (Brasil), apatita ígnea	1,2 a 1,7
	Araxá (Brasil), apatita ígnea	1,9 a 3,1
	Catalão I (Brasil), apatita ígnea	1,8 a 2,9
	Ipanema (Brasil), apatita ígnea	1,6 a 2,0
TOLEDO (1999) ME	Catalão I (Brasil), apatita ígnea	1,8 a 3,0
	idem, apatita hidrotermal	3,0 a 3,8
	idem, apatita supérgena	2,3 a 3,9
FERRARI (2000) ME	Anitápolis (Brasil), apatita ígnea	1,8 a 2,2
	idem, apatita hidrotermal	0,7 a 0,9
	idem, apatita supérgena	2,7 a 3,2
	Tapira (Brasil), apatita ígnea	1,5 a 2,2
	idem, apatita hidrotermal	1,1 a 1,9
	idem, apatita supérgena	1,8 a 3,7
	Juquiá (Brasil), apatita ígnea	2,0 a 2,4
	idem, apatita hidrotermal	1,5 a 1,9
	idem, apatita supérgena	3,0 a 3,7
SANTOS (2001) ME	Angico dos Dias (Brasil), apatita ígnea	2,7 a 3,4
	idem, apatita hidrotermal	4,0 a 4,3
	idem, apatita supérgena	3,0 a 4,5

Obs.: O valor de saturação em F no sítio aniônico monovalente corresponde a 3,76% em peso considerando Ca₁₀(PO₄)₆F₂.

FRX: Fluorescência de raios X; ME: microsonda eletrônica

TABELA 4 – Teores em F em diversos tipos de apatita, segundo diversos autores, em apatita de diferentes origens.

YOUNG & ELLIOT (1966) mostraram a substituição de Cl⁻ por OH⁻.

Para as rochas ígneas, a composição da apatita neste sítio (F-Cl-OH) pode ser vista como um indicador da evolução da fugacidade dos voláteis

com carbonatação do tipo A discutida anteriormente, além de Br⁻, I⁻ e O²⁻, como citado por vários autores, especialmente por McCONNELL (1974). Em estudos de síntese, tem sido possível a obtenção de vários membros de todo o espectro de substituições neste sítio (BÖRGSTROM 1932

e KLEMENT 1938 *apud* McCONNELL 1965b, CAROBBI 1950, WALLAEYS & CHAUDRON 1950, MONTEL 1968, LATIL & MAURY 1977). TROMBE & MONTEL (1980), em trabalhos experimentais já citados, sintetizaram, a 700°C, uma apatita com sulfato localizado nos canais, denominada por eles de sulfatoapatita do tipo A, em analogia à carbonatoapatita tipo A.

A localização de íons CO_3^{2-} nos canais, sítios normalmente ocupados por ânions monovalentes, provoca um aumento no seu diâmetro, e pode ser facilitada em apatita cuja composição catiônica determinou um alargamento nestes canais, como é o caso da apatita com bário, com parâmetro *a* maior, segundo MONTEL (1968).

Com relação ao cloro, SMITH (1981) calculou o estoque de halogênios na Terra, concluindo, baseado em análises anteriores em minerais de xenólitos mantélicos, que a apatita representaria o principal reservatório de cloro no manto, mais do que mica e anfíbio, contendo entre 0,9 a 1% em peso neste elemento. Nas rochas ígneas carbonatíticas da crosta, no entanto, o conteúdo em Cl na apatita é geralmente baixo (HOGGARTH 1989).

LIU & COMODI (1993), estudando apatita de várias origens, encontraram teores importantes em Cl apenas na apatita de rochas alcalinas de Vulture (Itália), com 0,3 a 0,8% em peso de Cl, sendo que todas as outras analisadas em seu trabalho (de carbonatitos, outras rochas alcalinas, foscoritos, pegmatitos, veios hidrotermais e rochas metamórficas) apresentaram teores negligenciáveis em Cl (menos de 0,15% em peso).

Segundo DEER *et al.* (1971), as características ópticas da apatita variam com as substituições neste sítio. Assim, os índices de refração são mais altos para a clorapatita, diminuindo com a substituição do cloro por OH e mais ainda por F. A birrefringência é mais baixa para a clorapatita e intermediária para a fluorapatita. A substituição do P por C no outro sítio aniônico (tipo B) pode tornar a birrefringência sensivelmente mais alta.

2.2 O conteúdo catiônico da apatita

O cálcio das posições Ca1 e Ca2 pode ser substituído por Na, K, Ag, Sr, Mg, Mn, Al, Fe, Pb, Ba, Sn, Zn, Cd, Sc, Y, ETR, Bi, U e ainda outros

(tabela 1), como citam diversos autores, entre eles LARSEN *et al.* (1952), COCKBAIN (1968a, 1968b), McCONNELL (1974), McARTHUR (1978), FRANSOLET & SCHREYER (1981), NATHAN (1984), HOGGARTH (1989), NOUNAH *et al.* (1990, 1992), LIU & COMODI (1993), SERY *et al.* (1996), DAWSON *et al.* (1996) e FLEET *et al.* (2000a, 2000b).

As substituições catiônicas ocorrem não apenas em função das disponibilidades e condições do ambiente de formação do mineral, mas também em função da necessidade de compensação de cargas pelas substituições aniônicas, conforme já discutido anteriormente. Mesmo a ocorrência de deficiência em cátions foi já aventada para explicar parcialmente estas compensações (GULBRANDSEN *et al.* 1966, para carbonato-fluorapatita e POSNER *et al.* 1958, e BERRY 1967, *apud* NATHAN 1984, para hidroxiapatita de origem orgânica).

2.2.1. Sódio e Magnésio

Para a carbonato-fluorapatita, de origem sedimentar, têm sido citadas principalmente as substituições por Na, Mg e Sr. Muitos dos artigos publicados dão maior importância às substituições aniônicas, citando as substituições catiônicas apenas como mecanismos de compensação de cargas em função daquelas substituições (McCLELLAN 1980).

GULBRANDSEN (1966), analisando grande quantidade de amostras do fosforito da Formação Phosphoria (EUA), encontrou teores médios em peso de 0,3% MgO, 0,6% Na₂O, 0,5% K₂O, 1,1% FeO, 1,7% Al₂O₃ e 0,1% TiO₂, dos quais nem tudo pode ser considerado como integrante da estrutura da apatita, segundo o autor.

McARTHUR (1978), analisando ocorrências de apatita de origem sedimentar amplamente distribuídas pelo mundo, encontrou teores médios de 1,4% em peso para Na e 0,24% para Sr. LIU & COMODI (1993), em análises de apatita de várias origens, encontraram teores muito baixos em Na₂O para apatita de rochas ígneas, em oposição a teores bem mais elevados para apatita sedimentar (0,5% Na₂O).

Para o Na, este autor apresentou, como sendo comuns, teores da ordem de décimos de por cento

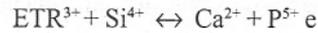
para apatita primária e centésimos para apatita secundária. Carbonatitos e rochas ultrabásicas parecem apresentar geralmente apatita com teores maiores em Na do que outros tipos de rochas ígneas e metamórficas. TORRES (1996) encontrou valores nulos para a apatita primária de carbonatito e magnetitito de Araxá e médias de 0,3% em Na₂O para bordas de apatita zonada, 0,36% para apatita de apatitito e de zero ou 0,1% para as variedades secundárias.

2.2.2. Elementos Terras Raras

Na apatita de carbonatitos, a substituição por ETR é muito importante, refletindo a composição do magma e sua evolução, tendo sido publicados muitos artigos a respeito. A apatita é considerada como um dos mais importantes minerais no controle da variação em ETR nas rochas ígneas (HUGHES *et al.* 1991b). Os artigos utilizando técnicas não pontuais de análise apresentam dados para grande parte do grupo dos ETR, enquanto as análises microlocalizadas, que têm a vantagem de atingir somente pontos selecionados dos cristais, freqüentemente heterogêneos, fornecem dados geralmente apenas para os elementos mais leves do grupo, já que os mais pesados encontram-se muito empobrecidos, estando, assim, abaixo dos limites de detecção, e não permitem tecer considerações sobre a questão do fracionamento destes elementos.

FLEISCHER & ALTSCHULER (1986) publicaram uma análise dos dados disponíveis até então para lantanídeos e ítrio em apatita de diversas origens. Mostraram que a distribuição dos ETR em apatita é claramente dependente da natureza da rocha, ou seja, do ambiente. De acordo com este estudo, apatita ígnea apresenta uma progressiva mudança de composição desde granitos pegmatíticos, mais rica em lantanídeos pesados e ítrio, até a de pegmatitos alcalinos, mais rica em lantanídeos leves; apatita de origem sedimentar apresentou-se empobrecida em Ce e relativamente enriquecida em ítrio e lantanídeos pesados, o que seria consequência de sua deposição no ambiente marinho; apatita associada a minérios de ferro seria semelhante àquela associada a carbonatitos e a rochas ultramáficas ou ultramáficas alcalinas, enriquecida em lantanídeos leves.

A substituição do Ca por ETR na apatita ocorre sempre associada a outras substituições, para que haja compensação das cargas. HUGHES *et al.* (1991a) concluíram que a substituição do Ca²⁺ por ETR³⁺ ocorre através da combinação:



As mesmas substituições foram indicadas por RONSBO (1989), estudando as substituições acopladas envolvendo ETR, Na e Si na apatita de Ilímaussaq (Groenlândia).

Segundo HOGGARTH (1989), o conteúdo em ETR na apatita de carbonatitos varia de menos de 1% a mais de 8% em peso do somatório dos óxidos dos ETR (TR₂O₃). O carbonatito de Chernigov, Ucrânia (VIL' KOVICH & POZHARITSKAYA 1982 *apud* HOGGARTH 1989) apresenta apatita com 8,3% em TR₂O₃; a apatita do carbonatito de Oka (Rússia) também é particularmente rica, apresentando teores de 1,3 a 7,7% em TR₂O₃ (GIRAULT 1966 *apud* HOGGARTH 1989, EBY 1975 e MARIANO 1988). Outros teores encontrados na literatura, ainda segundo HOGGARTH (1989), parecem refletir a presença de impurezas. RONSBO (1989) encontrou teores de até 16% em ETR para apatita da intrusão alcalina de Ilímaussaq; estes teores significam cerca de 12% da ocupação catiônica na fórmula estrutural. Por outro lado, exemplos de apatita com teores baixos em ETR (menos de 0,5% em peso da soma de seus óxidos) são citados por NASH (1972) e KAPUSTIN (1982), ambos *apud* HOGGARTH (1989), além de alguns tipos de apatita analisados por FERRARI (2000) para os maciços alcalinos de Juquiá e Anitápolis, e, ainda, TOLEDO *et al.* (1998), para o maciço de Catalão I.

Foi notado por RIMSKAYA-KORSAKOVA *et al.* (1979), segundo HOGGARTH (1989), um enriquecimento em ETR na apatita de carbonatitos tardios em relação às fases iniciais, no carbonatito de Kovdor (Rússia). BALASHOV & POZHARITSKAYA (1968 *apud* HOGGARTH 1989), encontraram um aumento em ETRP (ETR pesados) dos estágios iniciais para os estágios intermediários de desenvolvimento dos carbonatitos de Kola (Rússia), feição esta creditada às mudanças na alcalinidade do magma.

A alta razão ETRL:ETRP é típica da apatita de carbonatitos. HOGGARTH (1989) afirma que esta

razão pode chegar a 300:1, como é o caso da apatita de Oka (Rússia) e Gatineau (Canadá). As únicas análises de apatita de carbonatito vulcânico apresentadas na literatura (ROEDER *et al.* 1987) mostraram teores totais de TR_2O_3 de 0,52% em peso, com menor enriquecimento nos elementos leves (La:Lu = 19:1). Trabalhos experimentais de FLEET & PAN (1995a, 1995b) confirmam esta preferência da estrutura apatítica pelos ETRL (ETR leves).

Análises de apatita laterítica de Tapira (Minas Gerais, Brasil), apresentadas por ROEDER *et al.* (1987), mostraram um fracionamento dos ETR beneficiando os ETRP, com a razão La:Yb atingindo valores muito mais baixos que o normal para apatita de carbonatitos. Por outro lado, pode ser esperado um enriquecimento em Ce em apatita formada em condições oxidantes de superfície, devido à possibilidade do Ce ser oxidado e tornar-se menos móvel que os outros ETR.

Teores muito altos, de até 11% em TR_2O_3 , foram registrados por McKEOWN & KLEMIC (1957 *apud* DEER *et al.* 1971), mas em material intercrescido com monazita, o que deixa margens a dúvidas quanto à localização destes ETR na estrutura da apatita. DAWSON *et al.* (1996), estudando apatita de carbonatitos africanos, encontraram teores diferenciados nos complexos estudados, sendo que a apatita de Tundulu (Malauí) apresentou maiores valores, alcançando 0,85%, 0,39% e 0,36% respectivamente para Ce_2O_3 , La_2O_3 e Nd_2O_3 . Os ETR mais pesados encontram-se sempre em teores próximos ou abaixo dos limites de detecção nas análises por microsonda eletrônica (ME).

RAE *et al.* (1996), integrando análises por ME, imagens de elétrons retroespalhados e de catodoluminescência (CL) de apatita metassomática associada a granito-gnaisses, quartzitos, basaltos e sienitos do sul da Groenlândia, cujos cristais apresentavam zonamento, mostraram uma clara relação entre a substituição do Ca por ETR e o aumento de SiO_2 , interpretado como mecanismo compensador de cargas. Nesta apatita também foi caracterizada a presença de Sr (0,06 a 2,69% SrO), enquanto Na apresentou teores extremamente baixos. A mesma correlação direta entre aumento no conteúdo em Si e em ETR foi encontrada por ROEDER *et al.* (1987), WATSON & GREEN (1981) e

HUGHES *et al.* (1991a, 1991b), igualmente indicada como resultado de mecanismo de preservação do equilíbrio de cargas, o que também pode (segundo ROEDER *et al.* 1987 e RONSBO 1989) ser acompanhado pela entrada de Na ($Na^{2+} + Si^{4+}$ teriam correlação positiva com ETR^{3+} ou $ETR^{3+} + Y^{3+}$), como já foi mencionado.

Apatita supérgena, associada à alteração de apatita primária de rochas alcalino-carbonatíticas, apresenta em geral teores bem mais baixos em ETR, mostrando que estes substituintes são preferencialmente lixiviados (RIMSKAYA-KORSAKOVA *et al.* 1979, KAPUSTIN 1977 ambos *apud* HOGGARTH 1989, WALTER 1991, PEREIRA 1995, TOLEDO *et al.* 1998, FERRARI 2000 e SANTOS 2001).

