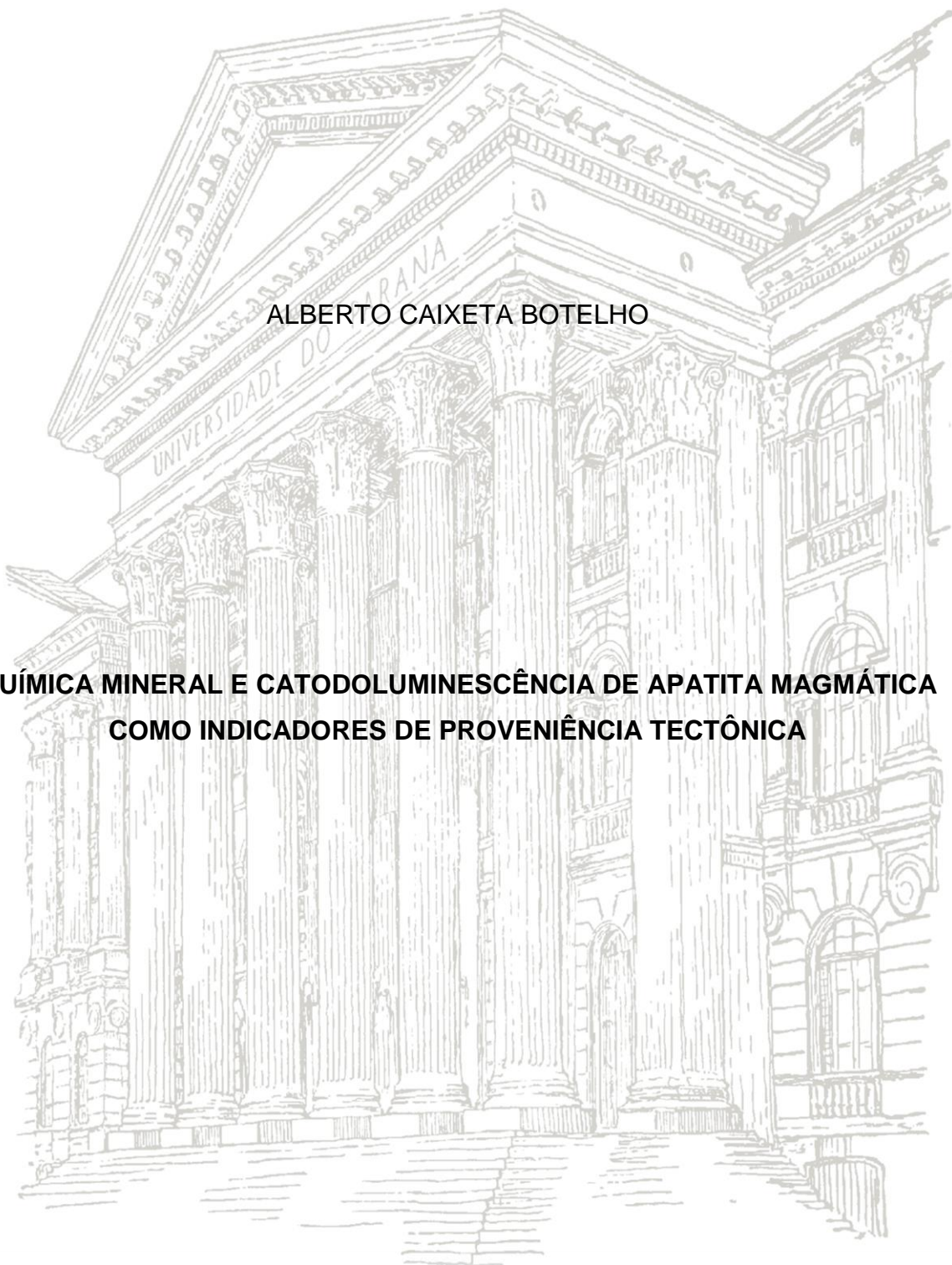


**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS DA TERRA
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA**

ALBERTO CAIXETA BOTELHO

**QUÍMICA MINERAL E CATODOLUMINESCÊNCIA DE APATITA MAGMÁTICA
COMO INDICADORES DE PROVENIÊNCIA TECTÔNICA**



CURITIBA

2017

ALBERTO CAIXETA BOTELHO

**QUÍMICA MINERAL E CATODOLUMINESCÊNCIA DE APATITA MAGMÁTICA
COMO INDICADORES DE PROVENIÊNCIA TECTÔNICA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Geologia da Universidade Federal do Paraná como requisito à obtenção de título de Bacharel em Geologia.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Cristina Valle Pinto-Coelho

CURITIBA

2017

AGRADECIMENTOS

De início agradeço a Deus, pelo dom diário da vida, pelos dias tranquilos e desafiadores. Sou eternamente grato aos meus pais Giovanni e Cláudia, pois cada etapa neste trabalho foi conquistada pelo seu incessante incentivo e amor.

Um muito obrigado devo à minha orientadora Cristina, por quem tenho grande admiração além de satisfação pela sua amizade. O meu crescimento pessoal e profissional tem raízes nos seus ensinamentos, sendo uma pessoa exemplo de ética e resiliência.

Aos meus amigos que sempre estiveram ao meu lado durante todos estes anos: Gustavo, Paula, Letícia, Sergipano, Bia, Andressa, Leo, Carolibe, Rafa, Bah, Jana, Sérgio e Herick. De forma especial à Jordânia, pelas conversas diárias, pela consideração e pelos momentos compartilhados de felicidade e tristeza.

Agradeço à minha família que sempre me ajudou em todas adversidades, especialmente: Fatinha, Carol, Matheus, Clara, Dinah, Denilson, Adélio e Sudária.

À UFPR e aos professores do Departamento de Geologia por todo o conhecimento transmitido que forma e entusiasma jovens nesta ciência que estuda o planeta em que vivemos. Em especial sou grato às professoras Eleonora e Cristina e ao professor Biondi por me apresentarem às áreas de geoquímica, petrologia e metalogênese, pelas quais guardo certa predileção.

RESUMO

A análise química mineral por MEV-EDS integrada com catodoluminescência (CL) em cristais de apatita magmática revela distintos padrões de distribuição elementar e de luminescência conforme a proveniência tectônica da rocha estudada. São analisados cristais de granitos cálcio-alcálicos de tipologia I (Complexo Granítico Cunhaporanga e Suíte Granítica Valsungana) e S (Supersuíte G2), e alcálicos de tipologia A (Granito Serra Branca), além de rochas alcálicas (Sienito Tunas, Gabro José Fernandes e Carbonatito Jacupiranga). Ao microscópio óptico os cristais de apatita têm granulação muito fina a fina, são subédricos hexagonais e ocorrem como componente acessório. Quimicamente os cristais são classificados como fluorapatita de fórmula estrutural $\text{Ca}_{8,9-9,1}\text{Na}_{0,8-1,1}\text{Sr}_{0,1}(\text{PO}_4)_{6,1-6,2}\text{F}_{1,4-1,6}(\text{OH})_{0,6-0,7}$. Apatitas do granito alcálico e do sienito apresentam os menores teores de CaO, seguidos por valores intermediários para os granitos I e para o gabro, e maiores para o granito tipo S e carbonatito. A composição de Na_2O é maior para as amostras de sienito, atingindo valores acima de 12%_{peso}, acompanhada de teores de ETRL de até 3%_{peso}. A análise de variância dos dados químicos permite a separação em grupos estatisticamente semelhantes com base nas composições em CaO, sendo agrupáveis os granitos cálcio-alcálicos (I e S) e o gabro, separadamente do sienito e do granito alcálico, além do carbonatito distinto dos grupos de rochas silicáticas. Quando se compara as variâncias dos valores de sódio, tem-se três grupos estatisticamente correspondentes: i) granitos I (Cunhaporanga) e S; ii) I (Valsungana), A e carbonatito; e iii) sienito e gabro. A análise por CL nos cristais de apatita revela luminescência de cor verde amarelada, ativada principalmente pela presença de cátions como Mn^{2+} e Ce^{3+} nas bandas 570 nm e 360 nm, respectivamente. Outros cátions de ETRs^{2+/3+} são responsáveis por picos de menor luminescência. Quando comparam-se os espectros de CL do núcleo dos cristais nota-se que a luminescência relativa ao Ce^{3+} é superior nas rochas alcálicas em comparação com as graníticas, resultado de maior atividade deste elemento incompatível em magma alcálico. Maiores intensidades relativas de CL para o cátion Mn^{2+} é devido ao aumento do coeficiente de partição deste íon conforme o magma se torna félsico e peraluminoso.

Palavras-chaves: catodoluminescência, apatita, química mineral, estatística

ABSTRACT

Spot chemical analyses (SEM-EDS) combined with cathodoluminescence (CL) of magmatic apatite shows different composition and luminescence behavior for rocks crystallized in distinct tectonic settings. In this study, apatite samples from the following types of rocks were analyzed: I and S-type calc-alkaline granites (Cunhaporanga Granitic Complex, Valsungana Suite and G2 Supersuite); A-type alkaline granite (Serra Branca granite); and alkaline rocks (Tunas syenite, José Fernandes gabbro and Jacupiranga carbonatite). Under optical microscope, the apatites are fine to very fine subhedral crystals occurring as an accessory mineral. Chemically, the apatite samples are classified as fluorapatite with calculated formula $\text{Ca}_{8,9-9,1}\text{Na}_{0,8-1,1}\text{Sr}_{0,1}(\text{PO}_4)_{6,1-6,2}\text{F}_{1,4-1,6}(\text{OH})_{0,6-0,7}$. Apatites from the alkaline granite and syenite show the lowest compositions of CaO, followed by intermediary values for the I-type granites and the gabbro, and higher for the S-type granite and carbonatite. The Na₂O content is bigger for the apatite samples from the syenite (12 wt%) with LREE up to 3 wt%. The analysis of variance from the chemical data allows the samples to be divided into groups with statistical significance based on CaO contents: i) calc-alkaline granites (I and S-type) and the gabbro; ii) alkaline granite and syenite; and iii) carbonatite. When the variances of the sodium contents are compared, there are three groups with statistical significance: i) I (Cunhaporanga) e S-type granites; ii) I (Valsungana) and A-type granites and carbonatite; and iii) syenite and gabbro. The CL analysis of the apatite crystals reveals yellowish-green luminescence color, activated mainly by the incorporation of cations such Mn²⁺ and Ce³⁺ based on the luminescence bands 570 nm and 360 nm, respectively. Other REEs^{2+/3+} cations are responsible for the lower intensity CL peaks. Spectral data from the crystals core shows higher luminescence related to Ce³⁺ for the alkaline rocks when compared to granitic rocks, which suggests higher activity of this incompatible element in the alkaline magma. The major intensities related to Mn²⁺ are due to the increase of the partition coefficient of this ion as the magma becomes more felsic and peraluminous.

Keywords: cathodoluminescence, apatite, mineral chemistry, statistics

ZUSAMMENFASSUNG

Chemische Analyse (SEM-EDS) kombiniert mit Kathodolumineszenz (KL) vom magmatischen Apatit zeigt unterschiedliche Zusammensetzungen und Lumineszenzverhalten für Gesteine, die im verschiedenen tektonischen Milieus kristallisiert wurden. Bei dieser Forschung werden Apatitkristalle aus den folgenden Gesteinsorten analysiert: kalkalkalische I- und S-Typ-Granite (Cunhaporanga Komplex, Valsungana Batholith und G2 Supersuite); alkalischen A-Typ-Granit (Serra Branca Granit); und alkalische Gesteine (Tunas Syenit, José Fernandes Gabbro und Jacupiranga Karbonatit). Unter dem Lichtmikroskop sind die Apatite fein- bis sehr feinkörnig und treten als Nebenmineral auf. Die Proben sind als Fluorapatit klassifiziert, und der berechnete Mineralformel ist $\text{Ca}_{8,9-9,1}\text{Na}_{0,8-1,1}\text{Sr}_{0,1}(\text{PO}_4)_{6,1-6,2}\text{F}_{1,4-1,6}(\text{OH})_{0,6-0,7}$. Apatite aus dem alkalischen Granit und Syenit zeigen die niedrigsten Zusammensetzungen von CaO, gefolgt von Zwischenwitten für die I-Typ-Granite und Gabbro, und höher Werte für die S-Typ-Granit und Karbonatit. Der Na_2O -Gehalt aus dem Syenit ist höher (12 Gew.-%) mit LREE bis 3 Gew.-%. Die Varianzanalyse der chemischen Dateien von CaO-Gehalt erlaubt es, die Proben in den folgenden Gruppen mit statistischer Signifikanz unterteilen zu können: i) kalkalkalische I- und S-Typ-Granite und Gabbro; ii) alkalischer Granit und Syenit; und iii) Karbonatit. Beim Vergleich der Natriumgehaltvarianzen gibt es drei Gruppen mit statistischer Signifikanz: i) I- (Cunhaporanga) und S-Typ-Granite; ii) I- (Valsungana) und A-Typ-Granite; und iii) Syenit und Gabbro. Die KL-Analyse der Apatite zeigt gelblichgrüne Lumineszenz-Farbe, die hauptsächlich durch die Aktivierung von Kationen wie Mn^{2+} und Ce^{3+} auf den Emissionspeaks 570 nm bzw. 360 nm sind. Die niedrigere Emissionsintensität wird durch die Aktivierung anderer REEs^{2+/3+}-Kationen hervorgerufen. Spektraler Kathodolumineszenz von den Kristallkernen zeigt dass im Gegenteil zu Granitgestein die höhere Lumineszenz durch Ce^{3+} -Aktivierung für die alkalischen Gesteine ist, was auf eine höhere Aktivität dieses inkompatiblen Elements im alkalischen Magma hindeutet. Die Hauptintensitäten zu Mn^{2+} -Aktivatoren, sind auf die Zunahme des Verteilungskoeffizienten dieses Ions zurückzuführen, wenn die Gesteinsschmelze felsischer und peraluminöser wird.

Schlüsselwörter: Kathodolumineszenz, Apatit, Kristallchemie, Statistik

SUMÁRIO

1	Introdução	7
2	Revisão Bibliográfica	7
2.1	Minerais do Supergrupo da Apatita	7
2.2	Análise da química mineral por MEV-EDS	9
2.3	Catodoluminescência	10
2.4	Contextualização geológica e localização das amostras estudadas	10
2.4.1	Complexo Granítico Cunhaporanga	12
2.4.2	Suíte Granítica Valsungana	12
2.4.3	Supersuíte Granítica G2	13
2.4.4	Granito Serra Branca	13
2.4.5	Sienito Tunas	13
2.4.6	Gabro José Fernandes	14
2.4.7	Carbonatito Jacupiranga	14
3	Materiais e métodos	14
4	Resultados	16
4.1	Petrografia	16
4.2	Química mineral	19
4.2.1	Rochas graníticas	21
4.2.2	Rochas alcalinas	23
4.3	Catodoluminescência	24
4.3.1	Rochas graníticas	24
4.3.2	Rochas alcalinas	30
5	Discussão	33
6	Conclusões	38
	Referências bibliográficas	39

1 Introdução

A apatita é um dos minerais da classe dos fosfatos mais comuns na maioria das rochas ígneas (Piccoli e Candela 2002), mas também de ocorrência comum em rochas metamórficas e sedimentares (Deer *et al.* 2010). A estrutura cristalina da apatita admite a incorporação de uma variedade de cátions e ânions na forma de soluções sólidas, o que possibilita o registro de processos pré a pós-magmáticos atuantes (Zirner *et al.* 2015, Pan e Fleet 2002, Piccoli e Candela 2002).

Trabalhos recentes (Bruand *et al.* 2017, Bruand *et al.* 2014, Wang *et al.* 2014, Zirner *et al.* 2015) relacionam a variação da composição química de elementos traço em cristais de apatita de diferentes origens magmáticas a estágios de cristalização fracionada, processos metassomáticos tardios e evolução de fluidos hidrotermais.

São escassos estudos de catodoluminescência (CL) óptica e espectral em conjunto com análise química (EDS) de cristais de apatita para estudos petrogenéticos (Lisowiec *et al.* 2013, Kempe e Götze 2002). Análises desse tipo têm tido foco em geologia exploratória (Bouzari *et al.* 2016, Mao *et al.* 2016).

O objetivo deste trabalho é correlacionar a composição química de cristais de apatitas magmáticas, juntamente com sua assinatura em CL óptica e espectral com a proveniência geotectônica. Para tanto, são analisados cristais de apatitas de rochas graníticas de diversas tipologias dos seguintes plútons: Complexo Granítico Cunhaporanga (I-granito), Suíte Granítica Valsungana (I-granito), Supersuíte Granítica G2 (S-granito), Granito Serra Branca (A-granito), além de apatitas de rochas alcalinas: Sienito Tunas, Gabro José Fernandes e Carbonatito Jacupiranga.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Minerais do Supergrupo da Apatita

Apatita é o termo genérico que designa um supergrupo de minerais com mais de quarenta membros, subdivididos em cinco grupos: apatita, belovita, britolita, elestadita e hedifano (Hughes e Rakovan 2015). Esses minerais compõem as classes dos fosfatos (grupo aniônico PO_4^{3-}), vanadatos (VO_4^{3-}), arseniados (AsO_4^{3-}), silicatos (SiO_4^{3-}) e sulfatos (SO_4^{3-}), sendo acessórios mais comuns na grande variedade de rochas ígneas (Hughes e Rakovan 2015, Deer *et al.* 2010).

Segundo Hughes e Rakovan (2015), esses minerais fazem parte do sistema cristalográfico hexagonal (grupo espacial $P6_3/m$) e sua célula unitária compreende tetraedros (por exemplo, PO_4), ligados a dois sistemas de poliedros catiônicos (Figura 1): um prisma trigonal triencapuzado (no exemplo CaO_9) e um poliedro irregular ($CaO_6(F,Cl,OH)$). A fórmula geral dos minerais do supergrupo da apatita é $^{IX}M1_2^{VII}M2_3(^{IV}TO_4)_3X$, em que os sítios M1 e M2 são ocupados por cátions divalentes, trivalentes e tetravalentes (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} , Sn^{2+} , Zn^{2+} , ETR^{3+} , U^{4+} e Th^{4+}), o sítio T é ocupado por cátions como Si^{4+} , P^{5+} , V^{5+} , As^{3+} e S^{6+} , e o sítio X, por F^- , Cl^- e OH^- .

