

## Apatita como indicador petrogenético em rochas magmáticas: evidências em catodoluminescência e microanálise química

### *Apatite as petrogenetic indicator in magmatic rocks: evidence from cathodoluminescence and chemical microanalysis*

Alberto Caixeta Botelho<sup>1</sup> , Cristina Valle Pinto-Coelho<sup>2</sup> 

<sup>1</sup> Universidade Federal de Goiás, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Geociências. Estrada Municipal, Quadra e Área Lote 04, Fazenda Santo Antônio, CEP: 74690-900. Aparecida de Goiânia, GO, BR. (albertocaixeta@gmail.com)

<sup>2</sup> Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, BR. (cristinavpc@ufpr.br)

Recebido em 7 de março de 2025; aceito em 15 de setembro de 2025.

## RESUMO

Cristais de apatita magmática analisados por meio de catodoluminescência (CL) e análise química semiquantitativa (MEV-EDS) apresentam padrões indicativos da sua proveniência tectônica. Nesse artigo são examinadas apatitas de granitos de tendência cálcio-alcalina tipo I (Complexo Granítico Cunhaporanga - PR e Suíte Granítica Valsungana - SC) e tipo S (Supersuíte G2 - MG), e alcalina tipo A (Granito Serra Branca - GO), além de rochas alcalinas (Sienito Tunas, Gabro José Fernandes e Carbonatito Jacupiranga, no estado de São Paulo). Em CL a apatita é verde amarelada intenso, cujos ativadores são o  $Mn^{2+}$  e o  $Ce^{3+}$ , e picos em 570 nm e 360 nm, respectivamente. Observa-se menor luminescência gerada por outros ETRL, além de emissões de CL distintas do núcleo à borda dos cristais, resultado de alterações composicionais intercristalinas. Ao se comparar os espectros de CL entre todas as rochas, vê-se que a ativação relacionada ao íon  $Ce^{3+}$  é mais intensa nas alcalinas em comparação às graníticas, consequência de maior disponibilidade deste cátion em magma alcalino. A análise química (EDS-MEV) de apatitas do granito alcalino e do sienito apresentam os menores valores de CaO, gradando para valores intermediários em granitos I e para o gabro, até elevados no granito tipo S e no carbonatito. A análise estatística da variância permite a separação em grupos semelhantes (*cluster analysis*), em termos de CaO são correspondentes: i) os granitos cálcio-alcalinos (I e S) e o gabro; ii) o sienito e o granito alcalino; e iii) isolado o carbonatito. Em relação a  $Na_2O$ , o agrupamento correspondente: i) granitos I (Cunhaporanga) e S; ii) granitos I (Valsungana), A e carbonatito; e iii) sienito e gabro.

**Palavras-chave:** Mineralogia; Rochas ígneas; Proveniência tectônica; Química mineral.

## ABSTRACT

Cathodoluminescence (CL) and semi-quantitative spot chemical analysis (SEM-EDS) of magmatic apatite show distinct patterns according to their tectonic provenance. In this study, apatite crystals from calc-alkaline granitoids of I-type (Cunhaporanga Granitic Complex - PR and Valsungana Suite - SC) and S-type (G2 Supersuite - MG), as well as alkaline A-type granite (Serra Branca Granite - GO) and alkaline rocks (Tunas Syenite, José Fernandes Gabbro and Jacupiranga Carbonatite, in São Paulo), are examined. Under optical-CL, the crystals show a high-intensity yellowish-green luminescence, whose activator centers are  $Mn^{2+}$  and  $Ce^{3+}$ , with emission peaks at 570 nm and 360 nm, respectively. Lower luminescence contributions from other REEs are observed in the CL spectra, along with distinct CL emissions from the core to the rim of the crystals, as a result of variations in their internal composition. When comparing CL emissions across all samples, the activation by  $Ce^{3+}$  is more intense in alkaline rocks compared to granitic ones, possibly due to its higher activity in alkaline magma. The chemical analysis (SEM-EDS) of apatite crystals from the alkaline granite and syenite shows the lowest CaO content, which increases in I-type granite and in the gabbro, and reach the highest values in S-type granite and in the carbonatite.

Analysis of variance of the data allows the classification into similar groups, in terms of CaO content, the following clusters are related: i) calc-alkaline granites (I and S-types) and gabbro; ii) syenite and alkaline granite (A-type); and the carbonatite. As for Na<sub>2</sub>O content, the clustering pattern is: i) I-type granite (Cunhaporanga) and S-type granite; ii) I-type granite (Valsungana), A-type granite, and carbonatite; iii) syenite and gabbro.

**Keywords:** Mineralogy; Igneous rocks; Tectonic provenance; Mineral chemistry.

## INTRODUÇÃO

A apatita é um mineral acessório comum em rochas ígneas (Piccoli e Candela, 2002; Webster e Piccoli, 2015), e de importante ocorrência em rochas sedimentares e metamórficas (McClellan e Van Kauwenbergh, 1990; Spear e Pyle, 2002; Deer et al., 2010; Mänd et al., 2018). Devido à sua estrutura cristalina, diversos cátions e ânions podem ser admitidos no retículo, permitindo o registro de processos de pré a pós-magmáticos responsáveis pela cristalização desse mineral (Pan e Fleet, 2002; Piccoli e Candela, 2002; Zirner et al., 2015).