2.2.2.1. A Catodoluminescência (CL) no estudo dos elementos terras raras (ETR) em apatita

No âmbito da investigação dos ETR em apatita, o fenômeno da catodoluminescência é de especial valia (MARIANO & RING 1975, MARIANO 1976, KNUSTON *et al.* 1985, MARIANO 1988, 1989a, 1989b, MARSHALL 1988, RÉMOND *et al.* 1992, BLANC *et al.* 1994, 1995). Este fenômeno ocorre devido à presença de certos elementos traço em sua estrutura, sendo que os principais elementos ativadores são Sm^{3+} , Dy^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{3+} e Eu^{2+} , além do Mn^{2+} . O estudo por CL permite a detecção de zanações químicas não detectáveis aos microscópios óptico e eletrônico de varredura (com imagens de elétrons retroespalhados e análise química) e mesmo à microsonda eletrônica, pois variações de concentrações nos elementos ativadores abaixo de 100ppm já geram modificações nas cores de CL. Os espectros de CL de apatita natural são, em geral, comparados com os espectros de apatita sintética saturada com elementos ativadores para o seu reconhecimento e calibração. Já a microsonda iônica, com limites de detecção bem mais baixos, pode servir para correlacionar os teores em determinados elementos ativadores na apatita, como mostra recente trabalho de BARBARAND & PAGEL (2001). Neste trabalho, os autores correlacionaram dados dos teores em Gd^{3+} , Ce^{3+} , Dy^{3+} e Sm^{3+} em apatita obtidos em microsonda iônica aos espectros de CL corrigidos e matematicamente tratados; assim demonstraram ser

possível calcular semi-quantitativamente os teores naqueles ETR, desde que os espectros tenham sido obtidos em condições rigidamente controladas, incluindo a posição cristalográfica dos grãos analisados e o tempo de bombardeamento das amostras.

Entre os trabalhos anteriores sobre a aplicação da CL em apatita, vários podem ser destacados. MARIANO & RING (1975) estudaram a CL ativada pelo európio em apatita e outros minerais, concluindo que o estado de oxidação deste elemento e, portanto, informações sobre o meio de formação do mineral, pode ser obtido por estas observações. MARIANO & RING (1975) e MARIANO (1976) mostraram que apatita de carbonatito, ao contrário de apatita de rochas ígneas e metamórficas comuns, luminescem em azul com a excitação por CL, devido à presença do Eu^{2+} . A razão $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}_{\text{total}}$ foi determinada por MOROSHKIN & GOROBETS (1985 *apud* HOGGARTH 1989) a partir das características de CL, tendo sido esta razão considerada um bom indicador das condições de oxiredução.

CAMPBELL & HENDERSON (1977) estudaram apatita do depósito de Bayan Obo, na China, mineralizado em ETR, Nb e Fe, que ocorre de quatro formas distintas: em grãos cuja composição química mostra substituições mínimas e apresentando CL amarela-cinza, em grãos anédricos, enriquecidos em ETR e com CL rosa/creme/cinza, em grãos de veios, enriquecidos em ETR e em Sr e com CL amarela/creme e, finalmente, outro tipo associado a veios de fluorita, em grãos grandes, euédricos, de apatita pura, com CL creme/cinza. Neste estudo, as características de composição, determinadas à ME, e de CL, integradas com a forma de ocorrência, permitiram aos autores interpretar a gênese de cada tipo; o tipo 1 seria sedimentar, ocorrendo em camadas não muito deformadas; a justaposição de massas de apatita tipo 2, em volta das do tipo 1, sugere que seja um produto de transformação deste, por fluidos derivados de fonte carbonatítica profunda; o tipo 3 seria ainda posterior, com a formação de veios, provavelmente derivados da mesma fonte carbonatítica; as informações para a geração do tipo 4 são menos conclusivas. Este é um dos poucos trabalhos de fora do Brasil sobre apatita que utiliza a micromorfologia, ou seja, o estudo das relações espaciais entre os minerais, para interpretar sua cronologia. As amostras

indeformadas utilizadas permitiram documentar a heterogeneidade da apatita presente e de relacionar as cores de CL encontradas com as análises pontuais efetuadas.

ROEDER *et al.* (1987) fizeram um estudo comparativo das observações e análises de espectros de CL sobre apatita de diversas origens, ígnea, hidrotermal e intempérica, com análises químicas pontuais de ETR em microsonda eletrônica e de prótons, indicando que as fortes mudanças nos espectros visíveis produzidos por mudanças sutis na composição em elementos traço torna a técnica útil para distinguir diferentes estágios de crescimento cristalino. Ressaltam, ainda, que a técnica encontra grande aplicação na exploração dos carbonatitos, podendo ser usada para estimar a distribuição e as espécies de ETR presentes nos minerais. Estes autores concluíram que a altura relativa entre o pico de Sm em relação ao de Dy nos espectros de CL pode ser um bom indicador para o grau de enriquecimento em ETR leves ou pesados. Observaram também que a presença de Mn^{2+} (com um pico muito largo) diminui a resolução dos picos de Sm e Dy. Mostraram que a apatita do perfil laterítico australiano estudado, com grande quantidade de Mn^{4+} , mostra boa resolução dos picos de Sm e Dy, indicando baixa influência de Mn^{2+} , apesar dos baixos teores em ETR.

Alguns trabalhos têm utilizado a CL como ferramenta para evidenciar variações de composição química entre diferentes fases de crescimento cristalino em apatita, seja com objetivos de pesquisa da origem da apatita (BLANC *et al.* 1994), seja com objetivos de demonstrar a incorporação diferencial de elementos traço durante o crescimento dos cristais (RAKOVAN & REEDER 1994 e 1996).

NASRAOUI (1996) estudou separadamente a apatita presente nos litotipos do complexo carbonatítico de Lueshe (antigo Zaire) e a apatita residual presente na fácies apatítica da parte inferior de perfil de alteração laterítica. Segundo o autor, as diferenças encontradas nas cores observadas devem corresponder apenas a diferenças sutis de composição, não detectáveis nas análises à ME. A presença da raia correspondente ao Eu^{2+} dá indicações sobre as condições de oxidação (fugacidade de O_2) durante a cristalização da apatita. Menciona ainda que a apreciação precisa das cores de CL é relativamente subjetiva e que a

decomposição dos espectros pode superar esta dificuldade, dando as posições e as intensidades dos picos dos diversos ativadores presentes. O autor não fez o mesmo estudo para a apatita do minério crandalítico (nível superior do perfil sobre o carbonatito de Lueshe), o que teria sido muito importante para evidenciar modificações (ou sua ausência) que a apatita residual poderia sofrer durante o desenvolvimento do perfil.

Esta ferramenta foi aplicada por SANTOS (1998), associada à observação micromorfológica, demonstrando sua importância para caracterizar apatita sã e alterada e seu comportamento diferencial no processo industrial de concentração para o minério apatítico de Tapira (Minas Gerais, Brasil). Novos estudos estão em andamento com vistas à produção de um inventário das propriedades de CL das variedades de apatita de complexos carbonatíticos brasileiros.

Mesmo reconhecendo a importância do estudo do fenômeno da CL em apatita, que pode contribuir para o esclarecimento dos problemas de gênese e evolução dos materiais ígneos, MURRAY & ORESKES (1997) mencionaram que a eficácia desta ferramenta de reconhecimento e caracterização pode ser prejudicada, pois a orientação cristalográfica dos cristais e o envelhecimento da luminescência, em questão de minutos, podem causar variações nas cores, intensidades e espectros de CL.

2.2.3. Outros cátions

Entre os outros elementos que podem ocupar o sítio do Ca, Sr é um dos principais. Experimentos de síntese de apatita com Sr foram feitos por KLEMENT (1939) e CAROBBI (1950), ambos *apud* LARSEN *et al.* (1952). LARSEN *et al.* (1952) apresentaram uma apatita muito rica em Sr (11,6% em peso de SrO), proveniente de dique sienítico em Montana (EUA), mencionando o aumento de densidade (3,35%) devido a esta substituição do Ca pelo Sr. Estes autores compararam esta apatita rica em Sr com uma apatita de Kola (Rússia), anteriormente apresentada por VOLKOVA & MELENTEV (1939), também com 11,4% em SrO e densidade de 3,355.

HOGGARTH (1989), citando BRASSEUR *et al.* (1962), afirma que altos teores em Sr e baixos em

Mn são característicos para apatita de carbonatitos, indicando valores de até 50:1 para a relação Sr:Mn, comparada com valores menores de 0,2:1 para a mesma relação encontradas em apatita de rochas ígneas ácidas. Outros estudos de HOGGARTH (1989) apresentam valores ainda maiores para esta relação em apatita de carbonatitos, com os teores em Sr ultrapassando 1,5%. Em geral, segundo HOGGARTH (1989, citando RIMSKAYA-KORSAKOVA *et al.* 1979 e KAPUSTIN 1982), o teor em Sr em apatita aumenta das fases iniciais para as fases tardias de carbonatito.

SOMMERAUER & KATZ-LEHNERT (1985) encontraram teores de 0,3 a 0,8% SrO e de 0,6 a 0,9% SrO em hidroxiapatita, respectivamente das rochas carbonatíticas e silicáticas do complexo alcalino de Kaiserstuhl. LIU & COMODI (1993), estudando apatita de vários ambientes geológicos, encontraram teores em SrO mais altos para apatita hidrotermal (1,18% SrO) e mais baixos para apatita sedimentar (<0,2% SrO). DAWSON *et al.* (1996), estudando treze amostras de apatita provenientes de sete carbonatitos africanos, publicaram dados mostrando variações de 0,3 a 2,4% em SrO, 0 a 0,22% em Na₂O e de 0 a 0,06% para FeO e MnO.

Em carbonatitos brasileiros, os dados disponíveis mostram grande diversidade. LENHARO (1994) analisou, por FRX e Absorção Atômica, os teores de SrO em concentrados apatíticos de diversos maciços carbonatíticos brasileiros e encontrou os seguintes teores: Itapirapuã: 1,4 a 1,5%; Jacupiranga: 0,4 a 0,6%; Juquiá: 0,5 a 1,0%; Tapira: 0,8 a 1,1%; Araxá: 0,8 a 1,2%; Catalão I: 0,7 a 1,3% e Ipanema: 0,4% em peso em SrO. As análises por ME da apatita de Araxá, realizadas por TORRES (1997), apresentaram valores entre 0,6 e 1,3% para SrO em apatita de carbonatitos, 0,6 a 1,4% em apatita de magnetito, 1,7 a 5,5% para apatita zonada, 1,3 a 6,7% em apatita de apatitito e, para a fase supérgena, 0,7 a 1,5% em apatita acicular e 0,6 a 1,2% em apatita botrioidal. Teores de até 11% em peso de SrO foram encontrados por TOLEDO *et al.* (1998) em apatita de Catalão I, também analisadas por ME.

Tanto Mn³⁺ como Mn⁴⁺ podem substituir o cálcio, segundo VASILIEVA (1958 *apud* DEER *et al.* 1971). Aquele autor mencionou também a possibilidade de que o ânion MnO⁴⁻ entre no sítio do PO₄³⁻. Neste sentido, o Mn desempenharia o

mesmo papel do Al, que também poderia, segundo FISCHER & McCONNELL (1969), entrar nestas duas posições cristalográficas, conforme já foi mencionado. Estes mesmos autores sintetizaram apatita com mais de 20% em peso de Al_2O_3 , com a maior parte do Al substituindo Ca, mas também substituindo P. Também estudaram o efeito de tratamento térmico de morinita (fosfato raro de pegmatitos), que evolui para uma estrutura apatítica com expulsão dos voláteis e entrada de 32% de Al em porcentagem atômica substituindo os cátions e 25% substituindo P; este mineral assim preparado apresenta parâmetros de cela unitária $a = 9,38 \text{ \AA}$ e $c = 6,89 \text{ \AA}$. PIERUCCINI (1947, *apud* FISCHER & McCONNELL 1969) afirmou que no máximo 2% em peso de Al_2O_3 poderia ser admitido na estrutura da apatita.

O Ba também pode estar presente, mas em quantidades muito menores que o Sr, e nem sempre é apresentado nas análises de apatita. KAPUSTIN (1977 e 1982, *apud* HOGGARTH 1989), encontrou teores de 0,04 a 0,19% em BaO, respectivamente em apatita de carbonatito precoce e tardio. LARSEN *et al.* (1952) determinaram teores de 0,06% em BaO na mesma apatita muito rica em SrO. CAMPBELL & HENDERSON (1977), analisando apatita do depósito de ETR de Bayan Obo, China, chegaram a teores de 0,1 a 0,6% em BaO. TORRES (1996) encontrou teores de 0 a 0,3% em BaO em vários tipos de apatita do carbonatito de Araxá (Brasil) e um pouco mais (0,1 a 1,2%) nos tipos aciculares e botrioidais.

O Fe, como um elemento maior na crosta terrestre, é geralmente considerado nas análises de apatita, mas apenas FRANSOLET & SCHREYER (1981) mencionaram argumentos para considerá-lo elemento integrante da estrutura de apatita com propriedades ópticas incomuns, provenientes de um pegmatito granatífero australiano, com teores de até 2,2% em FeO. Esta situação foi interpretada pelos autores como devida às condições de alta temperatura e baixa fugacidade do oxigênio durante a sua formação. Para apatita de carbonatitos em geral, HOGGARTH (1989) indicou teores da ordem de 0,X% Fe.

A despeito da existência da piromorfita, análogo plúmbico da apatita, os teores em Pb neste mineral têm sido registrados em valores muito

baixos, geralmente menores que 10ppm (DEER *et al.* 1971). HOGGARTH (1989) apresenta análises de POZHARITSKAYA (1962), com valores de até 100ppm de Pb em carbonatoapatita de veios pós-carbonatíticos da Sibéria.

O Cu foi registrado na apatita de brecha carbonatítica de Kovdor (RIMSKAYA-KORSAKOVA 1965 *apud* HOGGARTH 1989) com teores médios de 0,44% CuO (30 a 8.000ppm Cu).

A substituição do cálcio por Cr tri e hexavalente foi mencionada por MINGUZZI (1941, *apud* FISCHER & McCONNELL 1969) em clorapatita sintética. A presença deste cátion também foi discutida por BANKS & JAUNARAJIS (também *apud* FISCHER & McCONNELL 1969), que consideraram a presença de Cr pentavalente.

U e Th são elementos geralmente muito empobrecidos na apatita. HOGGARTH (1989) apresenta alguns dados da literatura: PUCHELT & EMMERMANN (1976) registraram 23 e 15ppm de U e 18 e 22ppm em Th para dois espécimes apatíticos de Kaiserstuhl (Alemanha); BELL *et al.* (1987) encontraram teores de 1,79ppm em U e 14,1ppm em Th em apatita do carbonatito de Borden, Canadá; BULAKH (1984) encontrou 0,13% em ThO_2 em apatita do carbonatito de Kovdor (Rússia); GOLD *et al.* (1986) analisaram apatita do carbonatito de Oka (Rússia), que apresentou 1,6 a 101ppm em U. A presença de U pode ser prejudicial na apatita utilizada como matéria prima para fertilizantes ou produtos para a indústria alimentar animal.