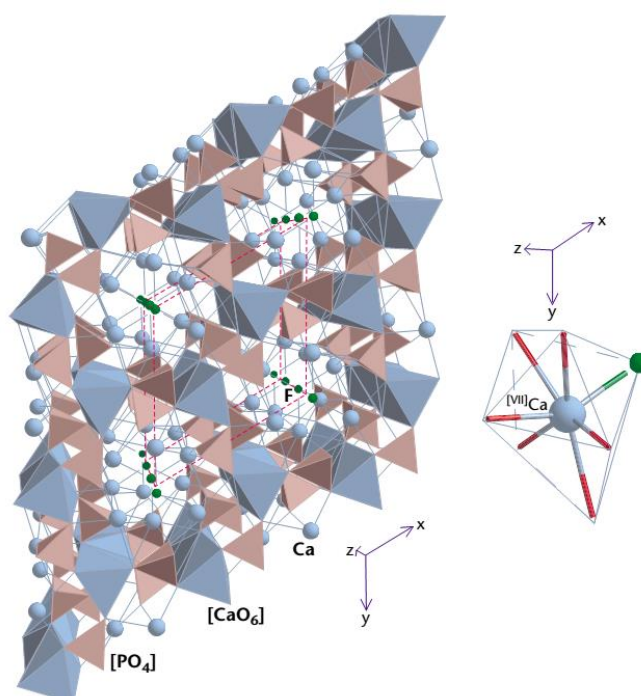


Figura 1 – Estrutura cristalina da fluorapatita, segundo Stosch (2000). Poliedros irregulares (CaO_6 , em azul) são ligados a tetraedros (PO_4 , em marrom), a prisma trigonal triencapuzado (Ca, esfera azul) e a um ânion (F, esfera verde).

A fluorapatita $[Ca_{10}(PO_4)_6F(F,Cl,OH)]$ é o mineral do supergrupo da apatita mais comum nos sistemas magmáticos (Piccoli e Candela 2002), acomodando uma grande diversidade de elementos químicos incompatíveis com o líquido magmático, a partir do qual este mineral se cristaliza. Esses elementos podem apresentar alto coeficiente de partição para a apatita, sendo incorporados em sua estrutura cristalina

na forma de soluções sólidas acopladas (Zirner *et al.* 2015, Chu *et al.* 2009), resultado de menor ou maior atividade de Na, Si e ETR do magma.

De acordo com Piccoli e Candela (2002), a concentração dos elementos traços em apatita magmática é bastante dependente de diversos fatores, como: a composição magmática inicial, a fugacidade de oxigênio e o grau de fracionamento da rocha.

Estudos de química mineral sobre apatita de diferentes plútons (Belousova *et al.* 2001), com variados graus de fracionamento revelam que, em geral, elementos como o Mn e ETR concentram-se conforme o fracionamento magmático avança, ao passo que a composição de Sr tem relação apenas com a composição da rocha original. A atividade de Mn é também relacionada pelos autores como resultado de variações da fugacidade de oxigênio do magma, uma vez que Mn^{2+} substitui o Ca^{2+} em condições redutoras devido à semelhança de potencial iônico entre esses cátions.

2.2 Análise da química mineral por MEV-EDS

A caracterização das espécies minerais é feita com base nos grupos aniônicos e catiônicos que compõem sua estrutura cristalina. A análise química semi-quantitativa em apatita visa obter as proporções de cátions e ânions, que são posteriormente recalculados com base em determinado número de ânions.

A técnica de espectroscopia de dispersão de energia (*energy dispersive X-Ray spectroscopy – EDS*) é comumente utilizada para a microanálise mineral. Ela se baseia na quantificação da energia do fóton de raios X emitido pelo material quando nele se incide um feixe de elétrons. A determinação dos elementos químicos ocorre conforme a Lei de Moseley, em que para cada elemento químico (de certo número atômico), existem comprimentos de onda de raios X característicos de dado estado energético (Mannheimer 2002). Em geral, o espectrômetro de EDS é acoplado ao microscópio eletrônico de varredura (MEV).

Estudos de Lavrent'ev *et al.* (2015) comparam a utilização da técnica de MEV-EDS com análises por microsonda eletrônica e, segundo os autores, a acurácia das duas técnicas se mostra semelhante para as análises de componentes

químicos maiores ($>10\%_{\text{peso}}$) e menores (1 e $10\%_{\text{peso}}$). Para elementos com composição menor que $1\%_{\text{peso}}$ a microsonda eletrônica apresenta resultados com erros analíticos uma ordem de grandeza inferior.

Segundo Zupancic *et al.* (2016), que aplicam a técnica de MEV-EDS na caracterização de minerais detríticos (apatita, monazita, xenotímio e zircão), o limite de detecção para óxidos nestes minerais é de cerca de $0,3\%_{\text{peso}}$.

2.3 Catodoluminescência

A catodoluminescência (CL) é a forma de luminescência resultante da interação de um feixe de elétrons com determinado sólido (Götze 2012). Trata-se de um fenômeno decorrente da absorção e emissão de energia pelo material, causado principalmente pela presença de centros ativadores e/ou inibidores, que são em geral cátions, ou mesmo devido a defeitos do retículo cristalino, vacâncias, alterações e/ou deformações cristalinas (Götze 2012).

Bruand *et al.* (2017) apresentam aplicação da técnica de imageamento por catodoluminescência monocromática (MEV-CL) e por elétrons retroespalhados (MEV-BSE) na interpretação de zoneamentos em apatita, visando compreender a história evolutiva do magma a partir do qual esse mineral foi cristalizado.

Os centros ativadores de luminescência na apatita são Mn^{2+} , $\text{Eu}^{2+,3+}$ e UO^{2+} , distribuídos em uma grande variedade de bandas de emissão (MacRae e Wilson 2008, Barbarand e Pagel 2001, Waychunas 2002, Kempe e Götze 2002). São observadas luminescência desde o ultravioleta (312 nm, ativado pelo Gd^{3+}), passando pelo visível (560 nm, ativado pelo Mn^{2+}) até o infravermelho (1540 nm, ativado pelo Er^{3+}). A análise de CL espectral é uma ferramenta indireta na identificação de cátions presentes na estrutura cristalina de apatitas, capaz de diferenciar cristais gerados a partir de magmas de composições distintas.

2.4 Contextualização geológica e localização das amostras estudadas

Segundo Barbarin (1990) as rochas graníticas podem ser classificadas com relação ao ambiente tectônico em orogênicas (incluindo os granitos cálcio-alcalinos

de tipologia I e S, respectivamente de origem ígnea e sedimentar), anorogênicas (granitos da série alcalina e toleítica, respectivamente tipo A e tipo M) e transicionais (variação entre os tipos acima descritos). Rochas alcalinas não graníticas são geradas em diversos ambientes intraplaca (Fitton e Upton 1987) e serão estudadas nesse trabalho de forma separada das graníticas.

As apatitas analisadas neste trabalho são magmáticas, provenientes de granitos tipo I (Complexo Granítico Cunhaporanga e Granito Valsungana), tipo S (Supersuíte Granítica G2) e tipo A (Granito Serra Branca), além de rochas alcalinas como sienito (Sienito Tunas), gabro alcalino (Gabro José Fernandes) e carbonatito (Carbonatito Jacupiranga). A localização desses plútons se encontra na Figura 2.

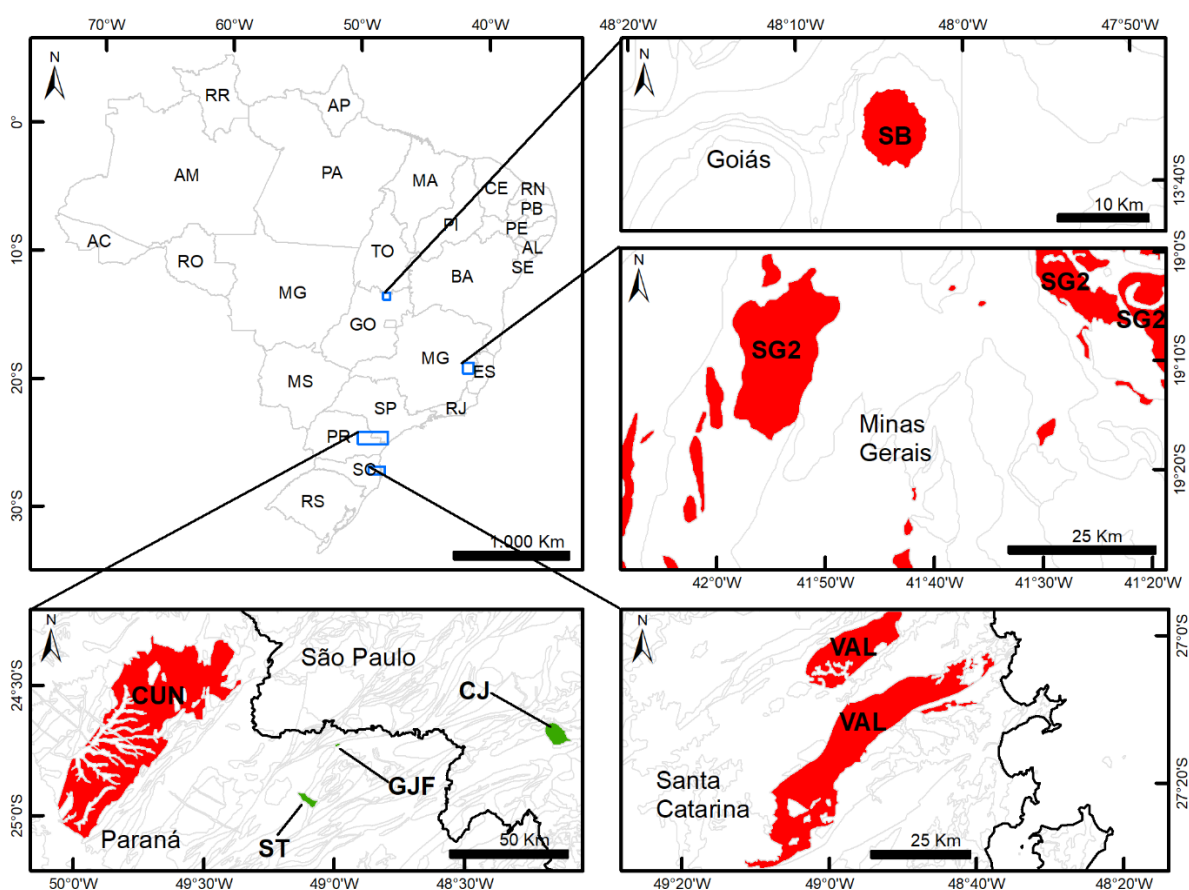


Figura 2 - Localização dos plútons cujas apatitas são estudadas neste trabalho. Siglas: SB:Granito Serra Branca, SG2: Supersuíte Granítica G2, VAL: Suíte Granítica Valsungana, CUN: Complexo Granítico Cunhaporanga, ST: Sienito Tunas, GJF: Gabro José Fernandes, CJ: Carbonatito Jacupiranga. Em vermelho as rochas graníticas, em verde as alcalinas. Modificado de CPRM (2004).

2.4.1 Complexo Granítico Cunhaporanga

O Complexo Granítico Cunhaporanga, neste trabalho *Granito Cunhaporanga*, de tipologia I predominante, tem tendência cálcio-alcálica, está localizado no Domínio Apiaí do Cinturão Ribeira, no Primeiro Planalto Paranaense, alongado segundo direção NE-SW e é intrusivo em rochas metassedimentares da Faixa Itaiacoca (Prazeres Filho, 2000).

Trata-se de um batólito neoproterozoico (625-590 Ma por U-Pb, Prazeres Filho *et al.* 2003), composto por três unidades graníticas: i) Ribeirão do Butiá, unidade predominante no complexo, constituída por hornblenda-biotita monzogranitos porfiríticos, com afinidade cálcio-alcálica de tipo I; ii) Santa Rita, caracterizada por biotita monzogranitos porfiríticos, com afinidade cálcio-alcálica de tipo S; e iii) Piraí do Sul, constituído por biotita monzogranitos com afinidade alcálica de tipo A. As amostras de granito analisadas neste trabalho se referem à Unidade Ribeirão do Butiá.

2.4.2 Suíte Granítica Valsungana

A Suíte Granítica Valsungana, neste trabalho *Granito Valsungana*, apresenta tendência cálcio-alcálica de tipo I, localiza-se no Estado de Santa Catarina, e é intrusivo em rochas metassedimentares do Grupo Brusque, Cinturão Dom Feliciano (Hueck *et al.* 2016, Basei *et al.* 2011).

O Granito Valsugana tem idade neoproterozoica (588 ± 6 Ma SHRIMP U-Pb), é composto predominantemente por monzogranitos e sienogranitos, com textura porfirítica, dispostos em dois batólitos (Norte e Sul) e quatro stocks (Basei *et al.* 2011). De acordo com os autores, o magmatismo que gerou o granito é sin a pós-orogênico, tendo evoluído com contribuição de rochas crustais. A amostra analisada neste trabalho é da unidade de sienogranitos porfiríticos do batólito granítico Valsungana Sul.

2.4.3 Supersuíte Granítica G2

A Supersuíte Granítica G2, aqui denominada *Granito SG2*, é de tipologia S cálcio-alcálica, e se localiza na Faixa Araçuaí, no estado de Minas Gerais (Pedrosa-Soares *et al.* 2011).

De idade neoproterozoica (585-560 Ma U-Pb), a Supersuíte Granítica G2 é composta por granitos a duas micas, muscovita leucogranitos, silimanita granitos, granada leucogranitos e localmente granada tonalitos (Pedrosa-Soares *et al.* 2011). É subdividida em sete unidades: Ataleia, Carlos Chagas, Montanha, Nanuque, Pescador, Urucum e Wolf. As amostras analisadas neste trabalho pertencem à unidade de silimanita e granada tonalito.

2.4.4 Granito Serra Branca

O *Granito Serra Branca*, tipo A, com tendência alcalina, se localiza no município de Minaçu (GO), tem idade mesoproterozoica e é intrusivo em quartzitos do Grupo Araí, da Faixa Araguaia (Pinto-Coelho 1996).

É composto por sienogranitos heterogranulares a porfiríticos, granitos com topázio e greisens estaníferos. Fases de alteração hidrotermal obliteram parcialmente a assembleia mineral das rochas do maciço granítico (Pinto-Coelho (2005) e Pinto-Coelho (1996), resultando em distintos litotipos: biotita sienogranitos, muscovita-biotita sienogranitos, e muscovita granitos. As amostras analisadas neste trabalho são das unidades de biotita granito e muscovita granito.

2.4.5 Sienito Tunas

O *Sienito Tunas*, plúton alcalino, se localiza no município de Tunas do Paraná (PR), tem idade do Cretáceo Superior (84,7 Ma por U-Pb–SHRIMP), e seu alojamento é associado a reativação do Lineamento São Jerônimo-Curiúva (Siga Jr *et al.* 2007).

Segundo Xavier (2016) e Vasconcellos (1991), é intrusivo em rochas metassedimentares e metavulcanossedimentares do Grupo Açungui, e compreende

predominantemente álcali-feldspato sienitos e traquitos, além de brechas vulcânicas e monzonitos. As amostras analisadas são de álcali-feldspato sienitos.

2.4.6 Gabro José Fernandes

O *Gabro José Fernandes*, Cretáceo Inferior (134,93 Ma por U-Pb), com tendência alcalina basanítica, se localiza no município de Adrianópolis (PR), é intrusivo em rochas metassedimentares do Grupo Votuverava (Almeida, 2016). Segundo a autora, os litotipos são representados por gabros, monzogabros, quartzo monzogabro e gabros bandados. A amostra analisada neste trabalho se refere à unidade de gabros.

2.4.7 Carbonatito Jacupiranga

O *Carbonatito Jacupiranga* se localiza no município de Cajati (SP), com idade do Cretáceo Inferior (134,9 Ma por U-Pb-SHRIMP), intrusivo em rochas metassedimentares da Formação Turvo-Cajati e em rochas graníticas da Suíte Itapeúna (Chmyz, 2017).

Além de cálcio-carbonatitos (sövito), também ocorrem ijolitos, dunitos, piroxenitos, sienitos e monzonitos (Chmyz, 2017). Segundo a autora, a intrusão é contemporânea ao magmatismo mesozoico da Província Magmática Paraná-Etendeka. A amostra analisada neste trabalho é da unidade de cálcio-carbonatitos.

3 Materiais e métodos

Para alcançar os objetivos propostos para a pesquisa, foram executados os seguintes métodos:

- i. Análise petrográfica detalhada por microscopia óptica de luz transmitida em doze lâminas delgadas, sendo: duas do Complexo Granítico Cunhaporanga, uma do Granito Valsungana, duas da Suíte Granítica G2, três do Granito Serra Branca, duas do Sienito Tunas, uma do Gabro José Fernandes e uma do Carbonatito de Jacupiranga. Foram selecionados cristais de apatita para análises em MEV-EDS e catodoluminescência. O microscópio petrográfico utilizado é OlympusBX60 do

Laboratório de Pesquisa em Microscopia (LAPEM) do Departamento de Geologia da Universidade Federal do Paraná;

- ii. Análise por catodoluminescência óptica em sete lâminas delgadas (previamente descritas), com obtenção de imagens de catodoluminescência dos cristais de apatita. O sistema de CL óptica é do tipo CITL MK5-2, acoplado a um microscópio petrográfico Olympus BX60. Para obtenção de imagens, o sistema funciona sob vácuo a 0,003 mbar, corrente a 1.200 mA e tensão a 12 kV. Análises realizadas no Laboratório de Análise de Minerais e Rochas do Departamento de Geologia da Universidade Federal do Paraná;
- iii. Obtenção de espectros de distribuição de bandas de luminescência em sete lâminas delgadas, nos cristais com imagem de CL já capturadas. O sistema de CL é da marca Gatan, modelo Mono CL4mPlus, acoplado ao microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6360LV. Para a obtenção dos espectros, o sistema opera sob tensão 10kV, *spotsize* de 55, distância de trabalho a 12 mm e tensão aplicada na fotomultiplicadora de 1,3 kV. Aquisição em comprimentos de onda entre 300 e 800 nm, a velocidade de 2nm/s. Análises efetuadas no Centro de Microscopia Eletrônica do Setor de Ciências Biológicas da Universidade Federal do Paraná. As amostras foram metalizadas com Au durante 15 s;
- iv. Determinação das bandas de emissão de luminescência a partir da deconvolução dos espectros em curvas gaussianas e obtenção dos picos centrados. O processo é realizado no *software OpticalFit*, cedido pelo CSIRO Australia (*Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation*). Os cátions ativadores para cada luminescência foram atribuídos a partir do banco de dados de MacRae e Wilson (2008);
- v. Análises químicas semiquantitativas em EDS sobre cristais de apatita de doze lâminas delgadas não metalizadas, em microscópio eletrônico modelo TESCAN VEGA3 LMU, pertencente ao Centro de Microscopia Eletrônica do Setor de Ciências Biológicas da Universidade Federal do Paraná. Os parâmetros utilizados são vácuo a 20 Pa, tensão a 15kV, janela Bi 15, análises pontuais com tempo de aquisição de 60 segundos. Tratamento dos dados estatísticos em ferramenta Action 2.9 e a análise de variância (ANOVA) pelo método Scott-Knott (Scott e Knott, 1974) no *software Sisvar 5.6*.