A presença de traços de fissão na apatita, resultante do decaimento do U presente em sua estrutura permite a sua datação (GUNNELL 2000, KAMP & LIDDELL 2000, LINDLINE *et al.* 2000 e TRICART *et al.* 2001, entre outros).

2.2.4. Os estudos de síntese aplicados à substituição catiônica

Os estudos de síntese, considerando substituições catiônicas, referem-se principalmente aos elementos de importância petrológica (ETR) ou ambiental (Cd). WILLIAMS & DAVID (1976) e DE BOO (1990) estudaram a acumulação de Cd em solos, a partir de fertilizantes fosfáticos e sua assimilação por plantas.

A substituição do Ca por Cd foi estudada por NOUNAH *et al.* (1990 e 1992) e por JEANJEAN *et al.* (1994) em pesquisas envolvendo a síntese de hidroxiapatita; no primeiro, foi mostrado que existe uma solução sólida contínua entre o termo puramente cálcico e o termo puramente cádmico, sendo que os parâmetros cristalinos diminuem com o teor em Cd. Diminui também a estabilidade térmica da apatita com o aumento do teor em Cd.

Segundo SERVY *et al.* (1996), a apatita natural usada nos fertilizantes industriais pode conter dezenas a milhares de ppm em Cd, que não é eliminado nos processos industriais, sendo que a concentração final do produto pode exceder normas ambientais. Este estudo encontrou semelhanças entre hidroxiapatita sintética com pequenas quantidades de cádmio e apatita natural sedimentar, e concluiu que a localização do Cd é predominantemente diluída na estrutura do mineral. Em apatita de origem carbonatítica, os teores em Cd são menos importantes, não tendo sido apresentados na grande maioria dos trabalhos disponíveis na literatura.

2.2.5. A incorporação diferencial de substituintes do Ca nas posições Ca1 e Ca2

As substituições catiônicas ocorrem de forma ordenada na estrutura da apatita, com preferência pelo sítio Ca1 ou do Ca2, e o assunto tem sido estudado por vários autores. Muitos dos trabalhos são apoiados em estudos sobre apatita sintética e não podem ser extrapoladas para apatita natural, devido à complexidade das variáveis que interferem na preferência de entrada dos cátions nestas posições.

Conforme a síntese preparada por HOGGARTH (1989), KLEVTSOVA & BORISOV (1964) assinalaram que Na^+ e Ce^{3+} teriam preferência pelo sítio Ca1, enquanto Sr^{2+} pelo sítio Ca2, na estrutura apatítica da belovita, de fórmula ideal $(\text{Na}_2\text{Ce}_2)\text{Sr}_6(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. BORISOV & KLEVTSOVA (1964) sugeriram que, em baixas concentrações, todos estes três elementos entrariam preferencialmente na posição Ca2, e KHUDOLOZHKIN *et al.* (1972) relacionaram Sr e Ce à posição Ca2 e Na à posição Ca1, sem no entanto, apresentarem os argumentos para os dados obtidos, contraditórios entre si.

As pesquisas sobre esse aspecto da substituição catiônica têm sido voltadas principalmente para os ETR, mas não exclusivamente. MACKIE & YOUNG (1973), estudando experimentalmente a entrada de Nd em apatita, concluíram que este elemento entra em ambas as posições do Ca quando o dopante utilizado é NdF_3 , e apenas na posição Ca2 quando o dopante é Nd_2O_3 .

Considerando o conjunto dos ETR leves e pesados, os estudos recentes são em geral concordantes. HUGHES *et al.* (1991b) estudaram o ordenamento estrutural de ETR em apatita natural, mostrando que as ligações Ca1-O e Ca2-O apresentaram variações irregulares com o conteúdo em ETR e os dados de refinamento das ocupações dos sítios Ca1 e Ca2 indicaram uma preferência dos ETR leves e Sr pela posição Ca2. FLEET & PAN (1994 e 1995a) mostraram que a preferência pela posição Ca2 decresce desde La até Lu, em fluorapatita sintética, discordando, pois, de Klevtsova & Borisov para o Ce. Mais tarde, os mesmos autores (FLEET & PAN 1997a, 1997b) ampliaram o estudo experimental para fluorapatita bissubstituída, aproximando-se, portanto, da apatita natural, e concluíram que a razão entre a ocupação do sítio Ca1 e do sítio Ca2 apresenta valores menores do que para a fluorapatita monossubstituída e, ainda, que as discrepâncias no fracionamento intracristalino entre apatita de múltipla substituição e apatita de monossubstituição decresce com o decréscimo na concentração em ETR. Os mesmos autores consideraram que estas observações não poderiam ser aplicadas para apatita natural em virtude da sua complexidade química e das diferenças nas temperaturas de formação em relação às condições dos experimentos.

RAKOVAN & REEDER (1996) ressaltaram que a preferência dos ETR leves pelo sítio Ca2, de menor dimensão, indicada pelos estudos anteriores sobre a partição dos ETR entre os dois sítios catiônicos da apatita, seria explicada pelo controle estrutural da superfície dos cristais durante seu crescimento, passo a passo. Assim, a projeção de cada sítio Ca1 e Ca2 na superfície em vias de crescimento do cristal é que determinaria a incorporação diferencial dos substituintes do cálcio.

Segundo FLEET *et al.* (2000a), as análises sistemáticas das ocupações dos sítios cristaloquímicos e das mudanças estruturais na fluorapatita, hidroxiapatita e clorapatita com ETR mostram que os fatores cristaloquímicos que determinam as preferências de sítio Ca1 ou Ca2 e a entrada dos ETR na estrutura da apatita são complexos e incluem os mecanismos de substituição, a acomodação espacial (que depende das dimensões dos sítios e do ambiente estereoquímico – ou seja, depende da interação de todas as substituições) e ainda, especificamente para o Nd, parece depender de particularidades na configuração eletrônica. Considerando os diferentes membros finais quanto ao ânion monovalente do canal, os mesmos autores mostraram que La, Sm e Dy têm incorporação favorecida na posição Ca1 para a clorapatita, e não Ca2 como é o caso para fluorapatita e hidroxiapatita. Esta preferência não usual no caso da clorapatita é atribuída ao maior acréscimo de tamanho e distorção do poliedro Ca_2O_6X quando Cl substitui F ou OH. O comportamento para Nd difere: a fraca preferência do Nd pela posição Ca2, ainda para a cloroapatita, é atribuída à sua configuração eletrônica, o que é revelado por um anômalo decréscimo no comprimento da ligação Ca2O e do volume do poliedro Ca_2O_6X na Nd-clorapatita, Nd-fluorapatita e Nd-hidroxiapatita (tabela 5).

FLEET *et al.* (2000b) mostraram que a ocupação aniônica no canal resulta num progressivo acréscimo no parâmetro *a* e no volume da cela unitária na seqüência fluorapatita > hidroxiapatita > clorapatita. O volume do poliedro que envolve a posição Ca2 aumenta quase linearmente de cerca de 8% da FAp para ClAp, mas o poliedro que envolve Ca1 aumenta apenas 0,7%, e a variação com a composição é complexa. Estas modificações nas dimensões estariam relacionadas à incorporação diferencial dos ETR, distinguindo fluorapatita e hidroxiapatita, de um lado, de clorapatita, de outro, como mostra a tabela 5.

Para Mn e Sr, importantes substituintes do cálcio em amostras naturais de apatita, HUGHES *et al.* (1991a) investigaram também a preferência de posição, refinando a estrutura utilizando o método de Rietveld. Seus resultados indicaram que os íons Mn^{2+} , menores que Ca^{2+} , preferem a posição maior Ca1, embora não completamente. Já o Sr^{2+} , embora

	FAp	OHAp	ClAp
La	Ca2	Ca2	Ca1
Sm	Ca2	Ca2	Ca1
Dy	Ca2	Ca2	Ca1
Nd			Ca2 (*)

(*): exceção atribuída à configuração eletrônica; o efeito de campo mudaria a dimensão do poliedro: ao invés de aumentar o volume, diminui, nos 3 membros finais (fluorapatita, hidroxiapatita e clorapatita)

TABELA 5 – Localização preferencial dos ETR em fluorapatita, hidroxiapatita e clorapatita sintética segundo FLEET *et al.* (2000b)

bem maior que Ca^{2+} , foi encontrado quase que exclusivamente na posição menor Ca2, em acordo com trabalho anteriores (KLEVTSOVA & BORISOV 1964, BORISOV & KLEVTSOVA 1964 e KHUDOLOZHKIN *et al.* 1972 *apud* HOGGARTH 1989); as preferências mencionadas estão mais relacionadas à adaptação dos íons ao ambiente estereoquímico.

Mais recentemente, RAKOVAN & HUGHES (2000) refinaram a estrutura de fluorapatita estroncífera, chegando também à conclusão de que o Sr ocupa preferencialmente a posição Ca2.

NOUNAH *et al.* (1992) mostraram que, em hidróxi e fluorapatita sintéticas, o Cd não está aleatoriamente localizado nas posições Ca1 e Ca2, mas tem leve preferência pela posição Ca1 na fluorapatita e pela posição Ca2 na hidroxiapatita. SERY *et al.* (1996) pesquisaram a situação do cádmio em apatita natural de origem sedimentar da África Ocidental, por EXAFS, concluindo que este cátion entra em ambos os sítios Ca1 e Ca2, com uma leve preferência para o sítio Ca2, concordando, pois, com NOUNAH *et al.* (1992).

2.3. Efeito das substituições na apatita

Uma questão importante discutida na literatura é o efeito das substituições iônicas na estabilidade (solubilidade) e na estrutura (modificação nos parâmetros de cela unitária e, portanto, na densidade da apatita), além de modificações nas propriedades ópticas, já mencionadas anteriormente.

Segundo ALTSCHULER (1973), a fluorapatita é marcadamente menos solúvel que a hidroxiapatita e que a carbonato-fluorapatita. Não

obstante, não há exemplos de precipitação de fluorapatita em detrimento da carbonato-fluorapatita em ambiente marinho.

Vários outros autores mencionam o aumento da solubilidade da apatita com o aumento da substituição de PO_4^{3-} por CO_3^{2-} , que teria um efeito desestabilizador da estrutura (CHIEN & BLACK 1976, VIEILLARD 1978, JAHNKE 1984). Anteriormente, LEGEROS *et al.* (1968) já haviam demonstrado o efeito da presença de CO_3^{2-} na cristalinidade e na morfologia dos cristalitos, indicando que a menor dimensão dos cristalitos de apatita carbonatada acarreta o aumento da superfície específica e aumenta a velocidade de dissolução. Concluiu que a presença de CO_3^{2-} perturba a cristalização. LEHR *et al.* (1968) observou as mesmas mudanças em carbonato-fluorapatita natural: enfraquecendo a sua estrutura, a entrada de carbonato tornaria a apatita mais solúvel. Esta propriedade, segundo NATHAN (1984), é prejudicial para a apatita de tecidos biológicos, mas pode ser considerada vantajosa para a apatita mineral utilizada na fabricação de fertilizantes.

Por outro lado, JAHNKE (1984), em experimentos de síntese de apatita, observou que não há perda de cristalinidade com o aumento da substituição por CO_3^{2-} . GRON *et al.* (1963, *apud* JAHNKE 1984), não observaram mudanças na solubilidade de hidroxiapatita com a substituição por CO_3^{2-} . Ainda segundo JAHNKE (1984), é normalmente difícil interpretar quantitativamente os dados de solubilidade da apatita porque a estequiometria inicial do sólido freqüentemente não é precisamente conhecida e, ainda, pela possibilidade de ocorrência de fases múltiplas.

LEGEROS & LEGEROS (1984), trabalhando com tecido ósseo humano, registraram que a incorporação do CO_3^{2-} na estrutura da apatita afeta suas propriedades, causando redução do tamanho dos cristais, evolução na sua forma, passando de agulhas e bastonetes para cristais axiais, causando também estiramento interno e instabilidade química, aumentando a solubilidade e diminuindo a estabilidade termal. Ao contrário, a assimilação de F⁻, nesta apatita de tecidos ósseos, aumenta o grau de cristalinidade e diminui o grau de tensão interna devido ao aumento da estabilidade da estrutura, diminuindo a solubilidade e aumentando a estabilidade termal, ocorrendo contração do eixo *a*

sem modificação no eixo *c*. Além disso, notaram que a substituição do Ca^{2+} por Sr^{2+} provoca uma expansão em ambos os eixos *a* e *c*, e que este efeito pode ser distorcido pela substituição simultânea de F⁻ por OH⁻. O aumento no conteúdo em Sr^{2+} também pode estar relacionado a uma baixa solubilidade.

A substituição por Sr, descrita por LARSEN *et al.* (1952) nos EUA e por VOLKOVA & MELENTEV (1939, *apud* LARSEN *et al.* 1952), na península de Kola, Rússia, foi apontada como responsável pelo aumento na densidade desta apatita, atingindo valores de 3,55, para ambas as localidades, conforme já mencionado anteriormente. Mais tarde, foi caracterizada a espécie estrôncio-apatita (EFIMOV *et al.* 1962).

A complexidade das substituições, que podem ocorrer simultaneamente na apatita (diferentes cátions, tanto na posição Ca1 como na posição Ca2, e diferentes ânions, no sítio monovalente e no sítio do PO_4^{3-}), provoca efeitos aditivos ou contrários em suas estruturas e, conseqüentemente, em suas propriedades físico-químicas e nas dimensões da cela unitária, sendo geralmente muito difícil a correlação entre os parâmetros e as substituições realmente presentes numa dada apatita. Não obstante, parâmetros de cela unitária calculados relacionando os substituintes na apatita são utilizados freqüentemente na literatura para definir carbonato-fluorapatita altamente substituída e as variações nos graus de substituições (principalmente Ca^{2+} por Na^+ e Sr^{2+} e PO_4^{3-} por CO_3^{2-} e SO_4^{2-}). Esses dados são utilizados para interpretações paleoambientais (variações ou não da composição da água oceânica) e de evolução do material considerado, em termos de soterramento maior ou menor e ocorrência de alterações posteriores, intempéricas, diagenéticas ou metamórficas (GULBRANDSEN 1970, MCARTHUR 1978, 1980, 1985, BENMORE *et al.* 1983, LUCAS & FLICOTEAUX 1984).

KREIDLER (1967 *apud* McCLELLAN 1980) apresentou uma avaliação geral dos efeitos das substituições nos parâmetros cristalinos da apatita. Segundo este autor, substituições de cátions nas posições A têm maior efeito sobre os parâmetros, que, neste caso, variam proporcionalmente; substituições nas posições do ânion fosfato têm menos efeito que as da posição catiônica, porém resultam em variações do parâmetro *a* duas vezes

maiores que do parâmetro c ; as substituições na posição do ânion monovalente têm o menor efeito sobre os valores dos parâmetros.