4 Resultados

4.1 Petrografia

A descrição petrográfica foi feita em doze lâminas delgadas, sendo duas do Granito Cunhaporanga (CUN-1 e CUN-2), uma do Granito Valsungana (VAL-1), duas do Granito SG2 (SG2-1 e SG2-2), três do Granito Serra Branca (SB-1, SB-2 e SB-3), duas do Sienito Tunas (ST-1 e ST-2), uma do Gabro José Fernandes (GJF-1) e uma do Carbonatito Jacupiranga (CJ-1).

Granito Cunhaporanga

A amostra CUN-1 tem cor cinza rosado, leucocrática, com granulação média a grossa, estrutura maciça e textura inequigranular porfirítica. A associação mineral da matriz é composta por andesina (35%), microclínio (20%), quartzo (20%), hornblenda (20%), biotita (5%), epidoto (traços) e opacos (traços). Como acessórios ocorrem zircão, titanita e apatita. Sericita e clorita representam os minerais de desestabilização do feldspato e hornblenda. Os fenocristais são de feldspato alcalino e têm granulação predominantemente grossa, ao passo que a andesina tem granulação média. Os cristais de apatita nesta amostra têm granulação muito fina (50 a 200 μm), são subédricos a euédricos hexagonais, e estão inclusos em quartzo, feldspato e biotita. A rocha é um monzogranito porfirítico.

A amostra CUN-2 tem cor rosa esbranquiçado, índice de cor leucocrático, granulação média, estrutura maciça e textura equigranular. É composta por microclínio (40%), quartzo (25%), andesina (20%), biotita (15%), clorita (traços) e opacos (traços). Ocorrem minerais acessórios como zircão e apatita. Observa-se que os cristais de feldspato estão parcialmente sericitizados. A apatita nesta amostra ocorre na forma de finos cristais (100 μm) anédricos a subédricos hexagonais, inclusos em quartzo e microclínio. A rocha é um sienogranito.

Granito Valsungana

A amostra VAL-1 é uma rocha de cor cinza esbranquiçado, hololeucocrática, granulação média a muito grossa, estrutura maciça a fracamente foliada e textura

inequigranular porfirítica. A matriz de granulação média é composta por feldspato alcalino (40%), quartzo (40%), andesina (10%) e biotita (10%). Os fenocristais são de feldspato alcalino e têm granulação muito grossa (até 3 cm). Apatita e zircão são os principais acessórios. A apatita ocorre como cristais muito finos (80 a 150 μm) subédricos a anédricos inclusos na biotita e no quartzo. A rocha é um sienogranito porfirítico.

Granito SG2

A amostra SG2-1 tem cor cinza escuro, mesocrática, granulação fina, com estrutura foliada e textura equigranular. A composição mineral é: biotita (40%), andesina (30%), quartzo (25%) e silimanita (5%), além de acessórios como zircão e apatita. A apatita ocorre como cristais muito finos (10 a 30 μm), subédricos alongados, inclusos principalmente no quartzo. A rocha é um silimanita-biotita melatonalito.

A amostra SG2-2 tem cor cinza, leucocrática, granulação média a grossa, com estrutura maciça e textura inequigranular porfirítica. Compõem esta rocha quartzo (45%), andesina (35%), biotita (15%) e granada (5%). Ocorre como acessórios apatita e zircão. Os cristais de apatita desta amostra têm granulação fina (50 a 200 μm), são euédricos hexagonais a subédricos. A rocha é um granada-biotita tonalito porfirítico.

Granito Serra Branca

A amostra SB-1 tem cor cinza rosada, índice de cor leucocrático, granulação média a grossa, estrutura maciça e textura equigranular a heterogranular. Os minerais que compõem esta rocha são: feldspato alcalino (35%), quartzo (30%), mica branca (20%), oligoclásio (10%) e biotita (5%). Zircão, apatita e monazita são os principais acessórios. A apatita se dispõe em cristais finos (150 μm), anédricos, arredondados, inclusos no quartzo, no feldspato alcalino e na biotita. A rocha é um sienogranito.

A amostra SB-2 tem cor cinza rosada, é hololeucocrática, com granulação média, estrutura maciça e textura equigranular. A assembleia mineral é composta

por quartzo (40%), feldspato alcalino (25%), mica branca (20%) e plagioclásio (15%). Os acessórios são apatita e monazita. Os cristais de apatita são finos (100 a 500 μm), subédricos a anédricos, inclusos no quartzo. A rocha é um sienogranito.

A amostra SB-3 é cinza rosada, tem índice de cor hololeucocrático, granulação média, estrutura maciça e textura equigranular a heterogranular. Os minerais que compõem a rocha: quartzo (40%), feldspato alcalino (40%), plagioclásio (5%), mica branca (10%) e biotita (5%). Como acessórios ocorrem apatita, monazita e zircão. Os cristais de apatita (granulometria de 50 a 100 μm) estão inclusos no quartzo, feldspato alcalino e na biotita. A rocha é um álcali-feldspato granito.

Nas três amostras estudadas a mica branca ocorre como produto da desestabilização da biotita, feldspato alcalino e plagioclásio.

Sienito Tunas

A amostra ST-1 tem cor verde escuro, índice de cor leucocrático, granulação média a grossa, estrutura maciça e textura equigranular a heterogranular. A rocha é composta predominantemente por feldspato alcalino mesopertítico (85%), egirina-augita (10%), biotita (5%) e opacos (traços). A apatita é o principal mineral acessório, sob cristais de granulação fina (500 μm), euédricos tabulares a quadrados, inclusos no feldspato alcalino. A rocha é um álcali-feldspato sienito.

A amostra ST-2 é cinza claro, tem índice de cor leucocrático, granulação média à grossa, estrutura maciça e textura heterogranular. A rocha é composta por feldspato alcalino mesopertítico (85%), anfibólio sódico (10%), egirina (5%), biotita (traços) e opacos (traços). O principal acessório é a apatita, disposta em cristais de granulação fina (até 100 μm), euédricos quadrados a subédricos arredondados. A rocha é um álcali-feldspato sienito.

Gabro José Fernandes

A amostra GJF-1 tem cor cinza escuro a preto, índice de cor melanocrático, granulação média, estrutura maciça e textura equigranular subofítica. A composição

mineral é: labradorita (50%), clinopiroxênio cálcico (40%), olivina (iddingsita, 5%), clorita (traços), epidoto (traços) e quartzo (intersticial, traços). O principal acessório é a apatita fina (até 1 mm) disposta em forma acicular a hexagonal inclusa no plagioclásio. A rocha é um olivina gabro.

Carbonatito Jacupiranga

A amostra CJ-1 tem cor cinza esbranquiçado, índice de cor ultramelanocrático, granulação grossa, estrutura maciça a localmente cumulática e textura heterogranular grossa. A rocha é composta por calcita (85%), apatita (10%), magnetita (5%), clinopiroxênio cálcico (traços), flogopita (traços), talco (traços) e serpentina (traços). Os cristais de apatita têm granulação média (até 5 mm), são subédricos arredondados e em amostra de mão têm cor verde claro. A rocha é um cálcio carbonatito.

4.2 Química mineral

A análise química semi-quantitativa por MEV-EDS em cristais de apatita foi obtida para os seguintes óxidos: P₂O₅, CaO, SrO, Na₂O, além de F. Eventualmente foram dosadas composições de Cl, Ce₂O₃ e La₂O₃. Os resultados analíticos, bem como os cátions e ânions recalculados para átomos por fórmula unitária (a.f.u.) constam no Apêndice 1.

Para todas as amostras, os valores de CaO e P₂O₅, juntamente com o ânion F, são os mais representativos. A média de CaO nos cristais analisados é de 49,97±0,54 %_{peso}, de P₂O₅ (43,23±0,39 %_{peso}), de SrO (0,74±0,05 %_{peso}), de Na₂O (2,93±0,48 %_{peso}). O F apresenta valores médios de 2,79±0,23 %_{peso}. A tabela com os cálculos estatísticos e os parâmetros utilizados encontra-se no Apêndice 2.

A fórmula média das apatitas analisadas é Ca_{8,9-9,1}Na_{0,8-1,1}Sr_{0,1}(PO₄)_{6,1-6,2}F_{1,4-1,6}(OH)_{0,6-0,7}. Uma vez que ocorre Ca, P e F como constituintes mais abundantes, é possível afirmar que se trata de flúorapatita.

Conforme observado em diagramas tipo *boxplot* (Figura 3), a distribuição dos dados para cada rocha estudada apresenta-se dispersa, de forma que um valor

químico de apatita pode ser atribuído a uma ou mais rochas analisadas. Nota-se também, entretanto, que a flutuação dos dados é característica para cada população amostral (rocha), possibilitando utilização de métodos de análise de variância para separar grupos correspondentes.

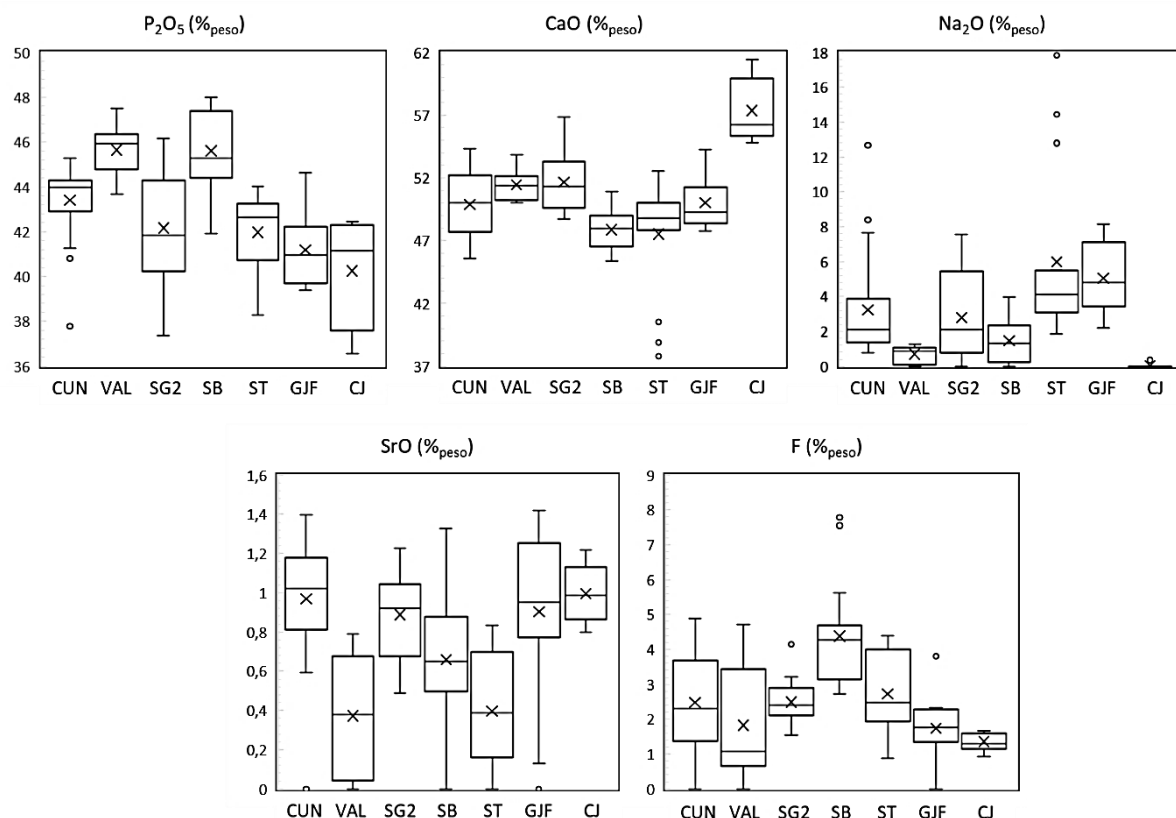


Figura 3 – Diagramas de caixa (*boxplot*) com a projeção da distribuição amostral dos cristais de apatita nas diferentes variáveis químicas. Siglas conforme Figura 2.

A partir da análise de variância pelo método Scott-Knott, as apatitas do Granito Cunhaporanga são correspondentes com as do Granito SG2 em quatro variáveis (CaO, SrO, Na_2O e F) e as do Gabro José Fernandes têm correspondência com as do Carbonatito Jacupiranga em três variáveis (P_2O_5 , SrO e F). Os resultados de correspondência de duas variáveis: Granito Cunhaporanga e Gabro José Fernandes (CaO e SrO), Granito Valsungana e Granito Serra Branca (P_2O_5 e Na_2O), Granito Valsungana e Gabro José Fernandes (CaO e F), Granito Valsungana e Carbonatito Jacupiranga (Na_2O e F), Granito SG2 e Sienito Tunas (P_2O_5 e F), e Granito SG2 e Gabro José Fernandes (CaO e SrO). A tabela completa com o resultado do teste de Scott-Knott encontra-se no Apêndice 3.

A projeção dos dados químicos de apatitas em diagramas binários mostra que tanto os granitos (Figura 4 a,c,e), quanto as rochas alcalinas (Figura 4b,d,f) possuem campos correlacionáveis de Ca, P, Na, F e SrO. Optou-se por analisar separadamente esses dois grupos de rochas (graníticas e alcalinas), uma vez que os dados apresentam-se dispersos em regiões mutuamente sobrepostas. Neste sentido, foram delineados os campos de dispersão amostral das apatitas para cada rocha estudada (Figura 4).

4.2.1 Rochas graníticas

As apatitas dos granitos analisados apresentam comportamento químico bastante semelhante entre si, com regiões sobrepostas (Figura 4 a,c,e). No entanto é possível notar que a tendência de dispersão é visível em cada tipo de granito.

O *Granito Cunhaporanga* apresenta cristais de apatita com valores médios de CaO ($49,9 \pm 0,68$ %_{peso}), P₂O₅ ($43,42 \pm 0,44$ %_{peso}), SrO ($0,97 \pm 0,08$ %_{peso}), Na₂O ($3,24 \pm 0,79$ %_{peso}) e F ($2,48 \pm 0,37$ %_{peso}). Conforme Figura 4 (a,c,e), a dispersão dos valores nos diagramas de Ca vs. Na, Ca vs. SrO, Ca vs. F é intermediária entre os granitos Serra Branca e SG2, e comparável com o Granito Valsungana, no que se refere aos valores de Ca. As apatitas têm fórmula estrutural média $\text{Ca}_{9,0}\text{Na}_{1,1}\text{Sr}_{0,1}(\text{PO}_4)_{6,2}\text{F}_{1,3}(\text{OH})_{0,7}$.

Os cristais de apatita analisados do *Granito Valsungana* apresentam valores médios de CaO ($51,47 \pm 0,63$ %_{peso}), P₂O₅ ($45,64 \pm 0,59$ %_{peso}), SrO ($0,37 \pm 0,15$ %_{peso}), Na₂O ($0,69 \pm 0,25$ %_{peso}) e F ($1,83 \pm 0,84$ %_{peso}). O campo em que os valores químicos projetam-se (Figura 4 a,c,e) mostra que em relação aos demais granitos, os valores de Ca são comparáveis ao Granito Cunhaporanga, e os valores de SrO comparáveis ao Granito Serra Branca, tendo estes cristais os valores médios mais baixos de sódio e flúor. A fórmula estrutural média das apatitas é $\text{Ca}_{9,0}\text{Na}_{0,2}(\text{PO}_4)_{6,3}\text{F}_{1,0}(\text{OH})_{1,1}$.

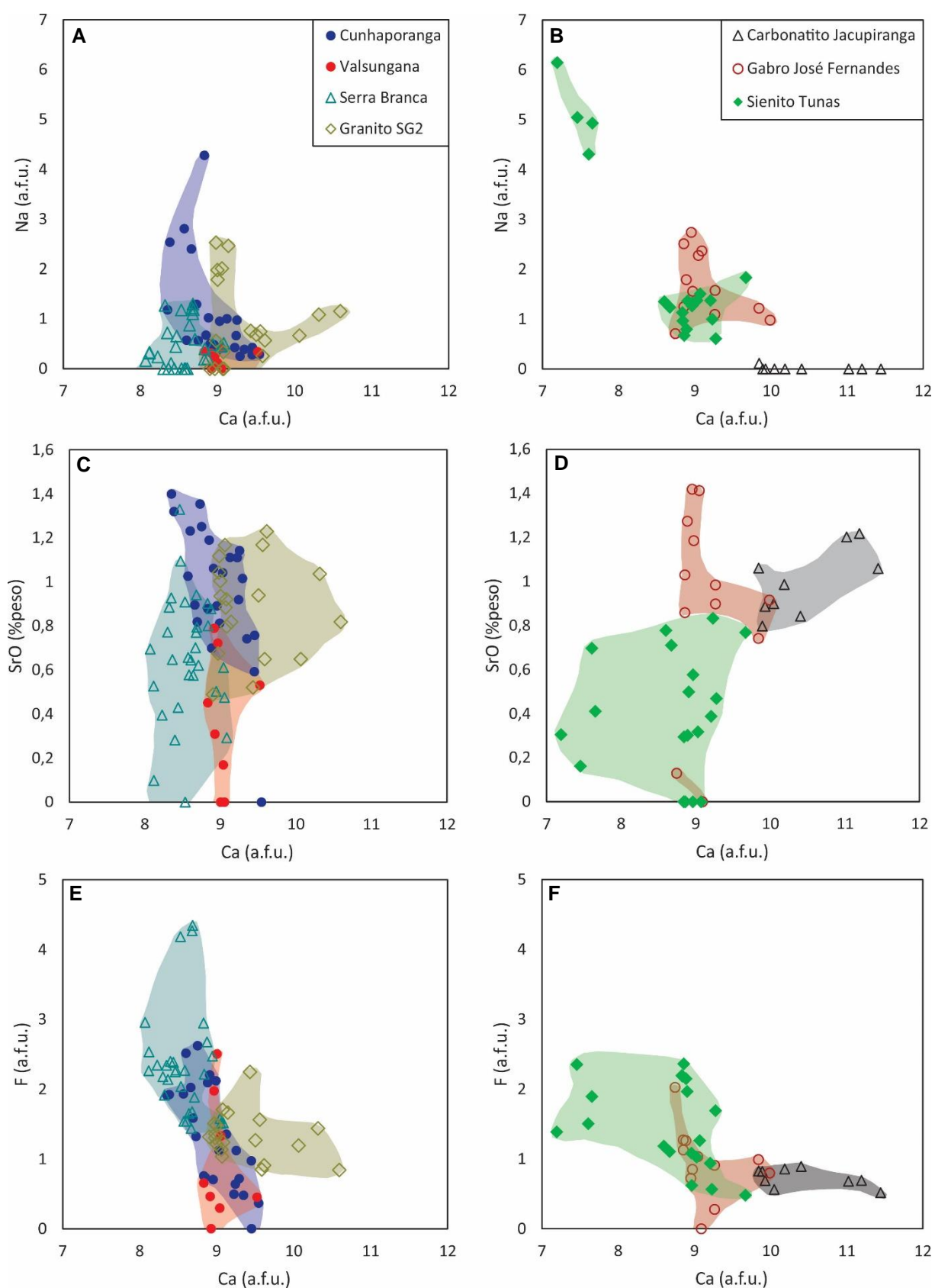


Figura 4 – Diagramas binários com projeção das composições químicas dos cristais de apatita analisados. Rochas graníticas: a, c, e. Rochas alcalinas: b, d, f.

Para o *Granito SG2*, os cristais de apatita têm composições médias de CaO ($50,96 \pm 1,16$ %_{peso}), P₂O₅ ($41,98 \pm 0,81$ %_{peso}), SrO ($0,86 \pm 0,08$ %_{peso}), Na₂O ($3,54 \pm 1,27$ %_{peso}) e F ($2,48 \pm 0,18$ %_{peso}). Os campos das composições em diagramas binários (Figura 4 a,c,e) mostram que a dispersão dessas amostras está em composições maiores de Ca com relação aos demais granitos, estando localizada quase sempre ao contrário do observado no Granito Serra Branca, tendo regiões de dispersão comum com os granitos Cunhaporanga e Valsungana. A fórmula estrutural média dos cristais analisados é $\text{Ca}_{9,4}\text{Na}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}(\text{PO}_4)_6,0\text{F}_{1,3}(\text{OH})_{0,7}$.

As apatitas do *Granito Serra Branca* apresentam-se com composições médias de CaO ($47,88 \pm 0,36$ %_{peso}), P₂O₅ ($45,61 \pm 0,44$ %_{peso}), SrO ($0,66 \pm 0,07$ %_{peso}), Na₂O ($1,46 \pm 0,32$ %_{peso}) e F ($4,37 \pm 0,33$ %_{peso}). Devido à menor média de composição de CaO entre os granitos, estas amostras estão dispersas entre 8 e 9 *a.f.u.* de Ca, e forma campos relativamente separados das demais rochas, com altos valores de F e baixos de Na (Figura 4 a,c,e). A fórmula estrutural das apatitas do Granito Serra Branca é $\text{Ca}_{8,6}\text{Na}_{0,5}\text{Sr}_{0,1}(\text{PO}_4)_6,4\text{F}_{2,3}(\text{OH})_{0,1}$.

4.2.2 Rochas alcalinas

As apatitas das três rochas alcalinas apresentam-se dispersas em campos conforme mostrado na Figura 4 (b,d,f), tendo campos sobrepostos principalmente entre o Sienito Tunas e o Gabro José Fernandes, e um campo isolado do Carbonatito Jacupiranga.

Os cristais de apatita analisados do *Sienito Tunas* têm valores médios de CaO ($47,52 \pm 1,36$ %_{peso}), P₂O₅ ($41,97 \pm 0,56$ %_{peso}), SrO ($0,40 \pm 0,09$ %_{peso}), Na₂O ($6,00 \pm 1,49$ %_{peso}), Ce₂O₃ ($1,11 \pm 0,21$ %_{peso}), La₂O₃ ($0,08 \pm 0,10$ %_{peso}) e F ($2,72 \pm 0,35$ %_{peso}). Os campos com os dados projetados (Figura 4 b,d,f) mostram que os cristais de apatita do sienito têm composições baixas a intermediárias de Ca, baixas de SrO e variáveis de Na. A fórmula estrutural média é $\text{Ca}_{8,7}\text{Na}_2\text{Ce}_{0,1}(\text{PO}_4)_6,1\text{F}_{1,5}\text{Cl}_{0,1}(\text{OH})_{0,5}$.

Para o *Gabro José Fernandes*, os cristais de apatita têm composições médias de CaO ($50,01 \pm 0,81$ %_{peso}), P₂O₅ ($41,20 \pm 0,65$ %_{peso}), SrO ($0,90 \pm 0,18$ %_{peso}), Na₂O ($5,04 \pm 0,77$ %_{peso}), Ce₂O₃ ($0,46 \pm 0,19$ %_{peso}) e F ($1,74 \pm 0,37$ %_{peso}). Conforme observado na Figura 4 (b,d,f), as apatitas do gabro apresentam valores

intermediários de Ca em relação ao Sienito Tunas e ao Carbonatito Jacupiranga, com composições de Na semelhantes ao sienito, e Sr semelhantes ao carbonatito. A fórmula estrutural média dos cristais analisados é $\text{Ca}_{9,1}\text{Na}_{1,7}\text{Sr}_{0,1}(\text{PO}_4)_6,0\text{F}_{0,9}\text{Cl}_{0,2}(\text{OH})_{0,9}$.

As apatitas do *Carbonatito Jacupiranga* apresentam-se com composições médias de CaO ($57,36 \pm 1,14$ %_{peso}), P₂O₅ ($40,25 \pm 1,10$ %_{peso}), SrO ($0,99 \pm 0,07$ %_{peso}), Na₂O ($0,04 \pm 0,05$ %_{peso}) e F ($1,36 \pm 0,12$ %_{peso}). As amostras analisadas apresentam a menor composição relativa de sódio e a maior de cálcio, resultando em campos nos diagramas binários que se distinguem das apatitas das demais rochas alcalinas e graníticas (Figura 4). A fórmula estrutural das apatitas do Carbonatito Jacupiranga é $\text{Ca}_{10,4}\text{Sr}_{0,1}(\text{PO}_4)_5,8\text{F}_{0,7}(\text{OH})_{1,3}$.

4.3 Catodoluminescência

Em catodoluminescência óptica, os cristais de apatita de todas as rochas analisadas apresentam forte luminescência de cor predominantemente verde amarelada, a localmente azulada. Por vezes observam-se zoneamentos em CL pancromática (imageamento por MEV-CL), que revelam diferentes bandas de emissão, observadas em espectros pontuais relativos ao núcleo e à borda dos cristais. A partir da análise integrada de catodoluminescência óptica e espectral é possível determinar diferenças e semelhanças entre os cristais de apatita estudados.

4.3.1 Rochas graníticas

Granito Cunhaporanga

Os cristais de apatita do Granito Cunhaporanga têm cor de luminescência amarelo esverdeado (Figura 5a), são euédricos retangulares a hexagonais, granulação fina, apresentam zoneamento interno concêntrico, marcado por alternância de intensidades de CL (Figura 5b). Como observado na Figura 5a, todos os cristais de apatita apresentam luminescência semelhante, mesmo tendo diferentes granulações.

A análise espectral do núcleo e da borda do cristal (Figura 5c) mostra três bandas de emissão de luminescência principais, uma de maior intensidade no ultravioleta (366 nm), ativado pela presença de Ce^{3+} (MacRae e Wilson 2008), uma banda intermediária no visível (562 nm), principal responsável pela cor amarelo esverdeada, ativada pela presença de Mn^{2+} , além de uma banda de menor intensidade no fim do espectro da luz visível (690 nm), devido à presença de Eu^{3+} (MacRae e Wilson 2008). Observa-se que a banda de emissão ativada pelo Ce^{3+} é mais intensa na borda do cristal em comparação com o núcleo, ao passo que os demais picos se mostraram constantes, o que pode revelar aumento da atividade deste elemento durante a cristalização.

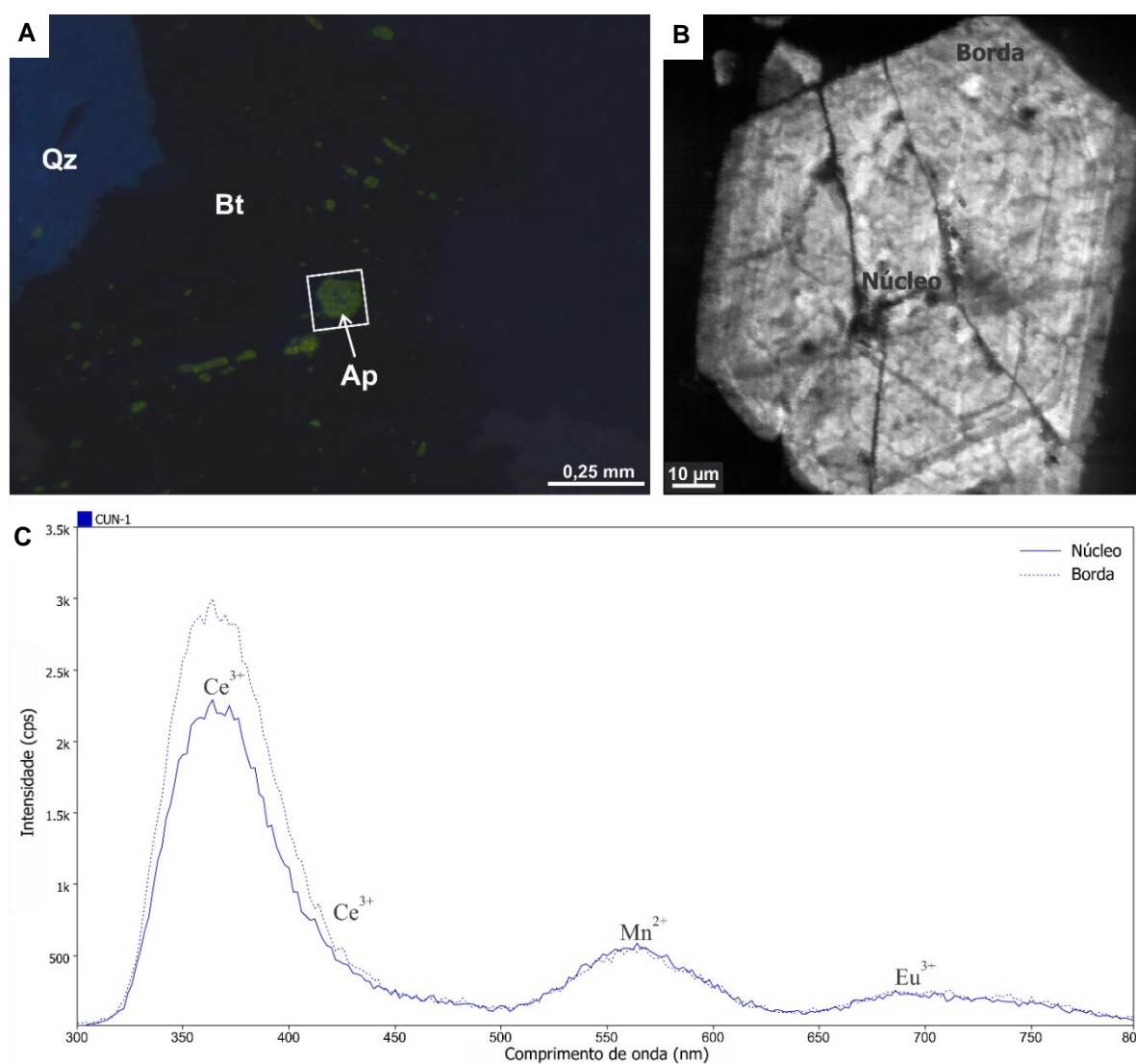


Figura 5 – Resultado da análise em catodoluminescência em cristais de apatita do Granito Cunhaporanga integrada com CL-óptica (a), CL-pancromática (b) e CL-espectral (c). Minerais: apatita (Ap), quartzo (Qz) e biotita (Bt). Amostra CUN-1.

Granito Valsungana

A apatita do Granito Valsungana se dispõe em cristais de luminescência verde amarelado (Figura 6a), anédricos, arredondados, com granulação fina e são fracamente zonados, com borda de menor intensidade que o núcleo (Figura 6b). Essas duas regiões são bastante homogêneas em termos de CL.

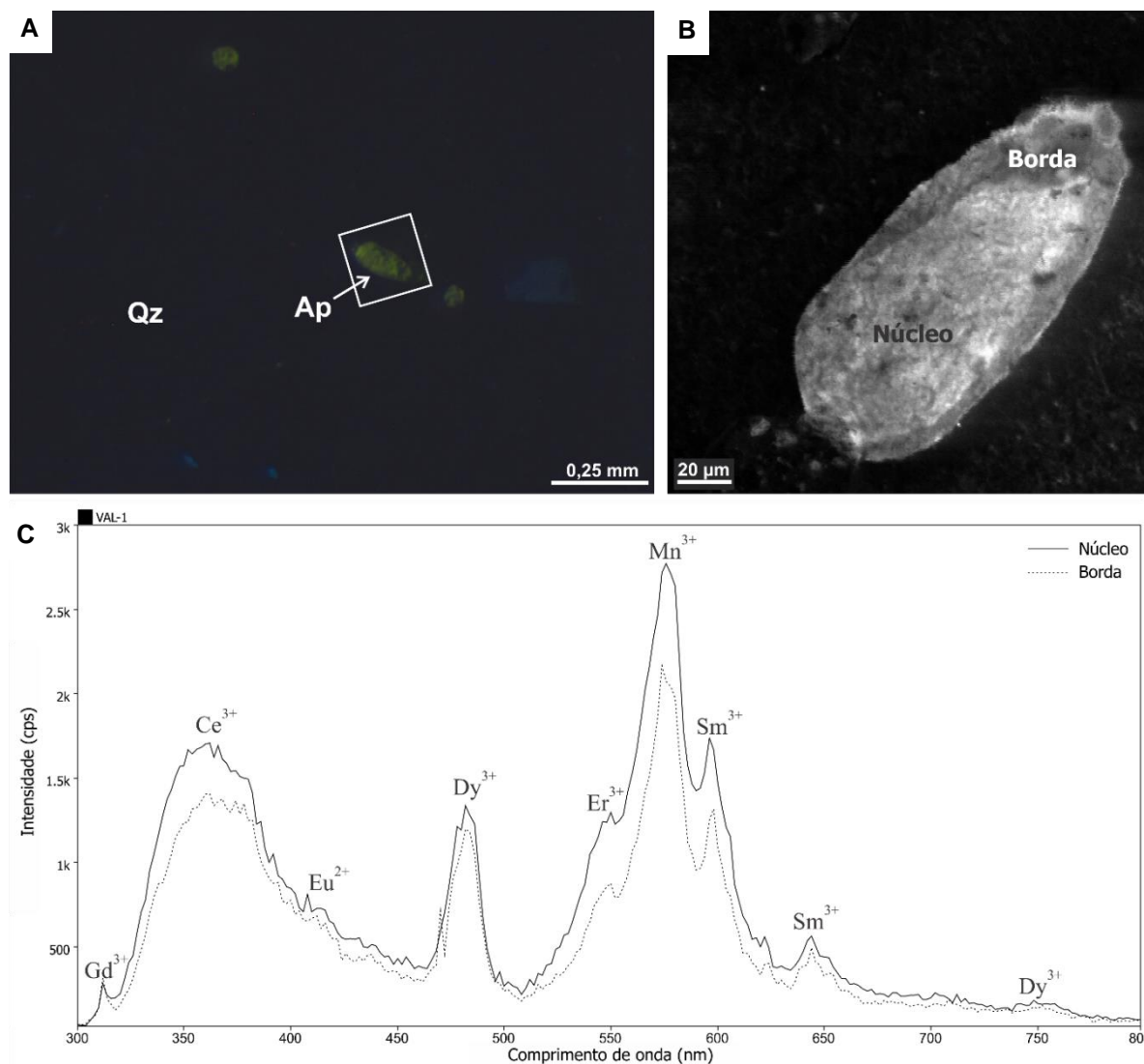


Figura 6 – Resultado da análise de catodoluminescência em cristais de apatita do Granito Valsungana integrada com CL-óptica (a), CL-pancromática (b) e CL-espectral (c). Minerais: apatita (Ap) e quartzo (Qz). Amostra VAL-1.

Os espectros de luminescência do núcleo e da borda do cristal (Figura 6c), é bastante complexo, composto por diversos picos: i) dois no ultravioleta, sendo um de menor intensidade (312 nm) e outro mais intenso (362 nm) ativados pela presença

de Gd^{3+} e Ce^{3+} (MacRae e Wilson 2008), respectivamente; ii) seis picos no visível, sendo um no comprimento de onda relativo à cor azul (416 nm, relativo ao Eu^{2+}), um no verde azulado (481 nm, Dy^{3+}), três no verde amarelado a amarelo (547 nm, 576 nm, 597 nm, ativados respectivamente por Er^{3+} , Mn^{2+} e Sm^{3+}) e um no laranja (645 nm, devido à presença de Sm^{3+}); iii) e um pico no infravermelho próximo (750 nm) devido ao Dy^{3+} .

A banda de emissão relativa ao amarelo esverdeado é a mais intensa e é a responsável pela cor observada em CL-óptica. A borda do cristal apresenta menores intensidades de luminescência em todos os picos, o que corrobora o observado em imagem de CL.

Granito SG2

Em catodoluminescência óptica os cristais de apatita do Granito SG2 têm cor verde amarelado (Figura 7a), são anédricos, arredondados, com granulação fina e são bastante homogêneos, com borda pouco mais luminescente que o núcleo (Figura 7b), padrão também observado em outros cristais da mesma amostra.

Espectros obtidos do núcleo e borda do cristal (Figura 7c) apresentam luminescência composta por diversas bandas de emissão, desde o ultravioleta (312 nm, ativada pelo Gd^{3+} (MacRae e Wilson 2008), 366 nm ativada pelo Ce^{3+}), passando pelos comprimentos de onda da luz visível (414 nm- Eu^{2+} , 434 nm- Ce^{3+} , 480 nm- Dy^{3+} , 543 nm- Er^{3+} , 575 nm- Mn^{2+} , 596 nm- Sm^{3+} , 643 nm- Sm^{3+}) até o infravermelho (702 nm- Sm^{3+}).

Confirmando o que se observa em imagem de CL, a borda apresenta-se mais luminescente com as mesmas bandas de emissão, revelando aumento relativo da atividade dos respectivos cátions no magma durante a evolução/cristalização deste mineral.