McCONNELL (1974) indicou (para fluorapatita, hidroxiapatita e clorapatita) valores de a e de c sempre maiores quanto maiores os cátions substituintes do Ca^{2+} (Cd^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} e Ba^{2+}), concordando com KREIDLER (1967, *apud* McCLELLAN 1980).

Com relação ao efeito na estrutura da constituição aniônica nos canais, FLEET *et al.* (2000b) mostraram, para material sintético, que a substituição aniônica do canal resulta num progressivo acréscimo no parâmetro a e no volume da cela unitária na seqüência $\text{Fap} > \text{OHAp} > \text{ClAp}$.

O efeito das substituições catiônicas na variação dos parâmetros de cela da apatita tem sido bem menos estudado que o efeito das substituições aniônicas. LENHARO (1994), a partir da idéia de que a substituição do Ca^{2+} por cátions maiores provoca aumento simultâneo dos parâmetros a e c , como na estrôncio-fluorapatita (9,72 Å e 7,28 Å), em integração com os efeitos das substituições aniônicas e utilizando várias técnicas, demonstrou a presença de Sr em apatita de vários maciços carbonatíticos brasileiros (tabela 6).

A variação dos parâmetros cristalográficos como indicador da quantidade de CO_3^{2-} na estrutura deste mineral tem sido apresentada por muitos autores. McCLELLAN & LEHR (1969), estudando apatita principalmente sedimentar mas também ígnea e metamórfica, mostraram que a substituição do ânion fosfato pelo ânion carbonato provoca uma diminuição do parâmetro a , de 9,37 Å para 9,32 Å, considerando relações molares CO_3/PO_4 de 0 a 0,3, respectivamente.

VIGNOLES & BONEL (1978) sintetizaram fluorapatita carbonatada, bem cristalizada, cujas medidas de parâmetro a diminuem progressivamente com o teor em CO_3^{2-} , determinado por dosagem química e por termogravimetria.

LENHARO (1994), sintetizando as informações da bibliografia, concluiu que, a partir da fluorapatita com parâmetros cristalográficos de 9,37 Å e 6,88 Å para a e c respectivamente, a substituição do Ca por um cátion maior (Sr, Ba, Ce, La) provoca o aumento simultâneo dos parâmetros

a e c , como na estrôncio-fluorapatita (9,72 Å e 7,28 Å). A substituição do ânion monovalente por outro maior, como OH⁻, resulta na expansão do eixo a e contração do eixo c , como na hidroxiapatita (9,43 Å e 6,88 Å). A substituição do fosfato por carbonato causa uma diminuição do parâmetro a e um aumento no parâmetro c , como na carbonatoapatita tipo B (9,36 Å e 6,89 Å).

Segundo LEGEROS (1965), a substituição de PO_4^{3-} por CO_3^{2-} causa a contração em a e expansão em c , com o que concordam muitos outros autores. A autora explica esta variação do parâmetro a pela introdução do CO_3^{2-} , que apresenta uma estrutura planar, com baixa distância interatômica entre os oxigênios na molécula (2,11 Å), quando comparada ao grupamento PO_4^{3-} , que tem estrutura tetraédrica e distância interatômica entre os oxigênios de 2,54 Å. LEGEROS & LEGEROS (1984) confirmaram estes efeitos da introdução de CO_3^{2-} na apatita (contração de a e expansão de c) e ainda expansão de a e de c pela introdução de Sr.

Segundo LIU & COMODI (1993), o aumento de OH⁻ no sítio do ânion monovalente, em substituição ao F⁻, causa aumento de ambos os parâmetros, mantendo quase constante a razão c/a , discordando parcialmente, neste ponto, de LENHARO (1994). CO_3^{2-} e Cl⁻ controlam fortemente a razão entre os parâmetros, tendo influências opostas; em apatita predominantemente fluorada, especialmente sedimentar, o parâmetro a é diminuído pela substituição do PO_4^{3-} pelo CO_3^{2-} , enquanto c permanece independente do conteúdo em carbonato. Já pequenas quantidades de Cl⁻ nos canais aumentam o valor de a e diminuem o valor de c , resultando em grandes mudanças na razão c/a .

A tabela 6 mostra um conjunto de parâmetros de cela unitária de apatita principalmente relacionada a maciços carbonatíticos, calculados por vários autores.

As modificações decorrentes da substituição do PO_4^{3-} pelo CO_3^{2-} permitem que suas propriedades sejam utilizadas para a avaliação desta substituição, através de espectros de absorção no infra-vermelho (IV), espectros Raman, difração de raios X (DRX) e ainda estudos ópticos.

Os espectros de IV de apatita mostram, em geral, as bandas características de hidroxila, água, fosfato e carbonato. As bandas de carbonato

Tipo de apatita, referência	<i>a</i>	<i>c</i>	% CO ₂
Fluorapatita JCPDS 15-876	9,3684	6,8841	
Carbonato-fluorapatita (LEGEROS <i>et al.</i> 1968) JCPDS 19-272	9,309	6,927	
Hidroxiapatita JCPDS 9-432	9,418	6,884	
Clorapatita JCPDS 33-271	9,641	6,771	
Cloro hidroxiapatita (*) JCPDS 25-166	9,490	6,851	
Estrôncio-apatita JCPDS 33-1348	9,766	7,276	
Fluorapatita (WINCHELL 1951, <i>apud</i> LARSEN <i>et al.</i> 1952)	9,38	6,89	
Estrôncio-Fluorapatita (LARSEN <i>et al.</i> 1952)	9,41	6,91	
Hidroxiapatita (KLEMENT, 1939, <i>apud</i> LARSEN <i>et al.</i> 1952) sintética	9,42	6,94	
Estrôncio-hidroxiapatita (KLEMENT 1939, <i>apud</i> LARSEN <i>et al.</i> 1952) sintética	9,76	7,21	
Fluorapatita de Durango (YOUNG <i>et al.</i> 1969)	9,391	6,878	
Hidroxiapatita (POSNER <i>et al.</i> 1958 e SKINNER & BURNHAM 1966) sintética	9,432		
Flúor carbonato-hidroxiapatita (*) (JCPDS 21-145)	9,419	6,886	
Carbonato-hidroxiapatita (MCCONNELL 1938)	9,41	6,89	
Fluorapatita primária - Mabounié (BOULINGUI 1997)	9,38	6,88	
	9,388	6,883	
Fluorapatita secundária - Mabounié (BOULINGUI 1997)	9,341	6,886	3,47 *
	9,353	6,894	2,17*
	9,341	6,888	3,47*
Carbonato-fluorapatita JCPDS 31-267	9,346	6,887	
Apatita carbonatada tipo B (LENHARO 1994)	9,36	6,89	
Fluorapatita (MCCLELLAN & LEHR 1969) Suécia	9,377	6,886	0,11**
Carbonato-fluorapatita (MCCLELLAN & LEHR 1969) EUA, Carolina do Norte	9,322	6,900	5,91**
Variedades de Fluorapatita no Brasil (LENHARO 1994)			
Apatita primária Jacupiranga, SP (média n=7)	9,3998	6,8868	
Apatita primária Ipanema, SP Ap I (média n=10)	9,3924	6,8886	
Apatita secundária Ipanema, SP Ap II (média n=5)	9,3633	6,8728	
Apatita primária Tapira, MG Ap I (média n=8)	9,4059	6,8916	
Apatita secundária Tapira, MG Ap II (média n=6)	9,3707	6,8732	
Apatita primária Araxá, MG Ap I (média n=8)	9,3998	6,8902	
Apatita secundária Araxá, MG Ap II (média n=5)	9,3620	6,8715	
Apatita primária Catalão I, GO (média n=13)	9,3939	6,8920	
Apatita secundária Catalão I, GO (média n=5)	9,3558	6,8798	
Apatita primária B.do Itapirapuã, SP (média n=2)	9,3716	6,8956	
Apatita primária Juquiá, SP (média n=4)	9,3927	6,8911	
Apatita primária Juquiá, SP (média n=3)	9,3838	6,8876	
Apatita secundária Juquiá, SP	9,3701	6,8861	
Apatita secundária Juquiá, SP (média n=4)	9,3627	6,8967	
Apatita secundária Juquiá, SP (média n=4)	9,3528	6,8930	
Apatita secundária Juquiá, SP (média n=2)	9,3394	6,8835	

(*) nomenclatura dada pelos autores, não oficialmente válida

*: % CO₂ calculada a partir do parâmetro *a* segundo a equação de Gulbrandsen (1970)

** : % CO₂ determinada por análises químicas via úmida

TABELA 6 - Parâmetros de cela unitária determinados por vários autores para apatita de vários maciços carbonatíticos e alguns compostos sintéticos de mesma estrutura.

encontram-se a 1415 e 1460 cm^{-1} , quando a substituição é do tipo B. A apatita de origem biológica contém também uma banda fraca a 1560 cm^{-1} , usualmente atribuída à substituição pelo carbonato do tipo A (nos canais).

Os espectros de absorção IV também têm sido utilizados para medidas de teores de CO_3^{2-} em apatita, notadamente em carbonato-fluorapatita. Dois métodos principais têm sido utilizados para os cálculos quantitativos. LEHR *et al.* (1968) propuseram o cálculo de um índice CO_2 para estimar aqueles teores, índice este que seria baseado nas intensidades relativas das absorções C - O e P - O. A absorção C - O é determinada como a média do duplete ν_3 [0,5 (D1 + D2)] medidos perpendicularmente da base do *background* a 1800 cm^{-1} , até a porção extrema do pico ou banda. A absorção P - O é medida como a intensidade da banda de vibração ν_4 entre 605 - 600 cm^{-1} , sendo o índice expresso da seguinte forma:

$$\text{índice de } \text{CO}_2 = 0,5 (D1 + D2) / D3$$

(LEHR *et al.* 1968)

Segundo NATHAN (1984) este seria, teoricamente, um método melhor para estimativas da quantidade de CO_2 do que as medidas dos parâmetros de cela unitária feitas a partir da DRX, mas, na prática, vários outros ânions podem interferir e estas avaliações seriam, portanto, apenas grosseiras. SCHEIB *et al.* (1984) usaram espectros de absorção IV tratados com transformada de Fourier e mostraram que, através do *stripping* dos espectros interferentes, pode ser determinado um índice de CO_2 praticamente livre de interferências. A absorção C - O é medida integrando a área de 1.550 a 1.375 cm^{-1} e a absorção P - O é medida integrando a área de 690 a 535 cm^{-1} . A equação calculada por estes autores, a partir de 65 análises em diferentes fosforitos, foi:

$$\text{índice de } \text{CO}_2 = 0,0342 + 0,226\% \text{CO}_2$$

(SCHEIB *et al.* 1984)

O outro método, proposto por SANTOS & CLAYTON (1995), é, segundo esses autores, adequado para apatita mineral de alta temperatura, com substituição do tipo B de até 1% em peso de CO_2 . Este método relaciona as áreas sob os picos da banda entre 1470 e 1420 cm^{-1} do carbonato (C) e da banda entre 700 e 1420 cm^{-1} do fosfato (P). Os

autores construíram um gráfico relacionando % CO_2 e razão C/P e utilizaram o método na análise de três gerações de apatita do carbonatito de Jacupiranga, com diferentes teores em CO_3^{2-} , relacionados às suas gênese.

A espectrometria Raman tem sido muito utilizada no estudo de materiais biológicos, e seu uso em minerais não está tão desenvolvido. No entanto, pode-se aproveitar a experiência obtida nos materiais biológicos para a avaliação do teor em CO_2 da apatita mineral. NELSON & WILLIAMSON (1982) apresentaram uma correlação entre o teor em CO_2 de apatita e a largura a meia altura do pico 965 cm^{-1} do íon fosfato, já que a redução no grau de cristalinidade dos materiais afeta a morfologia deste pico, alargando-o. Contudo, nem todos os autores concordam com este método, argumentando que, apesar do teor em CO_2 diminuir a cristalinidade da apatita, esta diminuição deve estar também relacionada a outros fatores, como a velocidade de cristalização.

LEROY (1997) propôs um outro método de cálculo, que utiliza as bandas do CO_3^{2-} e do PO_4^{3-} , relacionando suas intensidades e os desvios das bandas do fosfato com a entrada do CO_3^{2-} . Este método de cálculo foi utilizado com bons resultados em apatita de maciços brasileiros (TOLEDO *et al.* 1998, FERRARI 2000).

A DRX tem sido utilizada tanto na avaliação dos parâmetros de cela unitária e sua relação com o grau de substituições, como para estabelecer as equações que relacionam o teor em carbonato com o desvio de certos picos. A substituição de PO_4^{3-} por CO_3^{2-} encurta o parâmetro *a*; no entanto, as várias outras substituições que normalmente ocorrem em apatita natural constituem novos fatores de modificações nos parâmetros, que podem agir em sentido inverso, tornando a questão da definição do efeito de cada uma das substituições bastante delicada. Mesmo assim, encontra-se na literatura algumas propostas de relação entre o parâmetro *a* e o teor em carbonato, como em McCLELLAN & LEHR (1969).

GULBRANDSEN (1970), baseado no fato de que a incorporação do ânion carbonato causa mudanças principalmente no parâmetro *a*, também propôs uma equação para o cálculo deste teor em apatita sedimentar tipo carbonato-fluorapatita,

relacionando a posição relativa entre os picos 410 e 004 e, com menor precisão, entre os picos 002 e 300, sem necessidade de uso de padrão interno. Usando 74 amostras de McCLELLAN & LEHR (1969), encontrou a seguinte equação empírica:

$$y = 23,6341 - 14,7369x$$

onde y = % peso em CO_2 e

$$x = \Delta 2\theta(004) - (410) \text{ ou } \Delta 2\theta(002) - (300)$$

SCHUFFERT *et al.* (1990) retomaram a equação de GULBRANDSEN (1970), aperfeiçoando-a:

$$y = 10,643x^2 - 52,512x + 56,986$$

onde y = % peso CO_3^{2-} e

$$x = \Delta 2\theta(004) - (410) \text{ para } \text{CuK}\alpha$$

O índice de refração também foi utilizado para esta determinação. McCLELLAN (1980) apresentou um modelo para calcular a composição da carbonato-fluorapatita usando o parâmetro a , e outro usando o índice de refração, respectivamente:

$$\text{CO}_3/\text{PO}_4 \cdot Z/6-Z = 9,369 - a/0,185$$

$$\text{CO}_3/\text{PO}_4 \cdot Z/6-Z = 1,633 - i/0,126$$

onde $Z = 0$ para fluorapatita e $Z/6 - Z = 0,3$ para carbonato-fluorapatita (i = índice de refração) e relacionando, assim, o parâmetro a com o índice de refração.

3. OS ISÓTOPOS DE C E O EM APATITA

A geoquímica dos isótopos estáveis tem sido utilizada por vários investigadores para caracterizar a gênese e a evolução da apatita.

SHEMESH *et al.* (1983) sugeriram que o oxigênio dos grupos PO_4^{3-} preservaria a composição isotópica original, enquanto o oxigênio dos grupos CO_3^{2-} poderia ser reequilibrado com as condições pós-deposicionais com maior facilidade. Posteriormente, SHEMESH *et al.* (1988) e KASTNER *et al.* (1990) concluíram que o reequilíbrio isotópico do O pode ocorrer nas duas posições. Estudando o índice de cristalinidade de apatita de fosforitos, SHEMESH (1990) concluiu que apenas amostras com baixa cristalinidade poderiam ser consideradas material com características isotópicas primitivas para futuros estudos paleoambientais, uma vez que a

recristalização pós-deposicional, melhorando a cristalinidade, traria reequilíbrio isotópico. Como a preservação das características das amostras é fundamental para as interpretações dos dados isotópicos obtidos, compreende-se a dificuldade em estabelecer as conclusões correspondentes.

SHEMESH *et al.* (1988) consideraram que a tendência, para apatita de origem sedimentar marinha, de diminuição geral nos valores de $\delta^{18}\text{O}_c$ e $\delta^{18}\text{O}_p$ com a idade representa o decréscimo da temperatura oceânica desde o Cretáceo e ainda trocas isotópicas pós-deposicionais. A mesma tendência é observada para os calcários marinhos, desde o pré-Cambriano.

Diversos autores apontaram a grande influência do potencial de oxiredução e do conteúdo orgânico no ambiente epigenético ou diagenético dos fosforitos nos valores de $\delta^{13}\text{C}_c$ da apatita, como McARTHUR *et al.* (1980), KOLODNY (1980), BENMORE *et al.* (1983).

A modificação da composição isotópica com o intemperismo foi estudada para apatita de origem marinha e biológica por McARTHUR (1980), McARTHUR *et al.* (1980) e SHEMESH *et al.* (1983).

GIRARD *et al.* (1993) estudaram a composição isotópica de C e O do grupo carbonato em apatita primária associada ao carbonatito Juquiá (São Paulo, Brasil), fosforito e fosforito metamorfozado (Senegal), e apatita supérgena associada aos perfis lateríticos sobre as rochas originais. Seus dados indicaram que, independentemente da rocha original, a apatita supérgena laterítica apresenta um intervalo restrito de valores de $\delta^{18}\text{O}_c$ (22 a 27‰ SMOW) e de $\delta^{13}\text{C}_c$ (-15 a -10‰ PDB). Os valores de $\delta^{13}\text{C}_c$ foram sistematicamente inferiores aos apresentados pela apatita primária, enquanto os valores de $\delta^{18}\text{O}_c$ podem ser menores, iguais ou maiores que os da apatita primária. Os autores mencionaram a importância que estes estudos podem ter nas interpretações paleoambientais.

WALTER *et al.* (1995), em estudo isotópico (Sr, Nd, O e C) sobre minerais do carbonatito de Juquiá (São Paulo, Brasil), inclusive apatita, caracterizaram três estágios de mineralização; as razões $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ e $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ indicaram origem magmática para os dois primeiros, enquanto que a evolução das razões $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

indicaram possível participação de fluidos exógenos durante os processos pós-magmáticos.

As variações em $\delta^{18}\text{O}$ do radical PO_4^{3-} em material orgânico (dentes de mamíferos e outros materiais) têm sido utilizadas para a investigação das variações climáticas (FRICKE *et al.* 1998), tendo a vantagem de sofrer menor alteração isotópica nos ambientes diagenéticos que a razão $\delta^{18}\text{O}$ referente ao radical CO_3^{2-} dos mesmos materiais (KOLODNY *et al.* 1983, SHEMESH *et al.* 1988, FRICKE *et al.* 1998).

4 EVOLUÇÃO DA COMPOSIÇÃO DA APATITA NA SUPERFÍCIE

A apatita, embora sendo freqüentemente um mineral apenas acessório, representa, a partir de sua alteração em superfície, a grande fonte de fósforo para os processos biológicos, pedogenéticos e sedimentares. O estudo dos seus mecanismos de alteração é fundamental para a compreensão do ciclo geoquímico daquele elemento. Muitos estudos já foram efetuados, principalmente sobre a alteração de materiais apatíticos constituintes de fosforitos de origem marinha, e, em menor quantidade, sobre a alteração de apatita em carbonatitos, guano e, ainda menos, em outros tipos de rochas (metamórficas e ígneas pobres em apatita).

A alteração da apatita pode ser considerada sob dois aspectos principais: a modificação de sua composição antes da dissolução, e o destino do P e demais elementos constituintes da estrutura original após a dissolução total, com eventual neoformação de outros fosfatos. A evolução supérgena dos fosfatos primários, com lixiviação ou fixação do fósforo e a subsequente neoformação de estruturas supérgenas depende das condições locais, que incluem os aspectos climáticos e topográficos, além das características texturais, estruturais, mineralógicas e geoquímicas da rocha original, que determinam as condições físico-químicas dos meios e, conseqüentemente, o comportamento dinâmico do fósforo.

4.1 Alteração da apatita primária

Normalmente, a apatita dos mantos de alteração sobre os complexos carbonatíticos é apontada como idêntica à apatita inicial, ou seja,

não são apresentadas modificações químicas tipo dissolução incongruente ou troca de íons (ALTSCHULER 1973, citando os estudos de DAVIES 1947, GARSON 1966, DEANS 1966 e MELCHER 1966); esta constatação está obviamente limitada pela escala de observação e técnicas analíticas utilizadas, sendo compreensível que outros estudos posteriores a contrariem. Neste sentido, convém lembrar que a apatita pode sofrer difusão iônica mesmo no estado sólido (MONTEL 1968).

GUSEV *et al.* (1976) observaram que apatita primária tratada com ácido cítrico apresenta remoção ordenada de F, Ca e P. ALTSCHULER (1973) também observou a ocorrência de dissolução incongruente com maior liberação de Ca que de P em experimentos de ataque em apatita a 25 e 70°C, diminuindo a relação $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$. Este mesmo autor mostrou a reação de carbonato-fluorapatita com argilominerais, produzindo fosfatos aluminosos com Ca, Na e K e fosfatos de Al ou de Fe, dependendo da composição da rocha original e do grau de intemperismo. Análises químicas semiquantitativas pontuais, apresentadas por FLORÊNCIO & TOLEDO (1997), mostram a ocorrência de Al nas bordas de apatita em alteração em perfil laterítico sobre as rochas glimmeríticas e carbonatíticas de Ipanema (Brasil). TOLEDO *et al.* (1998) verificaram a remoção de substituintes catiônicos e aniônicos na apatita ígnea de Catalão I (Brasil), decorrentes do intemperismo. Pesquisas no ramo da odontologia mostram a possibilidade de migrações de elementos em hidroxiapatita de dentes humanos (COURET 1998).

McARTHUR (1978 e 1985), estudando carbonato-fluorapatita sedimentar em diversas situações de exposição após a deposição, concluiu que o intemperismo reduz as concentrações em Na^+ , Sr^{2+} , SO_4^{2-} e CO_3^{2-} . O mesmo autor sugere que é provável que pequenas quantidades de substituintes confirmam maior estabilidade à carbonato-fluorapatita. Além de um certo ponto, não indicado pelo autor, parece que o intemperismo não remove mais os substituintes, até que a estrutura seja destruída. Ressaltou ainda que o Sr, tendo a mesma carga do Ca, parece ter maior liberdade de entrada e saída da estrutura, não dependendo de substituições acopladas, sendo, por isso, mais afetado pelo intemperismo. Durante o metamorfismo também pode haver mudanças composicionais,

sendo que McARTHUR (1985) foi um dos poucos autores a estudar estas modificações, citando diminuição das razões $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ e $\text{CO}_2/\text{P}_2\text{O}_5$. Estas mudanças de composição da carbonato-fluorapatita em direção à fluorapatita também ocorrem, segundo este autor, no intemperismo e na diagênese. Observou ainda que há, normalmente, diminuição em Sr^{2+} , Na^+ e SO_4^{2-} , mas que a razão $\text{F}/\text{P}_2\text{O}_5$ permanece indistinguível em relação à apatita inicial e verificou, ainda, que, durante o intemperismo, Na^+ e SO_4^{2-} são igualmente móveis e que Sr^{2+} é mais móvel que Na^+ e SO_4^{2-} . LUCAS & FLICOTEAUX (1984) também mostraram que, durante o intemperismo, a carbonato-fluorapatita sofre descarbonatação e modifica sua composição para fluorapatita.

A modificação da composição da carbonato-fluorapatita por alteração intempérica foi ainda observada por vários autores, embora sem o esclarecimento se se trata de remoção de constituintes da estrutura ou de recristalização local ou dissolução seguida de transporte e recristalização (BLISKOVSKY *et al.* 1967, COOK 1972, McARTHUR 1978, 1980, LUCAS *et al.* 1979, McCLELLAN 1980, LUCAS & FLICOTEAUX (1984).

De maneira geral, a literatura mostra que o teor em CO_3^{2-} pode diminuir (o que é observado geralmente na alteração de fosforitos marinhos, ou seja, depósitos de apatita rica em CO_3^{2-}) ou, conforme ZANIN (1989), umentar em apatita geralmente proveniente de rochas ígneas (o que tem sido observado nas alterações de apatita inicialmente pobre neste ânion).

LUCAS & FLICOTEAUX (1984) notaram que condições ácidas e ausência de carbonatos promovem a desestabilização da apatita, freqüentemente levando à formação de fosfatos de Al e de fosfatos de Fe (por adsorção de P em argilominerais ou por lenta dissolução da estrutura do argilomineral acompanhada pela precipitação dos fosfatos secundários).

5 APLICAÇÕES AOS CASOS BRASILEIROS

No Brasil, mais de 90% do minério fosfático lavrado provém de jazidas associadas a complexos ígneos carbonatíticos, sendo que apenas uma mina

em operação (Jacupiranga, em Cajati, São Paulo) aproveita a rocha sã; nos demais casos, o minério é residual laterítico. A *origem ígnea* (com a presença de muitas gerações de apatita, com distintas composições) e a *influência da laterização* (com a formação de fosfatos apatíticos e não apatíticos supérgenos e modificações profundas na morfologia dos grãos e nas texturas) são duas grandes diferenças com relação aos minérios fosfáticos normalmente explotados no mundo. Em função de características peculiares, a apatita dos complexos brasileiros apresenta freqüentemente problemas de recuperação e concentração durante os processos de beneficiamento. Tais processos, desenvolvidos para materiais dentro de uma faixa de composição e características de densidade e comportamento na flotação, podem nem sempre ser adequados a materiais heterogêneos. Por outro lado, esta apatita apresenta vantagens com relação à proveniente de depósitos sedimentares, no que diz respeito à presença de eventuais elementos indesejáveis no meio ambiente como Cd e U; apatita ígnea é geralmente muito mais pobre nestes elementos que apatita sedimentar.

A apatita de complexos alcalino-carbonatíticos brasileiros tem sido recentemente estudada do ponto de vista mineralógico e cristalquímico 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. Assim, exemplos como Tapira, Catalão I, Jacupiranga e Juquiá, principalmente, todos com lavra em andamento, tiveram e/ou estão tendo estudos de detalhe.

TOLEDO *et al.* (1999) compararam os exemplos de Catalão I (GO) e Juquiá (SP), com o objetivo de contribuir para o aprofundamento do conhecimento detalhado da variedade de composição, textura e morfologia apresentadas pelos minérios fosfáticos brasileiros.

Estes dois complexos mesozóicos localizam-se nas bordas da Bacia do Paraná e possuem rochas alcalinas silicáticas félsicas e máficas associadas a carbonatitos. A apatita destes complexos está predominantemente associada aos carbonatitos, mas com a diferença básica do grau de individualização do corpo carbonatítico. Enquanto Juquiá apresenta, no nível atual de exposição (na superfície

de erosão, nas frentes de lavra e nos testemunhos de sondagem), um corpo carbonatítico bem individualizado, com quase dois quilômetros de extensão lateral (semi circular), o que não é comum nos complexos deste tipo, Catalão I apresenta um carbonatito que ocorre em veios de espessuras reduzidas, da ordem de milímetros ou centímetros, raramente maiores.

Durante a alteração laterítica, esta situação representa um fator determinante na fosfatogênese secundária. A neoformação de fosfatos em ambiente sem Al (caso de Juquiá), leva a fases apatíticas supérgenas com composições, morfologias e texturas muito diferentes daquelas apresentadas pela apatita original das rochas sãs. Por outro lado, casos como o de Catalão I, onde o carbonatito está intimamente associado a rochas alcalinas silicáticas, com Al, a fosfatogênese secundária propicia a formação de fases de fosfatos aluminosos (predominantemente da série da crandallita), e fases apatíticas supérgenas somente em locais sem Al. Esta propriedade do Al em determinar a fase fosfática a ser neoformada é produto de sua mobilidade reduzida no ambiente considerado e já foi demonstrada para Juquiá por TOLEDO *et al.* (1997).

O manto de alteração sobre o carbonatito de Juquiá apresenta diferentes gerações de apatita primária, preservada nas partes basais dos perfis, além de outras gerações de apatita supérgena, a partir dos níveis intermediários de alteração. Fosfatos aluminosos ocorrem apenas na periferia do corpo carbonatítico, ou em pequenos volumes produzidos pela alteração de xenólitos das rochas alcalinas silicáticas ou de micas dentro do carbonatito. O minério fosfático extremamente rico em P_2O_5 (teores garantidos na mina, atualmente, de 28%) é aproveitado diretamente, sem passar por processos de concentração.

Em Catalão I, os horizontes mineralizados em que a apatita primária preserva suas características representam a maior parte do minério; já os materiais que apresentam problemas na usina de concentração são aqueles que contêm apatita já modificada (diversas formas de modificação morfológica e química) ou onde houve a formação de fosfatos supérgenos (apatíticos e aluminosos). Nestes casos, apesar das características químicas

verificadas em amostras globais serem próximas do normal (teor em P_2O_5 e razão CaO/P_2O_5), os estudos micromorfológicos (microscopia óptica - MO e eletrônica) e microgeoquímicos (ME) evidenciaram composições, morfologias e texturas que prenunciam um comportamento muito diferente da apatita original durante os processos industriais de concentração e beneficiamento.