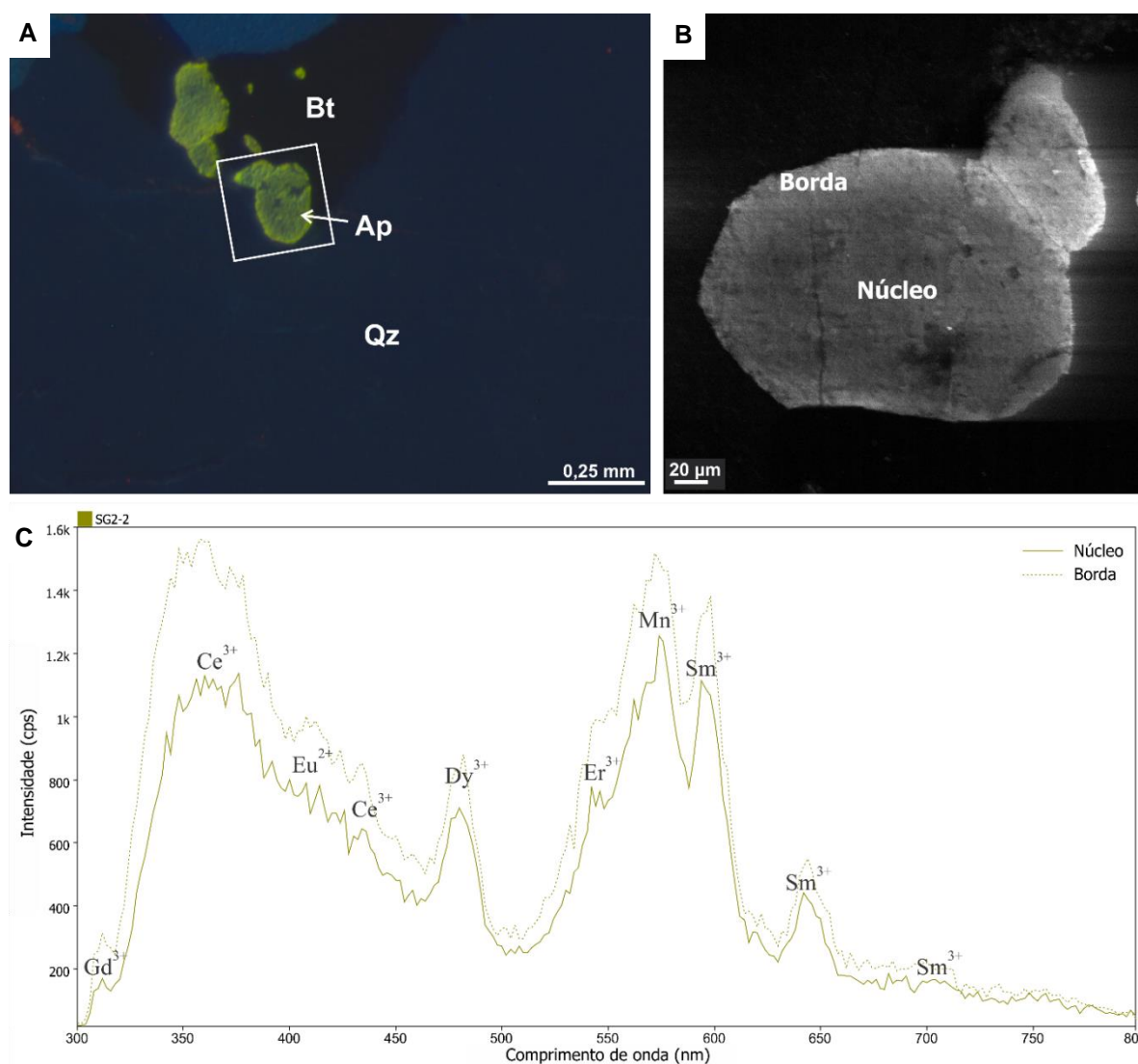


Figura 7 – Resultado da análise de catodoluminescência em cristais de apatita do Granito SG2 integrada com CL-óptica (a), CL-pancromática (b) e CL-espectral (c). Minerais: apatita (Ap), quartzo (Qz) e biotita (Bt). Amostra SG2-2.

Granito Serra Branca

Os cristais de apatita do Granito Serra Branca têm cor de luminescência verde claro a amarelado (Figura 8a), são subédricos, com granulação fina e apresentam forte zoneamento circular, em que a borda apresenta-se com diferente cor de luminescência, além de menor intensidade (Figura 8b) em comparação com o núcleo.

A análise espectral do cristal (Figura 8c) mostra que as bandas de emissão de luminescência são bem diferentes quando se compara a borda com o núcleo. O

espectro relativo ao núcleo apresenta complexidade maior de cátions ativadores de luminescência com base nos picos (MacRae e Wilson 2008): 312 nm (Gd^{3+}), 367 nm (Ce^{3+}), 413 (Eu^{3+}), 436 nm (Tb^{3+}), 482 nm (Dy^{3+}), 542 nm (Er^{3+}), 575 nm (Mn^{2+}), 596 nm (Sm^{3+}), 622 nm (Eu^{3+}), 644 nm (Sm^{3+}), 704 nm (Sm^{3+}) e 754 nm (Dy^{3+}). As bandas de emissão relativas à cor verde azulado (482 nm) e verde amarelado (575 nm) são as responsáveis pela cor observada em CL óptica. A diferença de luminescência do núcleo para a borda do cristal reflete mudanças composicionais intercrystalina.

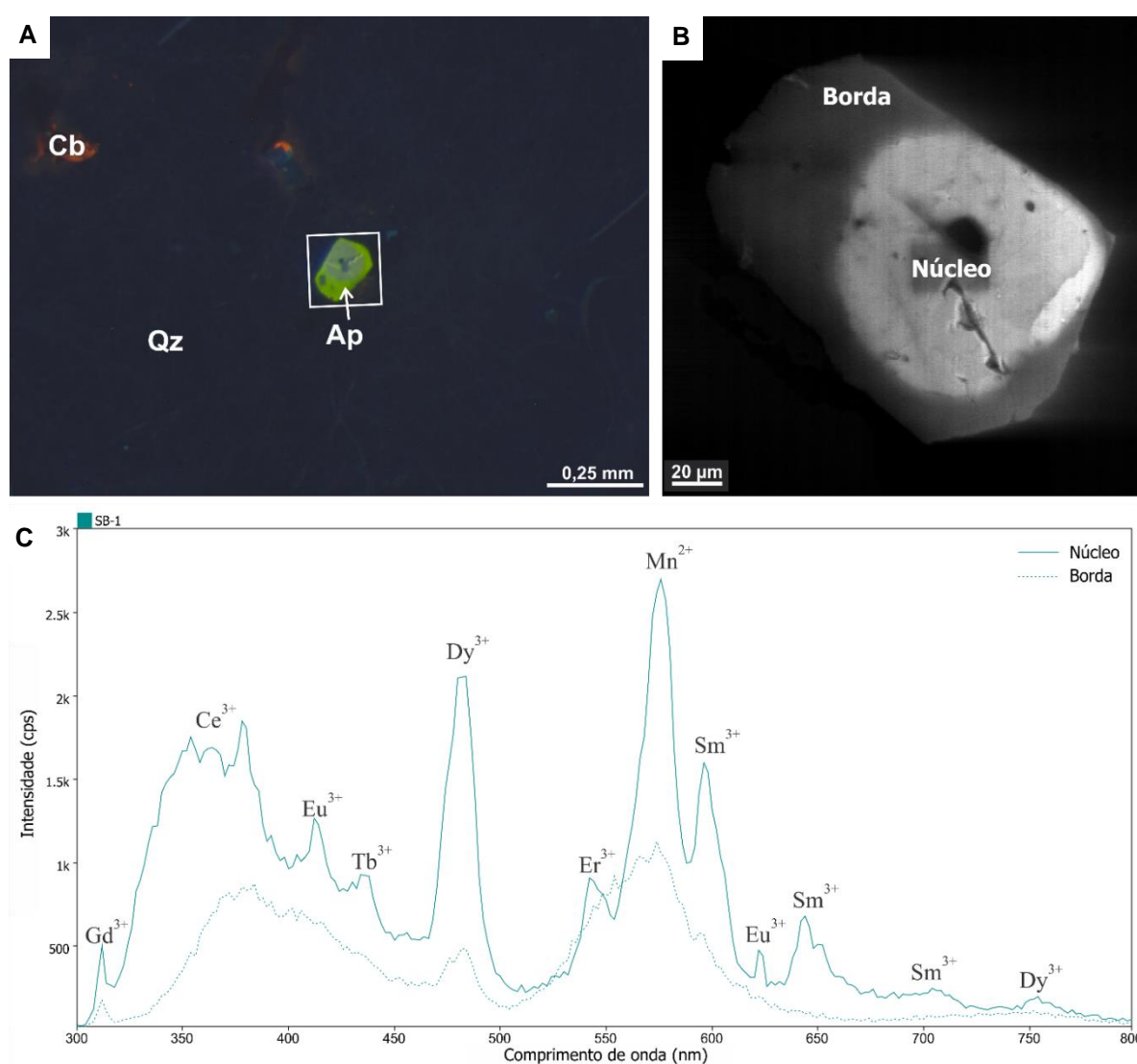


Figura 8 – Resultado da análise de catodoluminescência em cristais de apatita do Granito Serra Branca integrada com CL-óptica (a), CL-pancromática (b) e CL-espectral (c). Minerais: apatita (Ap), quartzo (Qz) e carbonato (Cb). Amostra SB-1.

4.3.2 Rochas alcalinas

Sienito Tunas

O imageamento por CL óptica e pancromática em apatita do Sienito Tunas (Figura 9 a,b) revela luminescência de cor verde amarelado, em cristais subédricos a euédricos tabulares, de granulação fina, homogêneos, com fraco zoneamento, tendo luminescência mais intensa no núcleo, que grada para menores luminescências na borda.

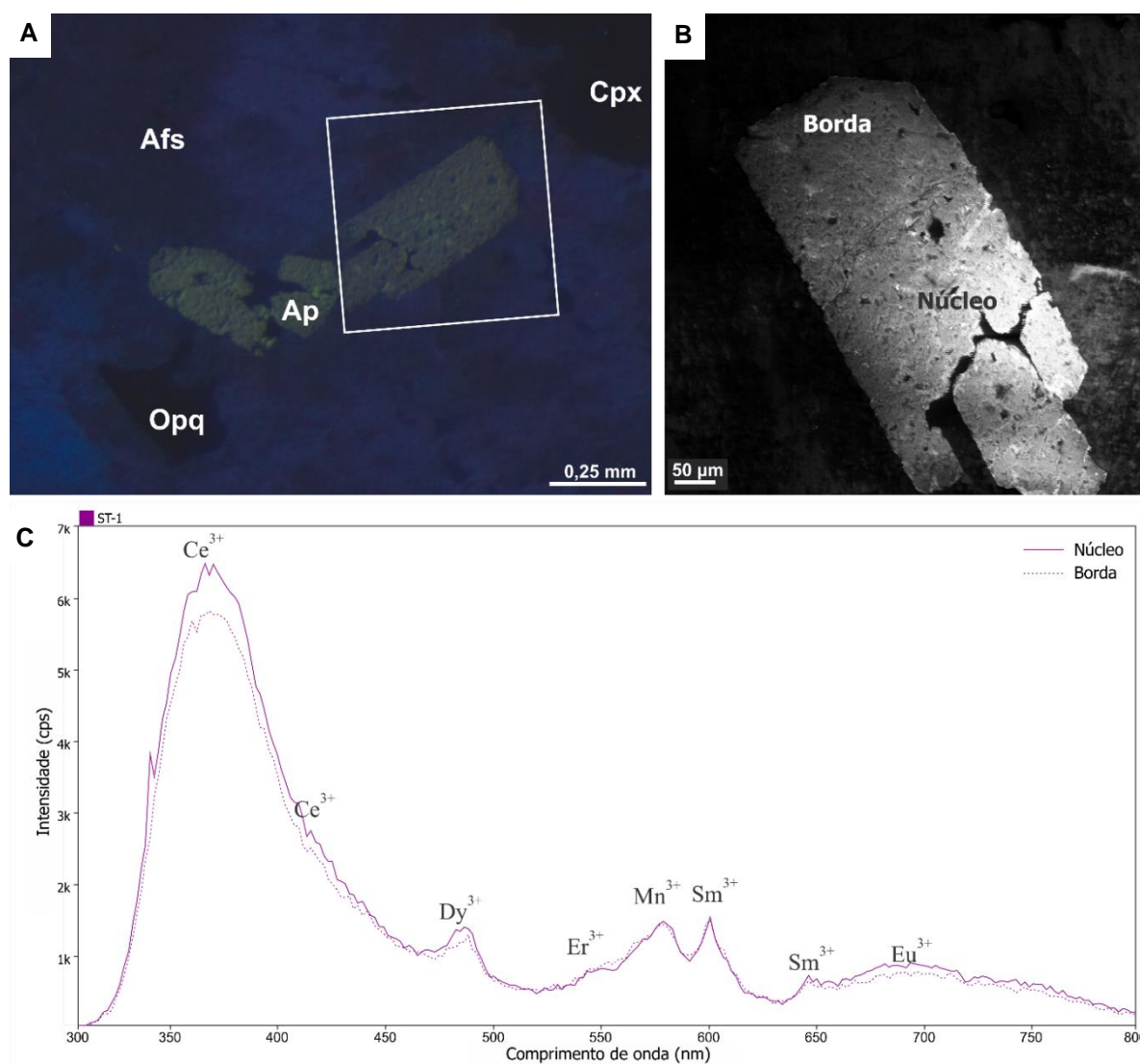


Figura 9 – Resultado da análise de catodoluminescência em cristais de apatita do Sienito Tunas integrada com CL-óptica (a), CL-pancromática (b) e CL-espectral (c). Minerais: apatita (Ap), feldspato alcalino (Afs), clinopiroxênio (Cpx) e opaco (Opq). Amostra ST-1.

A análise espectral do núcleo e da borda do cristal (Figura 9c) mostra uma banda de luminescência principal no ultravioleta (362 nm) conjugada com outra no início do visível (420 nm), ambas ativadas pela presença de Ce^{3+} (MacRae e Wilson 2008). Outros picos importantes na luz visível (482 nm- Dy^{3+} , 545 nm- Er^{3+} , 577 nm- Mn^{2+} , 598 nm- Sm^{3+} , 640 nm- Sm^{3+} e 690 nm- Eu^{3+}) são os responsáveis pela composição da cor verde amarelada observada em CL óptica (Figura 9a).

Nota-se que a banda de emissão relativa ao Ce^{3+} é mais intensa no núcleo do cristal em comparação com a borda, o que não se observa nos demais picos, podendo ser devido a menor atividade deste elemento durante a cristalização do mineral.

Gabro José Fernandes

A apatita do Gabro José Fernandes se dispõe em cristais com intensa luminescência castanho esverdeado a azulado (Figura 10a), subédricos aciculares, de granulação fina e média, sem zoneamentos (Figura 10b).

Os espectros de luminescência das Regiões 1 e 2 (Figura 10c) são bastante similares, com os mesmos picos de luminescência. A principal banda de emissão está no comprimento de onda 363 nm e é relacionado à ativação pela presença de Ce^{3+} (MacRae e Wilson 2008), seguido de 420 nm (Ce^{3+}), 480 nm (Dy^{3+}), 570 nm (Mn^{2+}), 598 nm (Sm^{3+}) e 696 nm (Eu^{3+}).

A composição da cor observada em CL óptica é devido aos picos 570-600 nm. A semelhança entre as Regiões 1 e 2 se deve, provavelmente, ao fato de estarem na seção prismática do cristal.

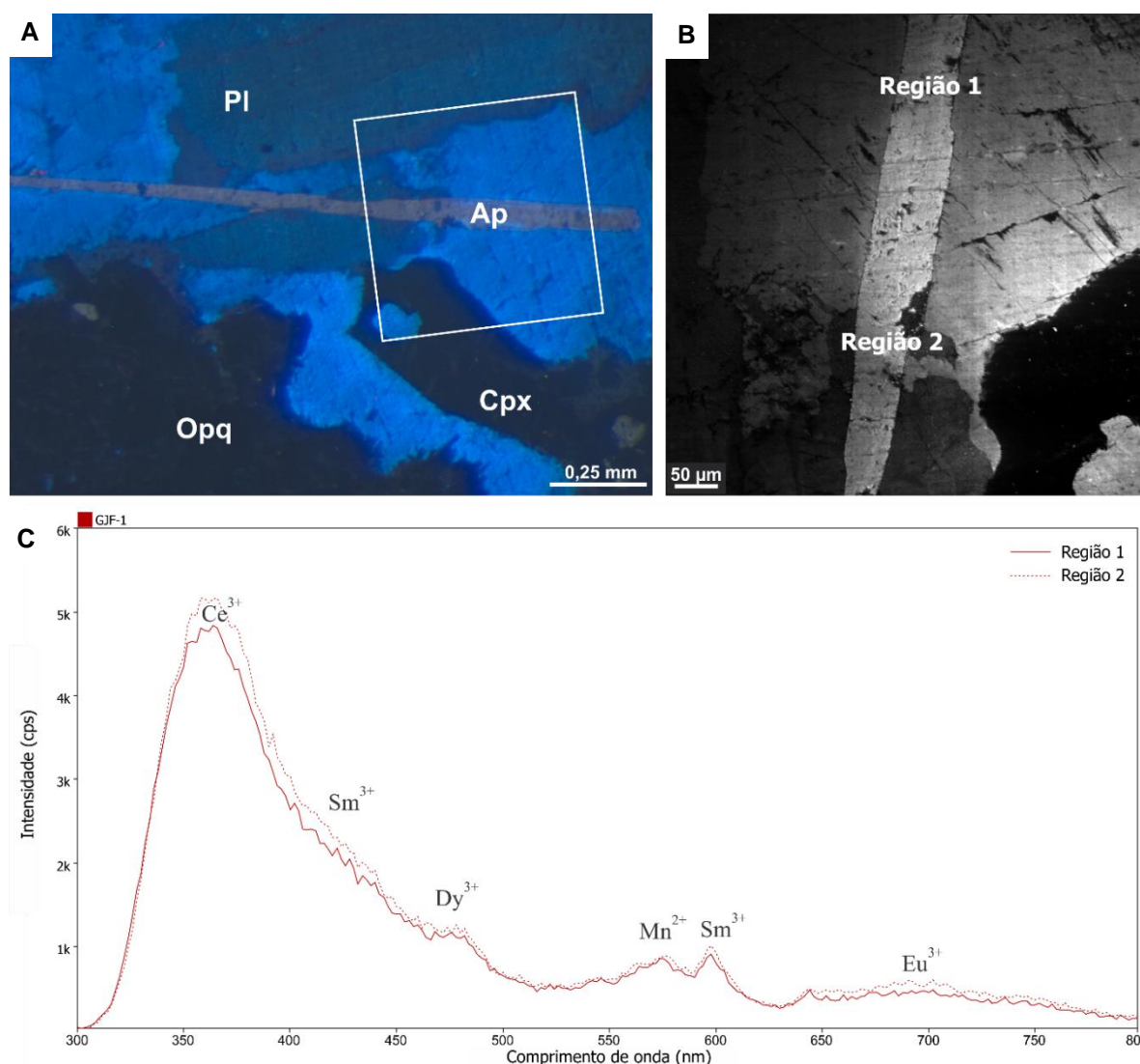


Figura 10 – Resultado da análise de catodoluminescência em cristais de apatita do Gabro José Fernandes integrada com CL-óptica (a), CL-pancromática (b) e CL-espectral (c). Minerais: apatita (Ap), plagioclásio (Pl), clinopiroxênio (Cpx) e opacos (Opq). Amostra GJF-1.

Carbonatito Jacupiranga

Os cristais de apatita do Carbonatito Jacupiranga (Figura 11a) têm cores de luminescência variadas, desde verde amarelado (borda) a azulado (núcleo), são anédricos, têm granulação média e apresentam forte zoneamento interno, com intensidades de luminescência distintas (Figura 11b).

Espectros de CL obtidos da borda e do núcleo (Figura 11c) mostram os mesmos picos para ambas regiões, tendo os do núcleo maior intensidade. São observadas três bandas de emissão principais: duas no ultravioleta (366 nm e 399

nm, ambas ativada pela presença de Ce^{3+} (MacRae e Wilson 2008), seguida por duas na luz visível (580 nm e 690 nm, ativadas pelo Mn^{2+} e Eu^{3+} , respectivamente) e uma no infravermelho (746 nm, relativa ao Dy^{3+}).

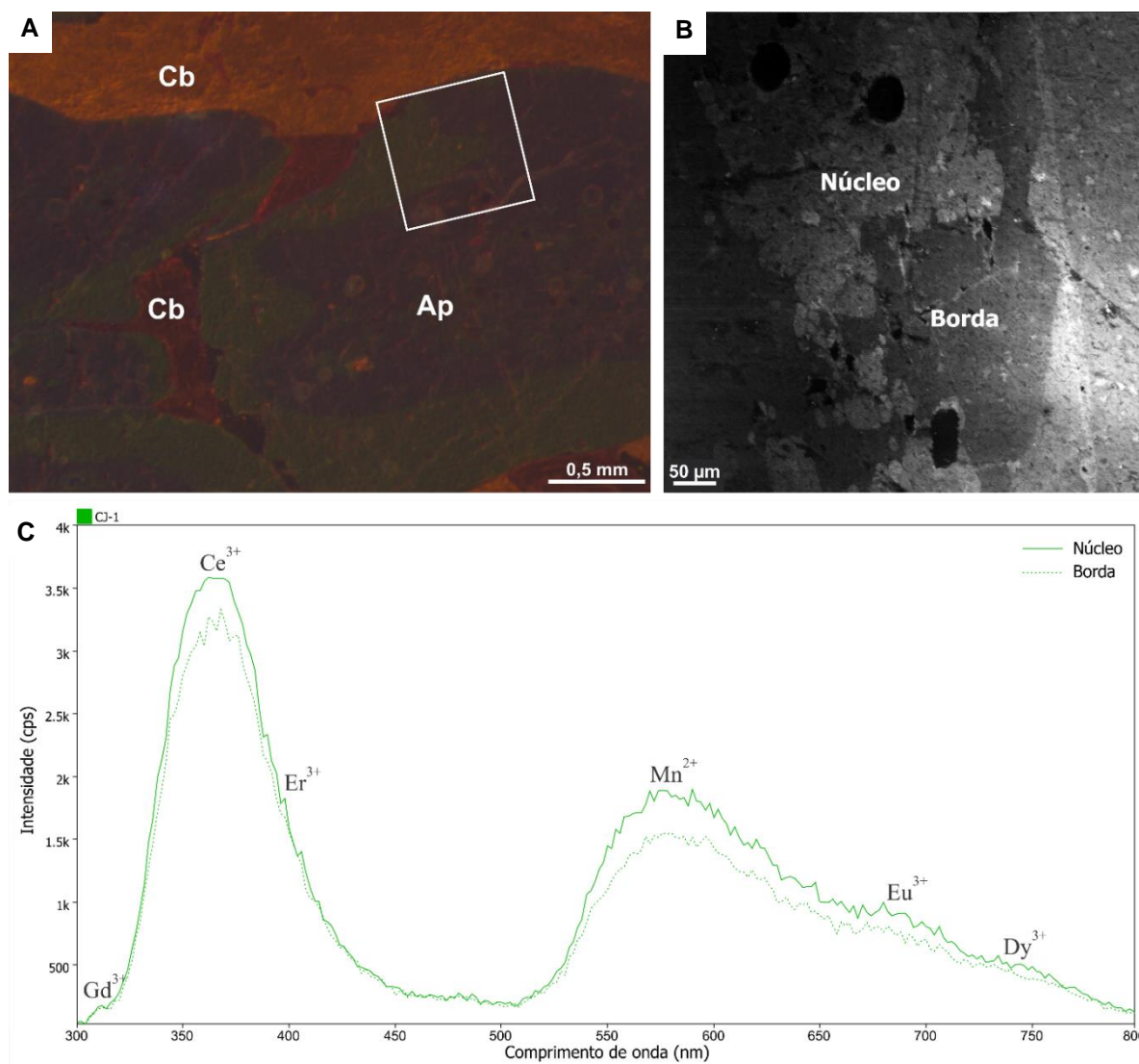


Figura 11 – Resultado da análise de catodoluminescência em cristais de apatita do Carbonatito Jacupiranga integrada com CL-óptica (a), CL-pancromática (b) e CL-espectral (c). Minerais: apatita (Ap) e carbonato (Cb). Amostra CJ-1.

5 Discussão

Os cristais de apatita analisados apresentam como componentes principais CaO , P_2O_5 e F , além de Na , Sr e Ce em termos subordinados. A partir dos cálculos das fórmulas estruturais, é possível afirmar que para todas as amostras trata-se do membro flúorapatita, tendo composições variadas de cátions que substituem o Ca ,

como o Na e Sr, e moléculas aniônicas que substituem o F, como o OH e Cl. Os valores em óxidos encontrados neste trabalho são próximos a dados da literatura para este mineral (Deer *et al.* 2010, Tacker 2004, Wang *et al.* 2014).

Estudos de Belousova *et al.* (2001) mostram a importância da análise de elementos traços em apatita na discriminação de granitoides. Observa-se, no entanto, que ao se analisar os componentes maiores, campos de dispersão dos valores amostrados apresentam padrões de correlação (Figura 4).

A partir dos valores de cálcio nota-se que o Granito Serra Branca e o Sienito Tunas apresentam os menores teores, seguidos de valores intermediários para os granitos Cunhaporanga, Valsungana e o Gabro José Fernandes, e altos para o Granito SG2 e o Carbonatito Jacupiranga. A variação dos valores de cálcio observada nas amostras explica-se na possível composição original dos magmas a partir dos quais as apatitas se cristalizaram, uma vez que a atividade de Ca tende a ser menor em rochas de tendência alcalina (Granito Serra Branca e Sienito Tunas) e maior em rochas de tendência cálcio-alcalina (Granitos Cunhaporanga, Valsungana e SG2). Em relação ao Carbonatito Jacupiranga, os elevados teores de CaO e praticamente nulos de Na₂O se devem à composição do magma carbonatítico.

Ao se analisar a variância dos valores de CaO das apatitas, obtêm-se que para este óxido os Granitos Cunhaporanga, Valsungana e SG2, além do Gabro José Fernandes, são estatisticamente semelhantes. Neste sentido, o Granito Serra Branca e o Sienito Tunas são correspondentes, ao passo que o Carbonatito Jacupiranga não se assemelha a nenhuma dos demais.

A composição de sódio das apatitas analisadas em geral é baixa, tendo apenas a amostra ST-2 do Sienito Tunas valores de Na₂O acima de 12%_{peso}, além de Ce₂O₃ (até 3%_{peso}) e CaO (<41%_{peso}). Para esta amostra, os valores são concordantes com uma solução sólida acoplada, conforme: $2Ca^{2+} \leftrightarrow Na^{+} + ETRY^{3+}$ e conclui-se que a atividade de Na e ETRY nesta rocha é maior em comparação com as demais amostras. Entretanto é esperado que a composição de sódio seja maior para as amostras cujos magmas originais tenham tendência alcalina. Segundo Sha e Chappel (1999) a composição de Na em apatita de granitos peraluminosos é relacionada com a solução sólida acoplada: $Na^{+} + Al^{3+} \leftrightarrow 2Ca^{2+}$, que pode explicar a

variação da composição desse óxido no Granito SG2 e eventualmente Cunhaporanga.

A variância da média de Na_2O das apatitas estudadas permite separar três grupos que mantêm relação de correspondência estatística: i) Granitos Cunhaporanga e SG2; ii) Granitos Valsungana e Serra Branca, e Carbonatito Jacupiranga; e iii) Sienito Tunas e Gabro José Fernandes.

Os valores obtidos para estrôncio se mostram bastante variáveis em todas as rochas, tendo os Granitos Valsungana e Serra Branca, além do Sienito Tunas, as menores composições. Estudos de Belousova *et al.* (2001) e Sha e Chappell (1999) afirmam que a concentração de SrO de cristais de apatita é função unicamente da composição deste elemento no magma, em geral de comportamento semelhante ao cálcio. A análise de variância dos valores de SrO obtidos mostra que para este óxido os Granitos Cunhaporanga, Valsungana e SG2, além do Carbonatito Jacupiranga, são correspondentes, ao passo que o Granito Valsungana e o Sienito Tunas têm médias semelhantes. O Granito Serra Branca não se assemelha a nenhum dos demais.

O flúor é o principal ânion do sítio [X] para as apatitas analisadas do Granito Serra Branca, tendo essas amostras os maiores valores. Nas demais rochas ocorrem apatitas com composições variadas de F e OH, além de Cl (Gabro José Fernandes e Sienito Tunas). Segundo Piccoli e Candela (2002) a flúorapatita e a hidroxiapatita são mais comuns em rochas félsicas a intermediárias, ao passo que nas rochas máficas, a composição de Cl pode ser considerável. A análise de variância para os dados de F resultou na separação em grupos que guardam semelhanças estatísticas: i) Granitos Cunhaporanga e SG2, e Sienito Tunas; ii) Granitos Valsungana, Gabro José Fernandes e Carbonatito Jacupiranga. De forma isolada, o Granito Serra Branca não é semelhante aos demais.

Ao se comparar múltiplas variáveis no teste Scott Knott, conclui-se que o Granito Cunhaporanga tem correspondência com o Granito SG2 no que se refere ao cálcio, estrôncio, sódio e flúor. O mesmo ocorre para o Gabro José Fernandes e o Carbonatito Jacupiranga para o fósforo, estrôncio e flúor. As demais rochas guardam entre si apenas semelhanças quando se analisa duas variáveis. Logo, para o universo amostral deste trabalho, as variáveis CaO , SrO , Na_2O e F em conjunto

pode separar rochas de tendência cálcio-alkalina de rochas de tendência alcalina. A exceção neste caso é o Granito Valsungana, que estaria incluso, dentro deste critério, nas rochas de tendência alcalina.

A análise por CL em apatita das diferentes amostras revela que nelas ocorrem semelhantes bandas de emissão, ativadas pelos mesmos cátions, o que produz na luz do espectro visível a cor amarela esverdeada. Zoneamentos e variações de cor em CL-óptica de cristais de apatita podem estar relacionadas com mudanças químicas (enriquecimento ou empobrecimento de determinados elementos) e físico-químicas dos magmas que as geraram, mas também podem ser devido a processos pós-magmáticos (hidrotermalismo).

A ativação de luminescência por elementos químicos em apatita se dá na maioria das vezes pela presença de cátions que substituem o Ca em um dos dois sítios catiônicos (M1 e M2). O que se observa nos espectros obtidos para as diferentes amostras é que esses elementos químicos são Eu^{3+} e Mn^{2+} . O cátion Ce^{3+} é o ativador da banda de comprimento de onda ~ 360 nm, e o Mn^{2+} ativa em ~ 570 nm, picos estes presentes em todas as amostras. A luminescência em ~ 480 nm (ativada pelo Dy^{3+}) ocorre nas apatitas dos granitos Serra Branca, Valsungana e SG2, além do Sienito Tunas. Outras bandas de emissão ocorrem de forma subordinada e são relacionadas à ativação por outros elementos terras raras (Gd, Er e Sm).

Ao comparar os diferentes espectros relativos aos núcleos dos cristais de apatita (Figura 12), nota-se que a intensidade de luminescência relativa ao Ce^{3+} (~ 360 nm) é superior para as rochas alcalinas (Sienito Tunas, Gabro José Fernandes e Carbonatito Jacupiranga) em comparação com as graníticas, reflexo de concentração maior deste cátion na estrutura cristalina do mineral, uma vez que essas rochas tendem a ser enriquecidas em elementos incompatíveis, como ETRs. No entanto, esse padrão não se aplica para as rochas graníticas, uma vez que apatitas do Granito Cunhaporanga têm a maior intensidade nesta banda, e o Granito SG2 a menor, com os Granitos Valsungana e Serra Branca de intensidades intermediárias.

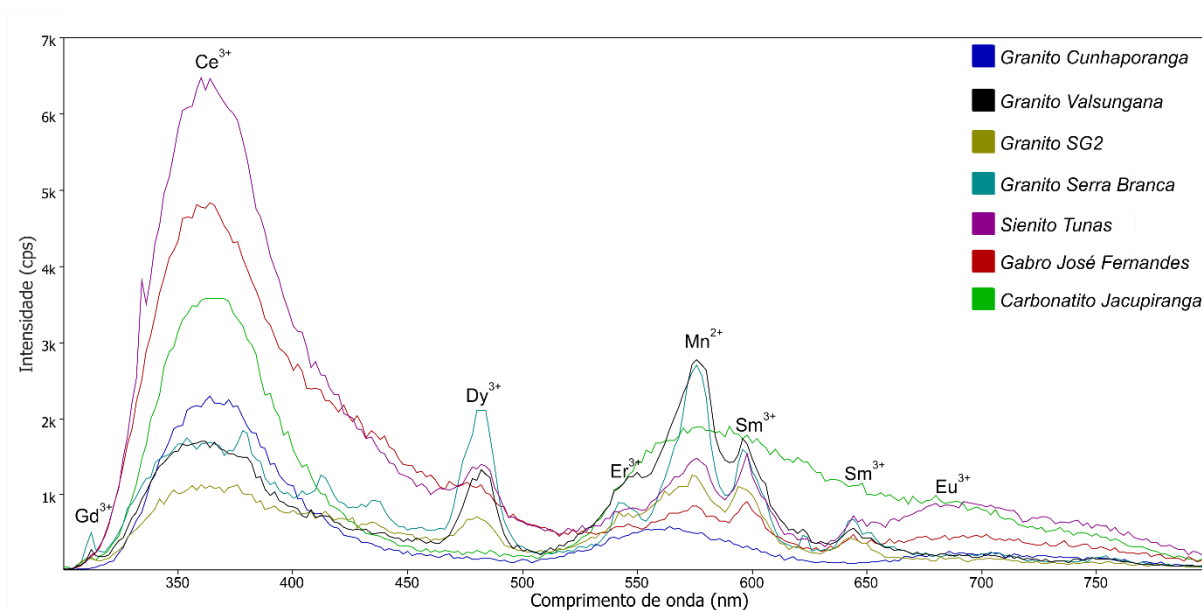


Figura 12 – Diagrama comparativo dos espectros de luminescência do núcleo dos cristais de apatita para todas as rochas analisadas.

O pico de luminescência em 480nm, ativado pelo Dy^{3+} , ocorre apenas nas apatitas dos Granitos Serra Branca, Valsungana e SG2, além do Sienito Tunas, sendo mais intenso no primeiro. Segundo Waychunas (2002), a presença deste cátion com picos pronunciados em apatitas naturais é devido à presença de outros ETRs que agem como sensibilizadores, absorvendo a energia e a transmitindo através do Dy.

A banda de emissão em 570nm é ativada pelo Mn^{2+} e ocorre em todas as amostras, com destaque para os Granitos Valsungana e Serra Branca, com as maiores intensidades, passando pelo Sienito Tunas, Granito SG2, Gabro José Fernandes e Granito Cunhaporanga. No caso dos Granitos Serra Branca e Valsungana, este pico é mais intenso que o relativo ao cátion Ce^{3+} ; no Carbonatito Jacupiranga essa banda mostra-se alargada, sem picos determinados. Segundo Sha e Chappell (1999), o coeficiente de partição do manganês entre a apatita e um magma tende a aumentar conforme o magma se torna félsico e peraluminoso.

6 Conclusões

A partir das análises químicas por MEV-EDS e catodoluminescência em cristais de apatita magmática dos Granitos Cunhaporanga, Valsungana, SG2 e Serra Branca, Sienito Tunas, Gabro José Fernandes e Carbonatito Jacupiranga, é possível concluir que:

- Os cristais analisados são compostos majoritariamente por flúorapatita com composições subordinadas de hidroxiapatita e cloroapatita;
- A fórmula estrutural geral das apatitas estudadas é: $\text{Ca}_{8,9-9,1}\text{Na}_{0,8-1,1}\text{Sr}_{0,1}(\text{PO}_4)_{6,1-6,2}\text{F}_{1,4-1,6}(\text{OH})_{0,6-0,7}$;
- As apatitas do Granito Serra Branca (de tipologia A) e do Sienito Tunas apresentam-se em campos com as menores composições em CaO, podendo ser atribuído a composição original do magma de tendência alcalina;
- As apatitas dos granitos tipo I e S apresentam as maiores composições em CaO entre as rochas graníticas, refletindo a tendência cálcio-alcalina do magma original.
- Elevadas composições de CaO para o Carbonatito Jacupiranga se devem à alta disponibilidade deste óxido, e baixa de Na_2O no magma carbonatítico;
- A partir de análise de variância dos dados químicos, as apatitas dos granitos I e S, além do gabro, são correlacionáveis quando se analisa os valores de CaO. Da mesma forma o Sienito Tunas e o Granito Serra Branca guardam correspondência estatística;
- Sob catodoluminescência óptica os cristais de apatita de todos os plútons mostram-se semelhantes, com cor de luminescência amarelo esverdeado, localmente apresentando zoneamentos marcados por menor intensidade de luz ou mudança da tonalidade da cor. Essa cor amarela é resultante da ativação principal do Mn^{2+} , uma vez que a banda de luminescência relativa ao elemento se encontra no espectro da luz visível;
- A presença do Ce^{3+} nas apatitas ativa a luminescência no ultravioleta e a intensidade dessas bandas é maior nas rochas alcalinas em comparação com as graníticas, possivelmente devido aos magmas geradores dessas rochas serem enriquecidos neste elemento.