Outro complexo carbonatítico brasileiro que foi estudado recentemente é o de Tapira, onde funciona a maior mina brasileira de fosfato. Os estudos de SANTOS (1998), SANTOS *et al.* (1999) e FERRARI (2000) mostraram, através de estudos em CL acoplada à MO, que as frações de minério concentrado na usina de beneficiamento apresentam pouca quantidade de grãos mistos de apatita (apatita primária com sinais de alteração ou associados a apatita supérgena), enquanto as frações de rejeito apresentam riqueza nestes grãos mistos de apatita, além dos minerais de ganga, evidenciando a questão, já mencionada, de que a alteração supérgena e a heterogeneidade morfológica e química da apatita provoca perdas durante os processos industriais.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este texto testemunha a importância do reconhecimento da variabilidade de composição da apatita na compreensão das suas propriedades, apresentando de forma abrangente as informações da literatura sobre vários aspectos da composição e estrutura da apatita, com ênfase nas ocorrências associadas a complexos carbonatíticos. Os estudos mineralógicos e cristalóquímicos sobre a apatita têm sido realizados em escala cada vez mais reduzida, aplicando os avanços tecnológicos, e têm feito avançar o conhecimento sobre suas características, com implicações em várias áreas do conhecimento e da atividade humana.

Ao longo do tempo, conforme pode-se verificar na revisão, alguns aspectos foram sistematicamente abordados pelos estudos sobre a apatita. Alguns deles ainda não atingiram um consenso e um deles é a carbonatação da apatita; durante muitas décadas acreditou-se que a carbonatação do tipo A somente ocorria em apatita não mineral, ou seja, sintética ou de origem orgânica.

Embora esta seja ainda a situação estabelecida, recente estudo cristalóquímico detalhado mostrou que há carbonatação do tipo A em apatita de carbonatito extrusivo (COMODI & LIU 2000); possivelmente novas ocorrências deste tipo de substituição em apatita mineral poderão ser apontadas no futuro.

Outro aspecto ainda ligado à carbonatação da apatita é a questão dos mecanismos que manteriam a neutralidade da estrutura. Várias substituições acopladas têm sido propostas para esta manutenção, mas a existência de flúor superestequiométrico parece inquestionável em muitas das ocorrências de apatita com carbonatação do tipo B estudadas na literatura, inclusive em casos brasileiros recentemente estudados, levando a acreditar que a entrada de flúor fora dos canais seria um mecanismo evidente de compensação de cargas na carbonatação. No entanto, cabe ressaltar que a existência do ânion CO_3F^{3-} nunca foi demonstrada e que a presença de F acompanhando o ânion carbonato parece inviável quando se considera os problemas de repulsão entre estes dois ânions e também a geometria necessária a uma substituição do ânion tetraédrico de fosfato. Esta questão é ainda polêmica, devendo ainda ser retomada pelos grupos de pesquisa dedicados ao estudo da apatita.

Com relação à substituição catiônica preferencial entre as posições Ca1 ou Ca2, somente na última década ou década e meia é que têm se desenvolvido os estudos mais elucidativos, tendo em vista a utilização de procedimentos mais modernos de refinamento da estrutura, como o método de Rietveld. Vários dos estudos mais recentes exploram este aspecto, mostrando influências de todo um conjunto de fatores que interagem com as características de cada substituinte na preferência de ocupação do sítio Ca1 ou Ca2. Os resultados que têm sido apresentados indicam grande precisão das interpretações quanto às preferências das estruturas em abrigar os cátions numa ou noutra posição, mas parece que ainda é necessária a extensão das pesquisas a várias ocorrências distintas para que possa ser feita uma sistematização das variáveis que controlam esta questão. Parece importante destacar aqui o estudo do crescimento de cristais; a projeção de cada sítio Ca1 e Ca2 na superfície em vias de crescimento do cristal pode ter papel importante na

determinação da incorporação diferencial dos substituintes do cálcio (RAKOVAN & REEDER 1996), havendo um controle estrutural da superfície dos cristais durante seu crescimento na seleção dos cátions a entrarem numa ou noutra posição. Esta abordagem ainda não é muito abundante em termos de produção científica disponível na literatura, mas parece muito promissora na elucidação das questões de variabilidade de composição da apatita.

O estudo desta partição dos substituintes do cálcio tem inúmeras aplicações. Sendo a apatita e seus análogos sintéticos materiais utilizados na tecnologia médica, eletrônica e ainda na indústria química, compreende-se a importância deste aspecto, por exemplo, na compreensão dos fenômenos de difusão iônica, que podem ser diferenciais de acordo com a posição cristalóquímica que ocupam, na compreensão e previsão das características de emissão de luminescência dos materiais, e ainda em outras aplicações.

É digno de destaque também o fato de que as características morfológicas, químicas e físicas da apatita determinam seu comportamento durante a concentração e o beneficiamento dos minérios apatíticos. Assim, quanto mais homogêneo um minério, mais eficientes poderão ser estes processos; no entanto, na maioria dos casos, a apatita apresenta-se sob várias formas associadas, originadas em diferentes etapas do desenvolvimento dos maciços, incluindo aí os processos magmáticos, pós-magmáticos, hidrotermais e supérgenos, sendo fundamental o acompanhamento da variabilidade de tipos de apatita em cada depósito, não só na fase de pesquisa mineral, mas também durante o desenvolvimento da lavra. Neste âmbito, destaca-se a aplicação da catodoluminescência, técnica que pode diferenciar distintas gerações de apatita; a técnica tem sido utilizada no estudo deste mineral há muito tempo, aparecendo agora pesquisas visando à quantificação dos elementos ativadores do fenômeno em apatita (BARBARAND & PAGEL 2001).

Considerando que no Brasil existem dezenas de complexos alcalinos portadores de importantes reservas de fosfato apatítico, quase todos com mantos de alteração intempélica enriquecidos, os estudos geoquímicos, cristalóquímicos e micromorfológicos podem ser de grande importância na sua caracterização, fornecendo subsídios à

melhoria dos processos de beneficiamento. Além disso, o estudo dos fosfatos em perfis de intemperismo auxilia na prospecção e nos estudos dos problemas ambientais decorrentes da exploração dos mesmos, assim como contribui para o conhecimento do comportamento do fósforo nos solos, dando informações importantes para a agricultura e para o entendimento dos processos de eutrofização de corpos d'água.

Finalmente, deve-se considerar que a apatita, como único mineral de minério fosfático, extensivamente utilizado na produção de alimentos (através de fertilizantes e de produtos para alimentação animal e humana), deve ter sua composição e seu comportamento controlados em todas as etapas de utilização, já que pode fornecer, como fornece realmente, elementos químicos considerado prejudiciais ao ambiente e à saúde animal e humana. Em vista deste fato, alguns países já controlam a qualidade da rocha fosfática para sua utilização industrial, em termos de teores em Cd, U, Th e Pb, principalmente, o que só acontece parcialmente no Brasil. Assim, o conhecimento preciso da química dos elementos tóxicos dentro da estrutura apatítica é necessário para auxiliar o desenvolvimento de técnicas de extração destes elementos antes que eles entrem na cadeia alimentar, como bem ressaltaram SERY *et al.* (1996), especificamente para o cádmio.

7 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Universidade Paul Sabatier (Toulouse, França), pela aquisição de muitas das referências bibliográficas citadas, à FAPESP (processo 96/7868-9), CAPES-COFECUB (processo 169/95) e ainda aos relatores anônimos que muito contribuíram ao aperfeiçoamento do texto, com suas críticas e sugestões.

8 BIBLIOGRAFIA

- ALBUQUERQUE, G. A. S. 1996. A produção de fosfato no Brasil: uma apreciação histórica das condicionantes envolvidas. Série Estudos e Documentos 31, MCT, CNPq, CETEM, 129p.
- ALCOVER NETO, A. 1991. Evolução supérgena das rochas ricas em apatita do complexo alcalino-carbonatítico de Juquiá (SP). Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, Dissertação de Mestrado, 131p.
- _____; TOLEDO, M. C. M. 1993. Evolução supérgena do carbonatito de Juquiá (SP). São Paulo: *Revista do Instituto Geológico*, 14(1): 31-43.
- ALTSCHULER, Z. S. 1973. The weathering of fosfate deposits - Geochemical and environmental aspects. *Environmental Phosphorus Handbook*. Griffith, E.J., Beeton, A. Spencer, J.M. and Mitchell, D.T., eds., John Wiley & Sons, 715p., chap. 3, p. 33-95.
- ARENDS, J.; DAVIDSON, C. L. 1975. HPO_4^{2-} content in enamel and artificial carious lesions. *Calcified Tissue Research*, 18: 65-79.
- BACQUET, G.; TRUONG, V. Q.; BONEL, G.; VIGNOLES, M. 1980. Résonance paramagnétique électronique du centre F dans les fluorapatites carbonatées de type B. *Journal of Solid State Chemistry*, 33: 189-195.
- BARBARAND, J.; PAGEL, M. 2001. Cathodoluminescence study of apatite crystals. *American Mineralogist*, 86:473-484.
- BARROS, L. A. F. 1997. Flotação da apatita da jazida de Tapira (MG). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, Dissertação de Mestrado, 106p.
- BAUER, M.; KLEE, W. E. 1993. The monoclinic-hexagonal phase transition in chlorapatite. *European Journal of Mineralogy*, 5:307-316.
- BAUMER, A.; CARUBA, R.; GANTEAUME, M. 1990. Carbonate-fluor-apatite: mise-en-evidence de la substitution $2\text{PO}_4^{3-} - \text{SiO}_4^{4-} + \text{SO}_4^{2-}$ par spectrometrie infrarouge. *European Journal of Mineralogy*, 2:297-304.
- BELOV, I.D. 1939. On some isomorphic substitution in apatite. *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 22: 89-92.
- BENMORE, R. A.; COLEMAN, H. L.; McARTHUR, J. M. 1983. Carbon and sulphur isotopes in phosphorites: evidence of origin. *Nature*, 302: 601-602.
- BENY, C.; BOULINGUI, B.; PIANTONE, P. 1996. Application de la spectrometrie Raman à la caractérisation des apatites du gisement de Mabounié (Gabon), Abstract, Sup. *Terra Nova* 8:C1.

- BINDER, G.; TROLL, G. 1989. Coupled anion substitution in natural carbon-bearing apatites. *Contributions on Mineralogy and Petrology*, 101:394-401.
- BLACKBURN, W. H.; DENNEN, W.H. (1997). Encyclopedia of mineral names. The Canadian Mineralogist, Special Publication 1, 360 p.
- BLANC, Ph.; ROGER, G.; COUTO, H. 1994. Recherche des signatures magmatique et hydrothermale dans des apatites du nord de Portugal: étude par Catodoluminescence, Microscopie Électronique à balayage et microsonde électronique. *Bulletin de la Société Géologique de France*, 165, no. 4: 329-339.
- BLANC, P.; BAUMER, A.; CESBRON, F.; OHNENSTETTER, D. 1995. Les activateurs de cathodoluminescence dans les chloroapatites préparées par synthèse hydrothermale. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris, sér. IIA*, 321:119-126.
- BLISKOVSKIY, V. Z.; YEFIMOVA, V. A.; ROMANOVA, L. V. 1967. The strontium contents of phosphorites. *Geochemistry International*, 4:1186-1190.
- BONEL, G. 1972. Contribution à l'étude de la carbonatation des apatites. Parts I, II et III. *Ann. Chim.* 7: 65-144.
- BORNEMAN-STARYNKEVITCH, I. D. 1938. On some isomorphous substitutions in apatite. *Dokl. Akad. Nauk.*, Ibid, 19:253-259.
- BOULINGUI, B. 1997. Minéralogie et géochimie du gisement résiduel de phosphore et niobium de Mabounié (Moyen-Ogooue, Gabon). Institut National Polytechnique de Lorraine, Thèse Docteur, 134p.
- BRAGG, L. B.; CLARINGBULL, G. F. 1965. Crystal structures of minerals, 409p., G. Bell & sons, London.
- BROWN, G. M.; PECKETT, A. 1977. Fluorapatites from the Skaergaard intrusion, East Greenland. *Mineralogical Magazine*, 41:227-232.
- CAMPBELL, S.; HENDERSON, P. 1977. Apatite paragenesis in the Bayan Obo REE-Nb-Fe ore deposit, Inner Mongolia, China. *Lithos* 42: 89-103.
- CARLSTROM, D.; GLASS, J. E. 1963. Ultrastructure of dental enamel: V. The state of water in human enamel. *Journal of Ultrastructure Research*, 8: 24-29.
- CAROBBI, G. 1950. Celestina e apatite di stronzio sintetiche contenute piccole quantità di mercurio. R. Accad. Lincei, Cl. sci. fis., mat. e nat., Atti, serie 8, 8, fasc. 2: 87-93.
- CHIEN, S. H.; BLACK, C. A. 1976. Free energy of formation of carbonate apatite in some phosphate rocks. *Journal of Soil Science Society of America* 40: 234-239.
- COCKBAIN, A. G. 1968a. Lead apatite solid-solution series. *Mineralogical Magazine*, 36 (284):1171-1173.
- 1968b. The crystal chemistry of the apatites. *Mineralogical Magazine*, 36(281):654-660.
- COCKBURN, H. A. P.; BROWN, R. W.; SUMMERFIELD, M. A.; SEIDL, M. A. 2000. Quantifying passive margin denudation and landscape development using a combined fission-track thermochronology and cosmogenic isotope analysis approach. *Earth and Planetary Science Letters*, 179 (3-4): 429-435.
- COOK, P. J. 1972. Petrology and geochemistry of the phosphate deposits of northwest Queensland, Australia. *Economic Geology*, 67:1193-1213.
- COMODI, P.; LIU, Y. 2000. CO substitution in apatite: further insight from new crystal-chemical data of Kasekere (Uganda) apatite. *European Journal of Mineralogy*, 12: 965-974.
- COURET, H. 1998. Interaction in vitro d'un composite modifié et d'un ciment verre ionomère modifié avec le tissu dentinaire. DEA, Fac. D'odontologie, Univ. Paul Sabatier, Toulouse, 31p.
- CRUFT, E. F.; INGAMELLS, C. O.; MUYSSON, J. 1965. Chemical analysis and the stoichiometry of apatite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 29: 581-597.
- DAWSON, J. B.; STEELE, I. M.; SMITH, J. V.; RIVERS, M. L. 1996. Minor and trace element chemistry of carbonates, apatites and magnetites in some African carbonatites. *Mineralogical Magazine*, 60:415-425.
- DE BOO, W. 1990. Cadmium in agriculture. *Toxicological and environmental Chemistry*, 27: 55-63.