Referências bibliográficas

- ALMEIDA, V.V. 2016. Petrologia do Gabro José Fernandes e sua relação temporal com o Magmatismo Mesozoico toleítico e alcalino no Arco de Ponta Grossa. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 261p.
- BARBARAND, J., PAGEL, M. 2001. Cathodoluminescence study of apatite crystals. *American Mineralogist*, 86:473-484p.
- BARBARIN, B. 1990. Granitoids: main petrogenetic classifications in relation to origin and tectonic setting. *Geological Journal*, 25:227-238p.
- BASEI, M.A.S., CAMPOS NETO, M.C., CASTRO, N.A., NUTMAN, A.P., WEMMER, K., YAMAMOTO, M.T., HUECK, M., OSAKO, L., SIGA, O., PASSARELLI, C.R. 2011. Tectonic evolution of the Brusque Group, Dom Feliciano belt, Santa Catarina, Southern Brazil. *Journal of South America Earth Sciences*, 32:324-350p.
- BELOUSOVA, E.A., WALTERS, S., GRIFFIN, W.L., O'REILLY, S.Y. 2001. Trace-element signature of apatites in granitoids from the Mt Isa Inlier, northwestern Queensland. *Australian Journal of Earth Sciences*, 48:603-619p.
- BOUZARI, F., HART, C.J.R., BISSIG, T., BARKER, S. 2015. Hydrothermal alteration revealed by apatite luminescence and chemistry: a potential indicator mineral for exploring covered porphyry copper deposits. *Economic Geology*, 111:1397-1410p.
- BRUAND, E., FOWLER, M., STOREY, C., DARLING, J. 2017. Apatite trace element and isotope applications to petrogenesis and provenance. *American Mineralogist*, 102:75-84p.
- BRUAND, E., STOREY, C., FOWLER, M. 2014. Accessory Mineral Chemistry of High Ba-Sr Granites from Northern Scotland: Constraints on Petrogenesis and Records of Whole-rock Signature. *Journal of Petrology*, 55:1619-1651p.
- CHMYZ, L. 2017. Geocronologia e petrogênese do Complexo Ultramáfico Alcalino Carbonatítico de Jacupiranga (SP). Tese de Doutorado, Departamento de Geologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 196p.
- CHU, M., WANG, K., GRIFFIN, W.L., CHUNG, S., O'REILLY, S.Y., PEARSON, N.J., IIZUKA, Y. 2009. Apatite composition: tracing petrogenetic processes in Transhimalayan Granitoids, 50:1829-1855p.
- CPRM – SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL. 2004. Carta Geológica do Brasil ao Milionésimo – Folhas SD-22, SE-24 e SG-22. Rio de Janeiro. Disponível em: <<http://www.cprm.gov.br/publique/Geologia/Geologia-Basica/Carta-Geologica-do-Brasil-ao-Milionesimo-298.html>>. Acesso em: 2 de junho de 2017.
- DEER, W.A., HOWIE, R.A., ZUSSMAN, J. 2010. Minerais constituintes das rochas: uma introdução, 4ª edição, 727p.
- FITTON, J.G., UPTON, B.G.J. 1987. Alkaline Igneous Rocks. Geological Society Special Publication No 30. 568p.

- GÖTZE, J. 2012. Application of Cathodoluminescence Microscopy and Spectroscopy in Geosciences. *Microscopy and Microanalysis*, 18:1270-1284p.
- HUECK, M., BASEI, M.A.S., CASTRO, N.A. 2016. Origin and Evolution of the granitic intrusions in the Brusque Group of the Dom Feliciano Belt, south Brazil: Petrostructural analysis and whole-rock/isotope geochemistry. *Journal of South America Earth Sciences*, 69:131-151p.
- HUGHES, J.M., RAKOVAN, J.F. 2015. Structurally robust, chemically diverse: Apatite and Apatite Supergroup Minerals. *Elements*, 11:165-170p.
- KEMPE, U., GOETZE, J. 2002. Cathodoluminescence (CL) behaviour and crystal chemistry of apatite from rare-metal deposits. *Mineralogical Magazine*, 66(1):151-172p.
- KETCHAM, R.A. 2015. Technical Note: Calculation of stoichiometry from EMP data for apatite and other phases with mixing on monovalent anion sites. *American Mineralogist*, 100:1620-1623.
- LAVRENT'EV, Y.G., KARMANOV, N.S., USOVA, L.V. 2015. Electron probe microanalysis of minerals: microanalyzer or scanning electron microscope?. *Russian Geology and Geophysics*, 56:1154-1161p.
- LISOWIEC, K., SLABY, E., GOETZE, J. 2013. Cathodoluminescence (CL) of apatite as an insight into magma mixing in the granitoid pluton of Karkonosze, Poland. Conference of Raman and Luminescence Spectroscopy in the Earth Sciences (CORALS), University of Vienna, Austria.
- MACRAE, C.M., WILSON, N.C. 2008. Luminescence database I - Minerals and Materials. *Microscopy and Microanalysis*, 14:184-204p.
- MANNHEIMER, W. 2002. *Microscopia dos Materiais: uma introdução*. 1ª ed. Rio de Janeiro: E-papers, 226p.
- MAO, M., RUKHLOV, A.S., ROWINS, S.M., SPENCE, J., COOGAN, L.A. 2016. Apatite trace element compositions: a robust new tool for mineral exploration. *Economic Geology*, 111:1187-1222p.
- PAN, Y., FLEET, M.E. 2002. Compositions of the Apatite-Group Minerals: Substitution Mechanisms and Controlling Factors. In: KOHN, M.L., RAKOVAN, J., HUGHES, J.M. (eds) *Reviews in Mineralogy & Geochemistry Volume 48: Phosphates – Geochemical, Geobiological and Materials Importance*. Mineralogical Society of America and Geochemical Society, Colorado. 13-49p.
- PEDROSA-SOARES, A.C., CAMPOS, C.P., NOCE, C., SILVA, L.C., NOVO, T., RONCATO, J., MEDEIROS, S., CASTANEDA, C., QUEIROGA, G., DANTAS, E., DUSSIN, I., ALKMIN, F. 2011. Late neoproterozoic-cambrian granitic magmatism in the Araçuaí orogen (Brazil), the Eastern Brazilian Pegmatite Province and related mineral resources. In: SIAL, A.N., BETTENCOURT, J.S., DE CAMPOS, C.P., FERREIRA, V.P. (eds) *Granite-Related Ore Deposits*. Geological Society, London, 350:25-51p.

PICCOLI, P.M., CANDELA, P.A. 2002. Apatite in Igneous Systems. In: KOHN, M.L., RAKOVAN, J., HUGHES, J.M. (eds) Reviews in Mineralogy & Geochemistry Volume 48: Phosphates – Geochemical, Geobiological and Materials Importance. Mineralogical Society of America and Geochemical Society, Colorado. 255-292p.

PINTO-COELHO, C.V. 2005. Comportamento geoquímico dos elementos terras raras durante processos de alteração hidrotermal: caso do Maciço Granítico da Serra Branca-GO. Boletim Paranaense de Geociências, 58:105-117p.

PINTO-COELHO, C.V. 1996. Evolution magmatique et hydrothermale du Massif Granitique de Serra Branca - Etat de Goiás - Brésil: definition des processus d'altération tardi/post-magmatiques em liaison avec les minéralisations en Sn, Be et F. Tese de Doutorado, 269p.

PRAZERES FILHO, H.J., HARARA, O.M., BASEI, M.A.S., PASSARELLI, C.R. SIGA JR, O. 2003. Litogeoquímica, geocronologia U-Pb e Geologia Isotópica (Sr-Nd-Pb) das rochas graníticas dos Batólitos Cunhaporanga e Três Córregos na Porção Sul do Cinturão Ribeira, Estado do Paraná. Revista do Instituto de Geociências, São Paulo, 3:51-70p.

PRAZERES FILHO, H.J. 2000. Litogeoquímica, geocronologia (U-Pb) e geologia isotópica dos complexos graníticos Cunhaporanga e Três Córregos, Estado do Paraná. Dissertação de Mestrado. Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 180p.

SCOTT, A.J., KNOTT, M.A. 1974. A cluster analysis method for grouping means in the analysis of variance. Biometrics, 30:507-512p.

SHA, L., CHAPPELL, B.W. 1999. Apatite chemical composition, determined by electron microprobe and laser-ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, as a probe into granite petrogenesis. Geochimica et Cosmochimica Acta, 63:3861-3881.

SIGA JR., O.; GOMES, C. B.; SATO, K.; PASSARELLI, C. R. 2007. O maciço alcalino de Tunas, PR: novos dados geocronológicos. Revista do Instituto de Geociências-USP, 7(2):71-80p.

SISVAR. Sisvar versão 5.6 (Build 86). 2015. Copyright Daniel Furtado Ferreira, DEX/UFLA.

STOSCH, H.G. 2000. Geochemie der Seltenen Erden. Skript der Vorlesungen am Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität zu Köln, v. 2.1.3.

TACKER, R.C. 2004. Hydroxyl ordering in igneous apatite. American Mineralogist, 89:1411-1421p.

VASCONCELLOS, E.M.G. 1991. Investigações geológicas e petrográficas das brechas vulcânicas do maciço alcalino de Tunas, PR. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. São Paulo, 128p.

WANG, L., MARKS, A.W., WENZEL, T., VON DER HANDT, A., KELLER, J., TEIBER, H., MARKL, G. 2014. Apatites from Kaiserstuhl Volcanic Complex, Germany: new constraints on the relationship between carbonatite and associated silicate rocks. *European Journal of Mineralogy*, 26:397-414p.

WAYCHUNAS, G.A. 2002. Apatite Luminescence. In: KOHN, M.L., RAKOVAN, J., HUGHES, J.M. (eds) *Reviews in Mineralogy & Geochemistry Volume 48: Phosphates – Geochemical, Geobiological and Materials Importance*. Mineralogical Society of America and Geochemical Society, Colorado. 701-742p.

XAVIER, F.C.B. 2016. Assinatura geoquímica de feldspatos alcalinos dos sienitos do Complexo Alcalino de Tunas - PR: influência dos processos tardi e pós-magmáticos na assembleia mineral primária. Dissertação de Mestrado, Departamento de Geologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 138p.

ZIRNER, A.L.K., MARKS, M.A.W., WENZEL, T., JACOB, D.E., MARKL, G. 2015. Rare Earth Elements in apatite as a monitor of magmatic and metasomatic processes: The Illimaussaq complex, South Greenland. *Lithos*, 228-229:12-22p.

ZUPANCIC, N., MILER, M., SEBELA, S., JARC, S. 2016. Application of Scanning Electron Microscopy/Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy for Characterization of Detrital Minerals in Karst Cave Speleothems. *Microscopy and Microanalysis*, 22:87-97p.

APÊNDICE 1

Composição química por MEV-EDS em cristais de apatita.

		Granito Cunhaporanga																						
Amostra	CUN1												CUN2											
Cristal	CUN1-1			CUN1-2					CUN1-3				CUN2-1				CUN2-2				CUN2-3			
Espectro-EDS	41	42	43	46	47	48	49	5	51	52	53	54	55	56	25	26	27	28	29	3	31	33	36	37
EDS (%peso)																								
P ₂ O ₅	44,3	43,6	44,1	45,3	44,0	44,3	44,1	43,7	45,1	43,6	42,5	43,5	43,3	42,8	44,3	44,1	44,0	44,8	40,8	41,9	41,3	37,8	43,9	44,9
CaO	52,5	53,1	54,3	51,0	53,9	52,3	53,0	52,1	50,2	48,6	51,3	50,4	49,0	50,5	49,9	48,1	49,2	47,5	46,3	45,6	46,9	47,3	48,4	46,5
SrO	1,0	0,6		0,9	0,8	1,1	0,7	0,9	1,2	1,4	1,1	1,0	0,7	1,1	0,8	1,3	1,1	1,2	1,0	1,3	0,9	0,9	0,8	1,4
Na ₂ O	0,8	0,9	0,9	1,5	1,3	1,3	1,2	2,1	2,1	4,0	3,0	2,9	3,1	3,1	1,1	1,7	1,5	1,7	8,4	7,6	7,2	12,7	3,9	3,6
Ce ₂ O ₃																								
La ₂ O ₃																								
F	1,4	1,8	0,7	1,4		1,0	0,9	1,2	1,4	2,5	2,1	2,1	3,9	2,5	4,0	4,9	4,1	4,7	3,5	3,5	3,7	1,4	3,0	3,6
Cl																								
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Átomos pfu																								
^{IX} M ₁₄ ^{VII} M ₂₆																								
Ca	9,29	9,45	9,55	8,95	9,45	9,22	9,35	9,24	8,85	8,73	9,26	9,03	8,88	9,13	8,99	8,75	8,91	8,60	8,57	8,39	8,66	8,83	8,69	8,35
Sr	0,10	0,06		0,08	0,07	0,11	0,07	0,09	0,11	0,13	0,11	0,10	0,07	0,11	0,08	0,12	0,10	0,12	0,10	0,13	0,09	0,09	0,08	0,14
Na	0,25	0,28	0,29	0,48	0,43	0,43	0,39	0,66	0,67	1,29	0,98	0,95	1,02	1,00	0,35	0,56	0,50	0,57	2,81	2,54	2,40	4,28	1,28	1,18
Ce																								
La																								
Total	9,64	9,79	9,83	9,52	9,95	9,76	9,81	9,99	9,64	10,16	10,34	10,08	9,97	10,24	9,42	9,44	9,51	9,29	11,48	11,06	11,15	13,20	10,05	9,67
^{IV} T ₆																								
P	6,19	6,14	6,12	6,29	6,10	6,18	6,15	6,14	6,28	6,20	6,06	6,16	6,21	6,11	6,30	6,34	6,29	6,40	5,97	6,09	6,02	5,58	6,23	6,37
Total	6,19	6,14	6,12	6,29	6,10	6,18	6,15	6,14	6,28	6,20	6,06	6,16	6,21	6,11	6,30	6,34	6,29	6,40	5,97	6,09	6,02	5,58	6,23	6,37
X₂																								
F	0,72	0,97	0,37	0,71		0,50	0,48	0,64	0,74	1,32	1,12	1,12	2,09	1,35	2,12	2,62	2,20	2,51	1,93	1,92	2,02	0,76	1,59	1,91
Cl																								
OH*	1,28	1,03	1,63	1,29	2,00	1,50	1,52	1,36	1,26	0,68	0,88	0,88		0,65					0,07	0,08		1,24	0,41	0,09
Total	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,09	2,00	2,12	2,62	2,20	2,51	2,00	2,00	2,02	2,00	2,00	2,00

Campos em branco: valores abaixo do limite de detecção do MEV.

Cálculo da fórmula estrutural da apatita com base em 26 ânions (OH, O, Cl e F), com estequiometria: Ca₁₀(PO₄)₆(F,Cl,OH)₂.

^{IV}T₆: sítio tetraédrico aniônico

^{IX}M₁₄ e ^{VII}M₂₆: sítios poliédricos catiônicos

X₂: sítio halogênico aniônico

*Valor de (OH) calculado estequiometricamente segundo "Approach 1" de Ketcham (2015).

APÊNDICE 1 (continuação)

Composição química por MEV-EDS em cristais de apatita.

Amostra	Granito Valsungana									Granito SG2																		
	VAL1									SG2-2									SG2-1									
	VAL1-1			VAL1-2						SG2-2-1			SG2-2-2						SG2-2-3		SG2-1-1		SG2-1-2		SG2-1-3			
Cristal	33	34	35	36	37	38	39	4	17	18	19	24	25	26	27	28	29	3	31	32	38	39	4	41	42	43	44	
Especetro-EDS	33	34	35	36	37	38	39	4	17	18	19	24	25	26	27	28	29	3	31	32	38	39	4	41	42	43	44	
EDS (%peso)																												
P ₂ O ₅	44,9	44,8	47,5	43,7	46,1	45,9	45,9	46,4	45,4	44,2	44,3	40,2	39,6	41,2	41,8	41,1	45,6	45,7	46,2	43,1	40,2	42,0	38,0	37,4	41,4	42,1	41,7	
CaO	50,1	50,0	52,2	53,9	51,2	51,5	52,1	50,8	51,4	50,6	50,3	48,7	49,2	49,1	49,5	49,6	51,5	50,7	50,6	53,6	55,0	53,3	55,2	56,9	52,3	52,5	51,3	
SrO		0,7	0,3	0,5	0,8		0,2	0,5	0,8	0,9	1,1	1,0	0,8	1,0	0,9	1,2	0,9	0,7	0,5	0,6	0,6	1,2	1,0	0,8	1,2	0,9	0,5	
Na ₂ O	0,4	0,8		1,1	1,0		1,3	1,1		1,0	1,7	7,6	7,3	6,0	5,4	6,1				0,8	2,0	1,7	3,2	3,4	2,3	2,1	2,3	
Ce ₂ O ₃																												
La ₂ O ₃																												
F	4,7	3,7		0,9	0,9	2,6	0,6	1,3	2,4	3,2	2,6	2,4	3,0	2,7	2,3	2,1	2,0	2,9	2,5	1,6	2,2	1,7	2,6	1,5	2,9	2,4	4,1	
Cl																			0,2	0,2								
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100		
Átomos pfu																												
^{IX} M ₁₄ ^{VII} M ₂₆																												
Ca	9,00	8,97	8,93	9,52	8,92	9,05	9,04	8,83	9,08	9,08	8,98	8,98	9,14	9,00	9,00	9,06	9,07	8,97	8,90	9,59	10,06	9,62	10,32	10,59	9,56	9,50	9,43	
Sr		0,07	0,03	0,05	0,07		0,02	0,04	0,08	0,09	0,11	0,10	0,08	0,10	0,09	0,12	0,08	0,06	0,05	0,06	0,06	0,12	0,10	0,08	0,12	0,09	0,05	
Na	0,12	0,25		0,34	0,32		0,40	0,34		0,33	0,56	2,53	2,46	1,98	1,79	2,01				0,26	0,66	0,57	1,09	1,16	0,75	0,68	0,76	
Ce																												
La																												
Total	9,12	9,28	8,95	9,91	9,31	9,05	9,46	9,22	9,16	9,50	9,65	11,61	11,69	11,08	10,88	11,19	9,15	9,03	8,95	9,91	10,79	10,30	11,51	11,83	10,42	10,28	10,25	
^{IV} T ₆																												
P	6,37	6,34	6,42	6,10	6,34	6,38	6,30	6,38	6,34	6,27	6,25	5,86	5,82	5,96	6,00	5,93	6,34	6,39	6,42	6,09	5,82	5,99	5,61	5,50	5,98	6,02	6,05	
Total	6,37	6,34	6,42	6,10	6,34	6,38	6,30	6,38	6,34	6,27	6,25	5,86	5,82	5,96	6,00	5,93	6,34	6,39	6,42	6,09	5,82	5,99	5,61	5,50	5,98	6,02	6,05	
X₂																												
F	2,50	1,97		0,45	0,46	1,33	0,30	0,65	1,24	1,71	1,36	1,30	1,66	1,48	1,21	1,13	1,04	1,51	1,32	0,85	1,19	0,91	1,44	0,84	1,56	1,27	2,25	
Cl																			0,06	0,06								
OH*		0,03	2,00	1,55	1,54	0,67	1,70	1,35	0,76	0,29	0,64	0,70	0,34	0,52	0,79	0,87	0,96	0,49	0,63	1,09	0,81	1,09	0,56	1,16	0,44	0,73		
Total	2,50	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	1,94	1,94	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00		

Campos em branco: valores abaixo do limite de detecção do MEV.