- DEER, W. A., ZUSSMAN, J.; HOWIE, R. A. 1971. Rock-forming minerals, vol. 5: non silicates. Longman, London.
- DOWLY, D. 1995. Programa ATOMS for Windows, versão 3.2.
- EBY, G. N. 1975. Abundance and distribution of the rare-earth elements and yttrium in the rocks and minerals of the Oka carbonatitic complex, Quebec. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 39: 597-620.
- EFIMOV, A. S.; KRAVCHENKO, S. M.; VASIL'EVA, Z. V. 1962. Strontium apatite, a new mineral. *American Mineralogist*, 47:808.
- EL FEKI, H.; REY, C.; VIGNOLES, M. 1991. Carbonate ions in apatites: Infrared investigations in the ν CO domain. *Calcified Tissue International*, 49: 269-274.
- ELLIOT, J. C.; HOLCOMB, D. W.; YOUNG, R. A. 1985. Infrared determination of the degree of substitution of hydroxyl by carbonate ions in human dental enamel. *Calcif. Tissue Int.* 37: 372-375.
- _____; MCKIE, P. E.; YOUNG, R. A. 1973. Monoclinic hydroxylapatite. *Science*, 180:1055-1057.
- FEATHERSTONE, J. D. B.; PEARSON, S.; LEGEROS, R. Z. 1984. An infrared method for quantification of carbonate in carbonated apatites. *Caries Research*, 18: 63-66.
- FERRARI, V. C. 2000. Fosfatos primários e secundários nos perfis de intemperismo sobre os maciços de Juquiá (SP), Anitápolis (SC) e Tapira (MG). Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, Tese de Doutorado, 241p.
- FISCHER, D. J.; MCCONNELL, D. 1969. Aluminum-Rich Apatite. *Science*, 164: 551-553.
- FLEET, M.E.; PAN, Y. 1994. Site preference of Nd in fluorapatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F:Nd}$. *Journal of Solid State Chemistry*, 112:78-81.
- _____; _____. 1995a. Crystal chemistry of rare-earth elements in fluorapatite and some calc-silicates. *European Journal of Mineralogy*, 7:591-605.
- _____; _____. 1995b. Site preference of rare earth elements in fluorapatite. *American Mineralogist*, 80:329-335.
- _____; _____. 1997a. Rare earth elements in apatite: Uptake from H₂O-bearing phosphate-fluoride melts and the role of volatile components. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 61:4745-4760.
- _____; _____. 1997b. Site preference of rare earth elements in fluorapatite: binary (LREE+HREE)-substituted crystals. *American Mineralogist*, 82:870-877.
- _____; LIU, X.; PAN, Y. 2000a. Rare-earth elements in chlorapatite $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2]$: Uptake, site preference, and degradation of monoclinic structure. *American Mineralogist*, 85: 1437-1446.
- _____; _____. 2000b. Site preference of rare-earth elements in hydroxyapatite $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2]$. *Journal of Solid State Chemistry*, 149:391-398.
- FLEISCHER, M.; ALTSCHULER, Z. S. 1986. Thallium, lanthanides and yttrium in minerals of the apatite group – an analysis of the available data. *N. Jb. Miner. Mh.* Jg 1986, H. 10: 467-480.
- FLORÊNCIO, R. V. S.; TOLEDO, M. C. M. de 1997. Estudo da alteração intempérica sobre rochas ricas em apatita no maciço Alcalino-carbonatítico de Ipanema, SP. *Geochimica Brasiliensis*, 11(3).
- FRANSOLET, A. M.; SCHREYER, W. 1981 - Unusual, iron-bearing apatite from a garnetiferous pegmatoid, Northampton Block, Western Australia. *Neues Jahrbuch Mineralogy Monatshefte*, H7:317-327.
- FRICKE, H. C.; CLYDE, W. C.; O'NEIL, J. R.; GINGERICH, P. D. 1998. Evidence for rapid climate change in North America during the latest Paleocene thermal maximum: oxygen isotope compositions of biogenic phosphate from the Bighorn Basin (Wyoming). *Earth and Planetary Science Letters*, 160: 193-208.
- GILINSKAYA, L. G.; GRIGOR'EVA, T. N.; ZANIN, YU. N.; KORNEVA, T. A. ; STOLPOVSKAYA, V. N. 2001. Carbon geochemistry of natural apatites: evidence from physicochemical studies. *Geochemistry International*, 39:244-257.
- GIRARD, J. P.; FLICOTEAUX, R.; WALTER, A. V.; SAVIN, S.; NAHON, D. 1993. Oxygen and carbon isotope composition of structural carbonate in weathering apatites from laterites, southern Brazil and western Senegal. *Applied Geochemistry*, 8:617-632.
- GRANDJEAN-LECUYER, P.; FEIST, R.; ALBAREDE, F. 1993. Rare earth elements in

- old biogenic apatites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57:2507-2514.
- GROVES, A. W. 1951. Silicate analysis: A manual for geologists and chemists. Allen and Unwin, London, 336p.
- GULBRANDSEN, R. A. 1966. Chemical composition of phosphorites of the Phosphoria Formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 30:769-778.
- _____. 1970. Relation of carbon dioxide content of apatite of the Phosphoria Formation to regional facies. *US Geol. Surv. Prof. Paper* 700B:B9-B13.
- _____; KRAMER, J. R.; BEATTY, L. B.; MAYS, U. S. 1966. Carbonate-bearing apatite from Faraday Township, Ontario, Canada. *American Mineralogist*, 51:819-824.
- GUNNELL, Y. 2000. Apatite fission track thermochronology: An overview of its potential and limitations in geomorphology.
- _____; LOUCHET, A. 2000. The influence of rock hardness and divergent weathering on the interpretation of apatite fission-track denudation rates. Evidence from charnockites in South India and Sri Lanka. *Zeitschrift für Geomorphologie*, 44(1): 33-57.
- GUSEV, G. M.; ZANIN, YU. N.; KRIVOLUTSKAYA, L. M.; LEMINA, N. M.; YUSUPOV, T. S. 1976. Transformation of apatite during weathering and leaching. *Doklady Akad. Nauk SSSR*, 229:146-148.
- HOGGARTH, D. D. 1989. Pyrochlore, apatite and amphibole: distinctive minerals in carbonatite. p. 105-148. In: Bell, K. (ed.) Carbonatites - Genesis and evolution. Unwin Hyman Ltd., London, 618p.
- HOLAGER, J. 1972. Thermogravimetric experiments on tooth carbonates. *Journal of Dental Research*, 51: 102-106.
- HUGHES, J. M.; CAMEROUN, M.; CROWLEY, K. D. 1989. Structural variations in natural F, OH, and Cl apatites. *American Mineralogist*, 74: 870-876.
- _____; _____. 1991a. Ordering of divalent cations in the apatite structure: crystal structure refinements of natural Mn- and Sr-bearing apatites. *American Mineralogist*, 76: 1857-1862.
- _____; _____. MARIANO, A. N. 1991b. Rare-earth element ordering and structural variations in natural rare-earth-bearing apatites. *American Mineralogist*, 76: 1165-1173.
- JAHNKE, R. A. 1984. The synthesis and solubility of carbonate fluorapatite. *American Journal of Science*, 284:58-78.
- JEANJEAN, J.; VINCENT, U.; FEDOROFF, M. 1994. Structural modification of calcium hydroxyapatite induced by sorption of cadmium ions. *Journal of Solid State Chemistry*, 108: 68-72.
- KAMP, P. J. J.; LIDDELL, I. J. 2000. Thermochronology of northern Murihiku Terrance, New Zealand, derived from apatite FT analysis. *Journal of the Geological Society*, 157(2): 345-354.
- KASTNER, M.; GARRISON, R. E.; KOLODNY, Y.; REIMER, C. E.; SHEMESH, A. 1990. Coupled changes of oxygen isotopes in PO_4^{3-} and CO_3^{2-} in apatite, with emphasis on the Monterey Formation, California. In: Phosphate deposits of the world, vol. 3, Neogene to modern phosphorites (eds. W.C. Burnett & S.R. Riggs), p.312-324, Cambridge Univ. Press.
- KNUSTON, C.; PEACOR, D. R.; KELLY, W. C. 1985. Luminescence, color and fission track zoning in apatite crystals of the Panasqueira tungsten deposit, Beira-Baixa, Portugal. *American Mineralogist*, 70:829-837.
- KOLODNY, Y. 1980. Carbon isotopes and depositional environments of a high productivity sedimentary sequence – the case of the Mishash-Ghareb formations, Israel. *Isr. J. Earth Sci.*, 29: 147-156.
- _____; LUZ, B.; NAVON, O. 1983. Oxygen isotope variations in phosphate of biogenic apatites; I, Fish bone apatite; rechecking the rules of the game. *Earth and Planetary Science Letters*, 64; 3: 398-404.
- LABARTHE, J. C.; BONEL, G.; MONTEL, G. - 1973 - *Ann. Chim.*, 8:289-301.
- LARSEN Jr., E. S.; FLETCHER, M. H.; CISNEY, E. A. 1952. Strontium apatite. *American Mineralogist*, 37:656-658.
- LATIL, C.; MAURY, R. 1977. Contribution à l'étude des échanges d'ions OH^- , Cl^- et F^- et de leur fixation dans les apatites hydrothermales. *Bulletin de la Société Française de Minéralogie et Cristallographie*, 100:246-250.

- LEBAS, M. J.; HANDLEY, C. D. 1979. Variation in apatite composition in ijolitic and carbonatitic igneous rocks. *Nature*, 279: 54-56.
- LEGEROS, R. 1965. Effects of carbonate on the lattice parameter of apatite. *Nature*, 206: 403-404.
- _____. 1967. Crystallography studies of the carbonate substitution in the apatite structure, PhD Thesis, New York University, N. York.
- LEGEROS, R.; LEGEROS, J. P. 1984. Phosphate minerals in human tissues. In Nriagu & Moore eds., Phosphate Minerals, Springer Verlag p. 351-385.
- _____; TRAUTZ, O.R.; LEGEROS, J.P.; KLEIN 1968. Carbonate substitution in the apatite structure. Colloque International sur les phosphates minéraux solides, 1967, Toulouse. *Bulletin de la Société Chimique de France*, 1968, numero special, p. 1712-1718.
- LEHR, J. R. 1967. Variations in composition of phosphate ores and related reactivity. Proc. 17th Annual Meeting of the Fertilizer Industry, Washington, nov. 1967, p.61-67.
- _____; McCLELLAN, G.H.; SMITH, J.P.; FRASIER, A. W. 1968. Characterization of apatites in commercial phosphate rocks. Colloque International sur les phosphates minéraux solides, 1967, Toulouse. *Bulletin de la Société Chimique de France*, 1968, numero special, p.29-44.
- LENHARO, S. L. R. 1994. Caracterização mineralógica/tecnológica das apatitas de alguns depósitos brasileiros de fosfato. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, Dissertação de Mestrado, 131 p.
- LEROY, G. 1997. Microcaracterisation de la phase mineral osseuse. *Innov. Tech. Biol. Med.*, vol. 18, num. special GRIBO, 97:151-165.
- LINDLINE, J.; CRAWFORD, W. A.; CRAWFORD, M.L.; OMAR, G.I. 2000. Post-accretion magmatism within the Kuiu-etolin igneous belt, Southeastern Alaska. *Canadian Mineralogist*, 38(4): 951-974.
- LIU, Y.; COMODI, P. 1993. Some aspects of the crystal-chemistry of apatites. *Mineralogical Magazine*, 57:709-719.
- LUCAS, J.; FLICOTEAUX, R. 1984. Weathering of phosphate minerals. Phosphate minerals. J.B. Nriagu e P.B. Moore (eds.), Berlin-Heidelberg-New York-Tokyo. Springer-Verlag, 292-317.
- _____; PREVOT, L.; MOUNTASSIN, M. 1979. Les phosphorites rubefiées de Sidi Daoui, transformation météorique local et du gisement de phosphate des Ouled Abdoun (Maroc). *Sciences Géologiques Bulletin*, 32: 21-37.
- MACKIE, P.E.; YOUNG, R. A. 1973. Location of Nd dopant in fluorapatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F:Nd}$. *Journal of Applied Crystallochemistry*, 6, 26-31.
- MARIANO, A. N. 1976. The application of cathodoluminescence for carbonatite exploration and characterization. I Simp. Intern. de Carbonatitos, Poços de Caldas, 1976, Anais, p. 39-57.
- _____. 1988. Some further geological applications of cathodoluminescence. In: Cathodoluminescence of geological materials. D.J.Marshall ed., Unwin Hyman, Boston, Massachusetts, p. 94-123.
- _____. 1989a. Economic Geology of Rare Earth minerals. Cap.11 In: Lipin & McKay eds. Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth elements, *Reviews in Mineralogy*, 21: 309-337.
- _____. 1989b. Cathodoluminescence emission spectra of rare earth element activators in minerals. Cap.12 In: Lipin & McKay eds. Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth elements, *Reviews in Mineralogy*, 21: 339-348.
- _____; RING, P. I. 1975. European activated cathodoluminescence in minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 39:649-660.
- MASSUYES, M.; TROMBE, J. C.; BONEL, G.; MONTEL, G. 1969. Étude par spectrometrie d'absorption dans l'infrarouge de l'ion carbonate dans quelques apatites calciques préparées à haute temperature. *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences de Paris*, 268C:941-944.
- MARSHALL, D. J. 1988. Cathodoluminescence of geological materials. Unwin Hyman, Boston, Massachusetts.
- MATHEWS, A.; NATHAN, Y. 1977. The decarbonation of carbonate-fluorapatite (francolite). *American Mineralogist*, 62: 565-573.

- MAYER, I.; VOEGEL, J. C.; BRES, E. F.; FRANK, R. M. 1988. The release of carbonate during the dissolution of synthetic apatites and dental enamel. *Journal of Crystal Growth*, 87: 129-136.
- McARTHUR, J. M. 1978. Systematic variations in the contents of Na, Sr, CO and SO in marine carbonate-fluorapatite and their relation to weathering. *Chemical Geology*, 21(1-2): 89-112.
- _____. 1980. Post deposicional alteration of the carbonate-fluorapatite phase of Moroccan phosphates. SEPN Sp. Publ. 29:53-60.
- _____. 1985. Francolite geochemistry – compositional controls during formation, diagenesis metamorphism and weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49: 23-45.
- _____. 1990. Fluorine deficient apatite. *Mineralogical Magazine*, 54: 508-510.
- _____. COLEMAN, H. L. & BREMNER, J. M. 1980. Carbon and oxygen isotopic composition of structural carbonate in sedimentary francolite. *Journal of the Geological Society of London*, 137: 669-673.
- McCLELLAN, G. 1980. Mineralogy of carbonate fluorapatites. *J. Geol. Soc., London*, 137: 675-681.
- _____; LEHR, J. R. - 1969 - Crystal chemical investigation of natural apatites. *American Mineralogist*, 54:1374-1391.
- McCONNELL, D. 1938. A structural investigation of the isomorphism of the apatite group. *American Mineralogist*, 23:1-19.
- _____. 1965a. Precipitation of phosphates in sea water. *Economic Geology*, 60: 1059-1062.
- _____. 1965b. Crystal chemistry of hydroxyapatite: its relation to bone mineral. *Arch. Oral Biol*.
- _____. 1965c. Deficiency of phosphate ions in apatite. *Sonderdruck aus der Zeitschrift die Naturwissenschaften*.
- _____. 1970. Crystal chemistry of bone mineral: hydrated carbonate apatites. *American Mineralogist*, 55:1659-1669.
- _____. 1973. Apatite - its crystal chemistry, mineralogy, utilization and geologic and biologic occurrences. Wien, New York, Springer Verlag, 111p.
- _____. 1974. The crystal chemistry of apatite. *Bulletin de la Société Française de Minéralogie et Cristallographie*, 97:237-240.
- MCCREA, J. M. 1950. On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *Journal of Chemical Physics*, 18:849-857.
- MCLELLAN, G. H. 1980. Mineralogy of carbonate fluorapatites. *J. Geol. Soc.*, 137: 675-681.
- _____; LEHR, J.R. 1969. Crystal chemical investigation of natural apatites. *American Mineralogist*, 54: 1374-1391.
- MICHEL, V.; ILDEFONSE, Ph.; MORIN, G. 1995. Chemical and structural changes in Cervus elaphus tooth enamels during fossilization (Lazaret cave): a combined IR and XRD Rietveld analysis. *Applied Geochemistry*, 10:145-159.
- MONTEL, G. 1968. Conceptions nouvelles sur la physico-chimie des phosphates de structure apatitique. Colloque Intern. sur les phosphates minéraux solides, 1967, Toulouse. *Bulletin de la Société Chimique de France*, 1968, numero special, p. 1693-1700.
- MUL, F. F. M.; OTTO, C.; GREVE, J.; ARENDS, J.; BOSCH, J. J. 1988. Calculation of Raman line broadening on carbonatation in synthetic hydroxyapatite. *J. Raman Spectroscopy*, 19:13-21.
- MURRAY, J. R.; ORESKES, N. 1997. Uses and limitations of cathodoluminescence in the study of apatite paragenesis. *Economic Geology*, 92, 368-376.
- NASRAOUI, M. 1996. Le gisement de niobium de Lueshe (nord est de Zaïre): évolutions géochimique et minéralogique d'un complexe carbonatitique en contextes hydrothermal et supergène. Thèse Docteur, École Nat. des Mines de Paris et École Nat. Sup. des Mines de St. Etienne, 230p.
- NATHAN, Y. 1984. The mineralogy and geochemistry of phosphorites. In Nriagu & Moore eds., *Phosphate Minerals*, p. 275-291.
- NELSON, D. G. A.; FEATHERSTONE, J. D. B. 1982. Preparation, analysis, and characterization of carbonated apatites. *Calcified Tissue International*, 34:S69-S81.
- _____; WILLIAMSON, B. E. 1982. Low-temperature laser Raman spectroscopy of synthetic carbonated apatites and dental enamel. *Australian Journal of Chemistry*, 35:715-727.

- NEUMAN, W. F.; NEUMAN, M. W. 1953. Nature of mineral phase of bone. *Chem. Revs.*, 53: 1-138.
- NOUNAH, A.; LACOUT, J. L.; SAVARIAULT, J. M. 1992. La substitution calcium-cadmium dans les hydroxyapatites. *Ann. Chim. Fr.*, 15: 409-419.
- _____; SZILAGYI, J.; LACOUT, J. L. 1990. La substitution calcium-cadmium dans les hydroxyapatites. *Ann. Chim. Fr.* 15:409-419.
- OKAZAKI, M. 1983. F⁻CO₃²⁻ interaction in IR spectra of fluoridated CO₃²⁻ apatites. *Calcified Tissue International*, 35:78-81.
- PEREIRA, V. P. 1995. Alteração no Maciço Alcalino-carbonatítico de Catalão I (GO, Brasil). Evolução mineralógica. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Tese de Doutorado, 279 p.
- POSNER, A. S.; PERLOFF, A.; DIORIO, A. F. 1958. Refinement of the hydroxyapatite structure. *Acta Cryst.* 11: 308-309.
- PRINS, P. 1973. Apatite from african carbonatites. *Lithos*, 6:133-144.
- RAKOVAN, J.; HUGHES, J. M. 2000. Strontium in the apatite structure: strontian fluorapatite and belovite-(Ce). *The Canadian Mineralogist*, 38:839-845.
- _____; REEDER, R. J. 1994. Differential incorporation of trace elements and dissymetrization in apatite: The role of surface structure during growth. *American Mineralogist*, 79: 892-903.
- _____; _____ 1996. Intracrystalline rare earth element distribution in apatite: Surface structural influences on incorporation during growth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60 (22): 4435-4445.
- REGNIER, P.; LASAGA, A. C.; BERNER, R. A.; HAN, O. H.; ZILM, K. W. 1994. Mechanism of CO₃²⁻ substitution in carbonate fluorapatite: evidence from FTIR spectroscopy, ¹³C NMR and quantum mechanical calculations. *American Mineralogist*, 79: 809-818.
- REMOND, G.; CESBRON, F.; CHAPOULIE, R.; OHNENSTETTER, D.; ROQUES-CARMES, C.; SCHVOERER, M. 1992. Cathodoluminescence applied to the microcharacterization of mineral materials: a present status in experimentation and interpretation. *Scanning Microscopy*, 6(1): 23-68.
- ROEDER, P. L.; MACARTHUR, D.; MA, X. P.; PALMER, G. R.; MARIANO, A. N. 1987. Cathodoluminescence and microprobe study of rare-earth elements in apatite. *American Mineralogist*, 72:801-811.
- RONSBØ, J. G. 1989. Coupled substitution involving REEs and Na and Si in apatites in alkaline rocks from the Ilimaussaq intrusion, South Greenland, and the petrological implications. *American Mineralogist*, 74:896-901.
- SANTOS, C. N. 1998. Estudo mineralógico e micromorfológico das apatitas da jazida de Tapira (MG) – Correlação com o processo de beneficiamento. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, Monografia Trabalho de Formatura, 50p.
- _____. 2001. Micromorfologia, geoquímica e aspectos tecnológicos da apatita da associação alcalino-carbonatítica pré-cambriana de Angico dos Dias (BA). Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo Dissertação de Mestrado, 131 p.
- _____; KAHN, H.; TOLEDO, M. C. M. 1999. "Apatite chemical and physical superficial heterogeneity". In: SBGq, Congresso Brasileiro de Geoquímica, 7, Porto Seguro, Boletim de resumos.
- SANTOS, R. V.; CLAYTON, R. N. 1995. The carbonate content in high temperature apatite: an analytical method applied to apatite from the Jacupiranga alkaline complex. *American Mineralogist*, 80:336-344.
- SCHNEIB, R. M.; THRASHER, R. D.; LEHR, J. R. 1984. Chemical composition determination of francolite apatites by Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy. SPIE, 1981, vol. 289: 289-291.
- SCHUFFERT, J. D.; KASTNER, M.; EMANUELE, G.; JAHNKE, R. A. 1990. Carbonate ion substitution in francolite: a new equation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54: 2323-2328.
- SERY, A.; MANCEAU, A.; GREAVES, G. N. 1996. Chemical state of Cd in apatite phosphate ores as determined by EXAFS spectroscopy. *American Mineralogist*, 81:864-873.
- SHEMESH, A. 1990. Crystallinity and diagenesis of sedimentary apatites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54:2433-2438.

- _____; KOLODNY, Y.; LUZ, B. 1983. Oxygen isotope variations in phosphate in biogenic apatites. II – Phosphoritic rocks. *Earth Planetary Science Letters*, 64:405-416.
- _____; _____. 1988. Isotope geochemistry of oxygen and carbon in phosphate and carbonate of phosphorite francolite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52: 2565-2572.
- SILVERMAN, S. R.; FUYAT, R. K.; WEISER, J. D. 1952. Quantitative determination of calcite associated with carbonate-bearing apatites. *American Mineralogist*, 37:211-222.
- SKINNER, C.; BURNHAM, C. W. 1966. Hydroxyapatite. Carnegie Inst. Wash., Year book, 65:293-294.
- SLANSKY, M. 1980. Géologie des phosphates sédimentaires. Mém. BRGM, n° 114, 92p.
- SMITH, J. V. 1981. Halogen and phosphorous storage in the Earth. *Nature*, 289:762-765.
- SOMMERAUER, J.; KATZ-LEHNERT, K. 1985. A new partial substitution mechanism of $\text{CO}_3^{2-}/\text{CO}_3\text{OH}^-$ and SiO_4^{4-} for the PO_4^{3-} group in hydroxyapatite from the Kaiserstuhl alkaline complex (SW-Germany). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 91: 360-368.
- SOUBIES, F.; MELFI, A. J.; AUTEFAGE, F. 1991. Comportamento geoquímico dos elementos terras raras nos alteritos da jazida de fosfato e titânio de Tapira (Minas Gerais, Brasil): a importância dos fosfatos. *Revista Brasileira de Geociências*, 21: 3-16.
- STORMER, J. C.; CARMICHAEL, S. E. 1971. Fluorine-hydroxyl exchange in apatite and biotite: a potential igneous geothermometer. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 31:121-131.
- TOLEDO, M.C.M. 1999. Mineralogia dos principais fosfatos do Maciço Alcalino-carbonatítico de Catalão I (GO) e sua evolução no perfil laterítico. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, Tese de Livre Docência, 198p.
- _____; DE PARSEVAL, Ph.; FONTAN, F.; LEROY, G.; RIBEIRO, C. C. 1998. "Caractérisation des apatites de différentes générations du Massif Alcalin-carbonatitique de Catalão I (Goiás, Brasil)". *Bol. Soc. Esp. de Mineralogia*, vol. 21-A, p. 202-203.
- _____; FERRARI, V. C.; SANTOS, C. N.; ALCOVER NETO, A. 1997. "Aspectos geoquímicos da gênese dos fosfatos secundários associados ao Maciço Alcalino-carbonatítico de Juquiá (SP)". In: SBGq, Congresso Brasileiro de Geoquímica, 5, Boletim de Resumos, Salvador.
- TOLEDO, M. C. M.; FERRARI, V. C.; SANTOS, C. N.; ALCOVER NETO, A.; PARSEVAL, P.; FONTAN, F.; RIBEIRO, C. C. 1999. "Lateritic weathering effects over phosphatic Brazilian ores: Catalão I and Juquiá (Brasil)". In: 19th International Geochemical Exploration Symposium, Abstracts Volume, p. 142-143, Vancouver.
- TORRES, M. G. 1996. Caracterização mineralógica do minério fosfático da Arafertil S.A., no Complexo carbonatítico do Barreiro, Araxá, MG. Dissertação de Mestrado 112, UnB, 149p.
- TRELOAR, P. P. J.; COLLEY, H. 1996. Variations in F and Cl contents in apatites from magnetite-apatite ores in northern Chile, and their ore-genetic implications. *Mineralogical Magazine*, 60:285-301.
- TRICART, P.; SCHWARTZ, S.; SUE, C.; POUPEAU, G.; LARDEAUX, J. M. 2001. La dénudation tectonique de la zone ultraalpinienne et l'inversion du front Briançonnais au sud-est du Pelvoux (Alpes occidentales): une dynamique miocène à actuelle. *Bulletin de la Société Géologique de France*. 172; 1, Pages 49-58. 2001.
- TROMBE, J. C.; MONTEL, G. 1980. Sur l'introduction d'ions sulfate dans les tunnels ou réseau des apatites phosphocalciques. *Ann. Chim. Fr.*, 5:443-459.
- _____; BONEL, MONTEL, G. 1968. Sur les apatites carbonatées préparées à haute température. Colloque Intern. sur les phosphates minéraux solides, 1967, Toulouse. *Bulletin de la Société Chimique de France*, 1968, numero special, p. 1708-1712.
- TSUDA, H.; ARENDS, J. 1994. Orientational micro-Raman Spectroscopy on hydroxyapatite single crystals and human enamel crystallites. *J. Dent. Res.* 73(11): 1703-1710.
- VIEILLARD, Ph. 1978. Géochimie des phosphates: Etude thermodynamique. Application à la génèse et à l'altération des apatites. *Sciences Géologiques: Mémoires* (Strasbourg), 51, 181p.

- VIGNOLES, M.; BONEL, G. 1978. Sur la localisation des ions fluorure dans les carbonato-apatites de type B. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, t. 287, série C-321, 4p.
- _____; BACQUET, G.; BONEL, G. 1980. Etude physico-chimique des fluorapatites carbonatées phosphocalciques semblables à la francolite. Réunion Groupe d'études des systèmes carbonatés, Univ. Bordeaux III, nov. 1980, p. 461-475.
- VOLKOVA, M. I.; MELENTEV, B. N. 1939. Chemical composition of the Khibiny apatites. *Acad. Sci. URSS, C.R.*, 25:120-122.
- WALTER, A. V. 1991. Caractérisation géochimique et minéralogique de l'altération de la carbonatite du Complexe Alcalin de Juquiá (Brésil) - Comportement des Terres Rares dans les minéraux phosphatés. Thèse, Univ. d'Aix Marseille, 247 p.
- _____; FLICOTEAUX, R.; PARRON, C.; LOUBET, M.; NAHON, D. 1995. Rare-earth elements and isotopes (Sr, Nd, O, C) in minerals from the Juquiá carbonatite (Brasil): tracers of a multistage evolution. *Chemical Geology*, 120:27-44.
- WALLAEYS, R. 1968. Colloque Intern. sur les phosphates minéraux solides, 1967, Toulouse. *Bulletin de la Société Chimique de France*, 1968, numero special, p.
- _____; CHAUDRON, G. 1950. *C.R. Acad. Sci. Paris*, 231:355.
- WATSON, E. B.; GREEN, T. H. 1981. Apatite/liquid partition coefficients for the rare earth elements and strontium. *Earth Planetary Science Letters*, 56:405-421.
- WILLIAMS, C. H.; DAVID, D. J. 1976. The accumulation in soil of cadmium residues from phosphate fertilizers and their effect on the cadmium content of plants. *Soil Science* 121(2):86-93.
- YOUNG, E. J.; MYERS, A. T.; MUNSON, W. L.; CONKLIN, N. M. 1969. Mineralogy and geochemistry of fluorapatite from Cero de Mercado, Durango, Mexico. *U.S. Geological Survey of Professional Paper*, 650-D:D84-D93.
- YOUNG, R. A.; ELLIOT, J. C. 1966. Atomic-scale bases for several properties of apatites. *Arch. Oral Biol.*, 11: 699-707.
- ZANIN, YU. N. 1989. Phosphate-bearing weathering crusts and their related deposits. *Weathering: its products and deposits*. vol. II. Products - Deposits - Geotechnics, p. 321-367, Theophrastus Publications, S.A., Zographon, Athens, Greece.

Endereço dos autores:

Maria Cristina Motta de Toledo: Instituto de Geociências e Nupegel - USP - Rua do Lago, 562 - 05508-900 - São Paulo - SP. E-mail: mcristol@usp.br

Vitor Paulo Pereira: Instituto de Geociências - UFRGS - Av. Bento Gonçalves 9500 - 91501-970 - Porto Alegre - RS. E-mail: vitor.pereira@if.ufrgs.br