Cálculo da fórmula estrutural da apatita com base em 26 ânions (OH, O, Cl e F), com estequiometria: Ca₁₀(PO₄)₆(F,Cl,OH)₂.

^{IV}T₆: sítio tetraédrico aniônico

^{IX}M₁₄ e ^{VII}M₂₆: sítios poliédricos catiônicos

X₂: sítio halogênico aniônico

*Valor de (OH) calculado estequiometricamente segundo "Approach 1" de Ketcham (2015).

APÊNDICE 1 (continuação)

Composição química por MEV-EDS em cristais de apatita.

Granito Serra Branca																							
Amostra	SB1												SB2					SB2					
Cristal	SB1-1						SB1-2			SB1-3				SB2-1			SB2-2		SB2-2		SB2-3		
Espectro-EDS	73	74	75	76	77	78	79	8	81	82	83	84	85	52	53	54	56	57	58	59	61	62	63
EDS (%peso)																							
P ₂ O ₅	44,4	44,5	44,4	45,1	47,4	47,2	46,7	47,3	47,3	47,7	48,0	48,0	47,5	41,9	42,2	42,6	44,5	44,5	44,0	44,7	45,4	45,8	45,8
CaO	50,6	50,8	50,9	48,5	49,0	49,2	48,4	47,5	47,7	46,7	46,1	46,0	48,6	46,0	46,1	45,5	49,0	48,5	49,4	49,1	47,2	46,6	47,3
SrO	0,6	0,5	0,3	0,6	0,7	0,6	0,6	0,3	0,4	0,4	0,5	0,1		0,8	0,8	0,9	0,9	0,9	0,5	0,8	1,1	0,9	1,3
Na ₂ O	1,4	1,4	1,6	2,7				0,3		0,7	1,0	1,0		3,5	3,2	3,5	0,6	0,6	1,5	1,2	2,0	2,2	1,4
Ce ₂ O ₃																							
La ₂ O ₃																							
F	3,0	2,9	2,9	3,1	3,0	3,0	4,3	4,6	4,6	4,5	4,4	4,9	3,9	7,8	7,7	7,6	5,0	5,5	4,6	4,2	4,3	4,4	4,2
Cl																							
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Átomos pfu																							
^{IX} M ₁₄ ^{VII} M ₂₆																							
Ca	9,04	9,06	9,08	8,64	8,57	8,61	8,59	8,40	8,44	8,23	8,12	8,12	8,53	8,69	8,68	8,53	8,87	8,83	8,95	8,84	8,47	8,35	8,46
Sr	0,06	0,05	0,03	0,06	0,06	0,06	0,06	0,03	0,04	0,04	0,05	0,01		0,08	0,08	0,09	0,09	0,09	0,05	0,08	0,11	0,09	0,13
Na	0,45	0,46	0,51	0,88				0,10		0,24	0,31	0,33		1,19	1,10	1,18	0,21	0,19	0,48	0,40	0,65	0,72	0,44
Ce																							
La																							
Total	9,55	9,56	9,62	9,57	8,64	8,67	8,64	8,53	8,48	8,50	8,48	8,46	8,53	9,96	9,86	9,80	9,17	9,11	9,47	9,31	9,23	9,16	9,03
^{IV} T ₆																							
P	6,27	6,27	6,25	6,35	6,55	6,53	6,54	6,61	6,61	6,65	6,67	6,68	6,59	6,25	6,28	6,32	6,37	6,39	6,31	6,35	6,44	6,48	6,48
Total	6,27	6,27	6,25	6,35	6,55	6,53	6,54	6,61	6,61	6,65	6,67	6,68	6,59	6,25	6,28	6,32	6,37	6,39	6,31	6,35	6,44	6,48	6,48
X₂																							
F	1,58	1,51	1,52	1,65	1,54	1,54	2,27	2,40	2,38	2,34	2,26	2,53	2,04	4,34	4,27	4,18	2,67	2,95	2,47	2,21	2,27	2,34	2,25
Cl																							
OH*	0,42	0,49	0,48	0,35	0,46	0,46																	
Total	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,27	2,40	2,38	2,34	2,26	2,53	2,04	4,34	4,27	4,18	2,67	2,95	2,47	2,21	2,27	2,34	2,25

Campos em branco: valores abaixo do limite de detecção do MEV.

Cálculo da fórmula estrutural da apatita com base em 26 ânions (OH, O, Cl e F), com estequiometria: Ca₁₀(PO₄)₆(F,Cl,OH)₂.

^{IV}T₆: sítio tetraédrico aniônico

^{IX}M₁₄ e ^{VII}M₂₆: sítios poliédricos catiônicos

X₂: sítio halogênico aniônico

*Valor de (OH) calculado estequiometricamente segundo "Approach 1" de Ketcham (2015).

APÊNDICE 1 (continuação)

Composição química por MEV-EDS em cristais de apatita.

Amostra	Granito Serra Branca							Sienito Tunas																			
	SB3							ST1							ST2												
	SB3-1				SB3-2			ST1-1					ST1-2				ST1-3							ST2-1			
Cristal	64	65	66	67	68	69	7	57	58	59	6	61	62	63	64	66	67	68	69	7	71	72	16	17	18	19	
Espectro-EDS																											
EDS (%peso)																											
P ₂ O ₅	47,8	45,2	47,7	47,8	45,0	44,2	43,8	43,8	42,6	43,5	43,2	43,1	43,8	44,0	43,0	42,6	41,6	42,9	42,5	42,0	39,3	42,6	40,7	39,2	38,7	38,3	
CaO	45,4	48,8	47,5	47,2	46,4	48,3	48,2	48,7	51,0	48,9	48,5	48,5	47,8	48,4	50,0	51,4	50,6	49,6	49,9	49,9	52,6	48,8	40,9	40,5	38,9	37,8	
SrO	0,7	0,6	0,6	0,8	0,9	0,7	0,9		0,5	0,3	0,3		0,8	0,7	0,6	0,8	0,4		0,3		0,8	0,5	0,7	0,4	0,2	0,3	
Na ₂ O	0,5	1,8			3,9	3,8	4,0	2,0	1,9	2,4	2,9	3,4	4,2	3,8	4,1	3,1	4,2	3,9	4,2	4,6	5,5	4,1	12,8	14,4	14,5	17,8	
Ce ₂ O ₃								0,8	0,7	0,7	0,8	0,8	1,0	0,6	0,9	0,7	1,1	1,2	0,9	1,0	0,7		1,9	2,0	2,1	3,0	
La ₂ O ₃																									1,5		
F	5,6	3,6	4,1	4,2	3,6	2,7	3,2	4,4	3,1	4,0	4,1	4,1	2,2	2,1	1,2	1,1	1,7	2,0	1,9	2,3	0,9	3,6	2,7	3,4	4,2	2,5	
Cl					0,2	0,3		0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	0,3	0,2	0,3	0,4	0,3	0,3	0,2	0,3	0,3	0,2			0,3	
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
Átomos pfu																											
^{IX} M ₁₄ ^{VII} M ₂₆																											
Ca	8,07	8,71	8,37	8,30	8,32	8,67	8,68	8,86	9,28	8,89	8,84	8,84	8,60	8,67	8,97	9,23	9,21	8,96	9,03	9,07	9,67	8,91	7,61	7,65	7,46	7,19	
Sr	0,07	0,06	0,06	0,07	0,09	0,07	0,09		0,05	0,03	0,03		0,08	0,07	0,06	0,08	0,04		0,03		0,08	0,05	0,07	0,04	0,02	0,03	
Na	0,16	0,59			1,27	1,22	1,30	0,67	0,61	0,80	0,97	1,13	1,35	1,24	1,33	1,00	1,38	1,27	1,38	1,51	1,83	1,36	4,31	4,93	5,05	6,15	
Ce								0,05	0,04	0,04	0,05	0,05	0,06	0,04	0,05	0,04	0,07	0,08	0,05	0,06	0,04		0,12	0,13	0,14	0,20	
La																									0,10		
Total	8,30	9,36	8,43	8,38	9,68	9,96	10,07	9,59	9,98	9,76	9,89	10,02	10,09	10,02	10,41	10,36	10,69	10,31	10,49	10,64	11,62	10,32	12,11	12,76	12,76	13,57	
^{IV} T ₆																											
P	6,71	6,37	6,63	6,65	6,38	6,26	6,23	6,29	6,12	6,25	6,23	6,21	6,22	6,23	6,09	6,05	5,98	6,12	6,07	6,03	5,71	6,14	5,99	5,86	5,86	5,76	
Total	6,71	6,37	6,63	6,65	6,38	6,26	6,23	6,29	6,12	6,25	6,23	6,21	6,22	6,23	6,09	6,05	5,98	6,12	6,07	6,03	5,71	6,14	5,99	5,86	5,86	5,76	
X₂																											
F	2,96	1,88	2,14	2,18	1,91	1,44	1,68	2,36	1,69	2,15	2,19	2,20	1,18	1,11	0,62	0,56	0,94	1,08	1,03	1,26	0,48	1,96	1,50	1,89	2,35	1,39	
Cl					0,07	0,08		0,06	0,06	0,05	0,04	0,03	0,07	0,09	0,06	0,08	0,10	0,10	0,09	0,06	0,10	0,08	0,07			0,09	
OH*		0,12			0,02	0,48	0,32		0,25				0,75	0,81	1,31	1,36	0,96	0,82	0,89	0,68	1,42	0,43	0,11		0,52		
Total	2,96	2,00	2,14	2,18	1,93	1,92	2,00	2,36	1,94	2,15	2,19	2,20	1,93	1,91	1,94	1,92	1,90	1,90	1,91	1,94	1,90	1,96	1,93	2,00	2,35	1,91	

Campos em branco: valores abaixo do limite de detecção do MEV.

Cálculo da fórmula estrutural da apatita com base em 26 ânions (OH, O, Cl e F), com estequiometria: Ca₁₀(PO₄)₆(F,Cl,OH)₂.

^{IV}T₆: sítio tetraédrico aniônico

^{IX}M₁₄ e ^{VII}M₂₆: sítios poliédricos catiônicos

X₂: sítio halogênico aniônico

*Valor de (OH) calculado estequiometricamente segundo "Approach 1" de Ketcham (2015).

APÊNDICE 1 (continuação)

Composição química por MEV-EDS em cristais de apatita.

Amostra	Gabro José Fernandes												Carbonatito Jacupiranga								
	GJF1												CJ1								
	GJF1-1					GJF1-2			GJF1-3				CJ1-1			CJ1-2			CJ1-3		
Cristal	86	87	88	89	9	91	92	94	95	96	97	98	1	2	3	9	1	11	14	15	16
Espectro-EDS																					
EDS (%peso)																					
P ₂ O ₅	44,6	42,2	42,2	43,2	41,6	39,6	39,4	41,3	40,2	40,6	39,4	40,0	42,5	41,1	42,2	37,3	40,4	36,5	42,4	42,0	37,9
CaO	48,5	51,1	49,5	49,0	51,3	54,3	53,2	48,3	47,7	50,1	48,2	48,8	55,2	56,3	54,8	60,3	57,1	61,5	55,5	56,1	59,6
SrO	0,1	0,9	1,2	1,0	1,0	0,9	0,7	1,3	0,9		1,4	1,4	0,8	1,0	1,1	1,2	0,8	1,1	0,9	0,9	1,2
Na ₂ O	2,2	3,3	4,7	3,8	4,8	2,9	3,6	5,4	7,5	7,2	8,2	6,8			0,4						
Ce ₂ O ₃						0,4	0,9	0,9	0,6	1,5	0,9	0,4									
La ₂ O ₃																					
F	3,8	1,7	1,6	2,1	0,5	1,5	1,8	2,3	2,3		1,3	1,9	1,6	1,6	1,6	1,3	1,7	0,9	1,3	1,1	1,2
Cl	0,7	0,7	0,8	0,8	0,8	0,4	0,4	0,6	0,7	0,6	0,6	0,6									
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Átomos pfu																					
^{IX} M ₁₄ ^{VII} M ₂₆																					
Ca	8,75	9,27	8,97	8,86	9,27	9,99	9,84	8,89	8,86	9,09	8,95	9,05	9,89	10,19	9,85	11,20	10,40	11,45	9,93	10,05	11,02
Sr	0,01	0,09	0,12	0,10	0,10	0,09	0,07	0,13	0,09		0,14	0,14	0,08	0,10	0,10	0,12	0,08	0,11	0,09	0,09	0,12
Na	0,71	1,09	1,56	1,24	1,58	0,98	1,22	1,79	2,51	2,37	2,74	2,28			0,11						
Ce						0,03	0,05	0,05	0,04	0,09	0,06	0,03									
La																					
Total	9,47	10,45	10,65	10,20	10,94	11,09	11,19	10,86	11,49	11,55	11,89	11,49	9,97	10,28	10,06	11,32	10,49	11,55	10,02	10,14	11,14
^{IV} T ₆																					
P	6,35	6,04	6,05	6,17	5,94	5,76	5,76	6,00	5,90	5,83	5,78	5,85	6,01	5,89	6,00	5,47	5,81	5,38	5,99	5,95	5,54
Total	6,35	6,04	6,05	6,17	5,94	5,76	5,76	6,00	5,90	5,83	5,78	5,85	6,01	5,89	6,00	5,47	5,81	5,38	5,99	5,95	5,54
X₂																					
F	2,02	0,91	0,85	1,13	0,28	0,80	0,99	1,26	1,27		0,72	1,03	0,82	0,86	0,83	0,69	0,89	0,52	0,69	0,56	0,68
Cl	0,21	0,21	0,22	0,22	0,24	0,12	0,10	0,16	0,22	0,18	0,18	0,19									
OH*		0,88	0,93	0,65	1,48	1,08	0,91	0,57	0,51	1,82	1,10	0,78	1,18	1,14	1,17	1,31	1,11	1,48	1,31	1,44	1,32
Total	2,02	1,79	1,78	1,78	1,76	1,88	1,90	1,84	1,78	1,82	1,82	1,81	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00

Campos em branco: valores abaixo do limite de detecção do MEV.

Cálculo da fórmula estrutural da apatita com base em 26 ânions (OH, O, Cl e F), com estequiometria: Ca₁₀(PO₄)₆(F,Cl,OH)₂.

^{IV}T₆: sítio tetraédrico aniônico

^{IX}M₁₄ e ^{VII}M₂₆: sítios poliédricos catiônicos

X₂: sítio halogênico aniônico

*Valor de (OH) calculado estequiometricamente segundo "Approach 1" de Ketcham (2015).

APÊNDICE 2

Resultados estatísticos das análises químicas por MEV-EDS em cristais de apatita nas amostras estudadas. Parâmetros estatísticos: média (\bar{x}), desvio padrão (σ), erro ou tolerância da média (ϵ), número de amostras (N), constantes Z e t calculadas a partir de 90% do intervalo de confiança para dado grau de liberdade (N-1).

% _{peso}	Todas as amostras			Granito Cunhaporanga			Granito Valsungana			Granito SG2		
	\bar{x}	σ	ϵ	\bar{x}	σ	ϵ	\bar{x}	σ	ϵ	\bar{x}	σ	ϵ
P ₂ O ₅	43,23	2,60	± 0,39	43,42	1,64	± 0,44	45,64	1,17	± 0,59	41,98	2,64	± 0,81
CaO	49,97	3,61	± 0,54	49,90	2,54	± 0,68	51,47	1,26	± 0,63	50,96	3,81	± 1,16
SrO	0,74	0,36	± 0,05	0,97	0,30	± 0,08	0,37	0,30	± 0,15	0,86	0,25	± 0,08
Na ₂ O	2,93	3,22	± 0,48	3,24	2,93	± 0,79	0,69	0,51	± 0,25	3,54	4,16	± 1,27
Ce ₂ O ₃	0,22	0,51	± 0,08							0,15	0,67	± 0,21
La ₂ O ₃	0,01	0,13	± 0,02									
F	2,79	1,51	± 0,23	2,48	1,39	± 0,37	1,83	1,67	± 0,84	2,48	0,60	± 0,18
	N=121			N=24			N=8			N=19		
	Z=1,64			t=1,319			t=1,415			t=1,33		

% _{peso}	Granito Serra Branca			Sienito Tunas			Gabro José Fernandes			Carbonatito Jacupiranga		
	\bar{x}	σ	ϵ	\bar{x}	σ	ϵ	\bar{x}	σ	ϵ	\bar{x}	σ	ϵ
P ₂ O ₅	45,61	1,82	± 0,44	41,97	1,83	± 0,56	41,20	1,65	± 0,65	40,25	2,37	± 1,10
CaO	47,88	1,52	± 0,36	47,52	4,44	± 1,36	50,01	2,07	± 0,81	57,36	2,45	± 1,14
SrO	0,66	0,28	± 0,07	0,40	0,28	± 0,09	0,90	0,45	± 0,18	0,99	0,15	± 0,07
Na ₂ O	1,46	1,33	± 0,32	6,00	4,88	± 1,49	5,04	1,97	± 0,77	0,04	0,12	± 0,05
Ce ₂ O ₃				1,11	0,70	± 0,21	0,46	0,49	± 0,19			
La ₂ O ₃				0,08	0,33	± 0,10						
F	4,37	1,36	± 0,33	2,72	1,13	± 0,35	1,74	0,95	± 0,37	1,36	0,25	± 0,12
	N=30			N=19			N=12			N=9		
	t=1,311			t=1,33			t=1,363			t=1,397		