A composição química de elementos traço de apatitas pode indicar origem em determinado contexto magmático, bem como fases de cristalização fracionada e processos hidrotermais atuantes (Bruand et al., 2014, 2017; Wang et al., 2014; Bouzari et al., 2015; Zirner et al., 2015; Nathwani et al., 2020; Soltys et al., 2020). Por outro lado, a ativação de catodoluminescência (CL) por certos cátions incorporados à estrutura cristalina desse mineral implica substituições iônicas em resposta às condições do meio que o gerou ou que o alterou (Lisowiec et al., 2013; Bruand et al., 2017; Steadman et al., 2022).

Este artigo analisa o comportamento de apatitas magmáticas em CL óptica e espectral em conjunto com microanálise química (EDS-MEV), em uma abordagem inédita para aplicação em estudos petrogenéticos e de proveniência tectônica. Para isso foram utilizadas apatitas de granitoides tipo I, S e A e de rochas alcalinas (silicáticas e carbonatíticas), em contextos geológicos conhecidos. Espera-se demonstrar que variações da composição química e do padrão de ativação de CL em cristais de apatita podem consignar uma assinatura característica, associada ao contexto geotectônico da rocha em que se formaram.

## O SUPERGRUPO DA APATITA

Com mais de quarenta membros, o Supergrupo da Apatita inclui minerais da classe dos fosfatos (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>), vanadatos (VO<sub>4</sub><sup>3-</sup>), arseniatos (AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>), silicatos (SiO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) e sulfatos (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), que se subdividem em cinco grupos: apatita, be-

lovita, britolita, elestadita e hedifano (Hughes e Rakovan, 2015). Segundo os mesmos autores, o sistema cristalográfico é hexagonal (grupo espacial P6<sub>3</sub>/m), e a célula unitária compõe-se de tetraedros (ex. PO<sub>4</sub>), ligados a dois poliedros catiônicos: um prisma trigonal triencapuzado (ex. CaO<sub>9</sub>) e um poliedro irregular [ex. CaO<sub>6</sub>(F,Cl,OH)].

A fórmula química geral dos minerais do Supergrupo da Apatita é <sup>IX</sup>M1<sub>2</sub><sup>VII</sup>M2<sub>3</sub>(<sup>IV</sup>TO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>X, tendo os sítios M1 e M2 ocupados por cátions divalentes (Ca<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>), trivalentes (ETR<sup>3+</sup>) e tetravalentes (U<sup>4+</sup> e Th<sup>4+</sup>), o sítio T por Si<sup>4+</sup>, P<sup>5+</sup>, V<sup>5+</sup>, As<sup>3+</sup> e S<sup>6+</sup>, e o sítio X, por F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> e OH<sup>-</sup> (Hughes e Rakovan, 2015).

Em rochas magmáticas, a fluorapatita [Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(F,Cl,OH)] é o representante do supergrupo de maior ocorrência (Piccoli e Candela, 2002). Quando da sua cristalização, é capaz de incorporar uma ampla variedade de elementos incompatíveis, gerando soluções sólidas acopladas, processo esse influenciado pelo coeficiente de atividade de Na, Si e ETR do magma (Chu et al., 2009; Zirner et al., 2015), fugacidade de oxigênio, composição magmática inicial e grau de cristalização fracionada (Piccoli e Candela, 2002). A técnica de catodoluminescência monocromática em microscópio eletrônico de varredura (MEV-CL) tem sido usada para análise de zoneamentos em cristais de apatita como auxílio na compreensão da história evolutiva da química do magma ao longo da cristalização do mineral (Lisowiec et al., 2013; Bruand et al., 2017; Steadman et al., 2022).

A análise de catodoluminescência espectral visa obter as bandas de distribuição de luminescência para determinado ponto analisado do cristal, a fim de identificar cátions ativadores presentes na estrutura cristalina que indicariam composições magmáticas distintas. Estudos apontam que a apatita tem como principais centros ativadores de CL: Mn<sup>2+</sup>, ETR<sup>2+,3+</sup> e UO<sup>2+</sup>, em diversas bandas de emissão (Barbarand e Pagel, 2001; Kempe e Götze, 2002; Waychunas, 2002; MacRae e Wilson, 2008), desde o ultravioleta (312 nm, ativado pelo Gd<sup>3+</sup>), passando pelo visível (560 nm, ativado pelo Mn<sup>2+</sup>) até o infravermelho (1540 nm, ativado pelo Er<sup>3+</sup>).

## CONTEXTUALIZAÇÃO GEOLÓGICA

As rochas graníticas podem ser classificadas quanto ao ambiente tectônico (Barbarin, 1990) em orogênicas (granitos cálcio-alcálinos tipos I e S, de origem ígnea e sedimentar, respectivamente, e toleíticos de arco de ilhas tipo M), anorogênicas (granitos alcalinos tipo A e toleíticos de dorsal meso-oceânica tipo plagiogranitos) e transicionais (variação entre tipos). Já as rochas alcalinas não graníticas têm origem em ambientes intraplaca (Fitton e Upton, 1987), e serão abordadas aqui em um contexto separado das graníticas.

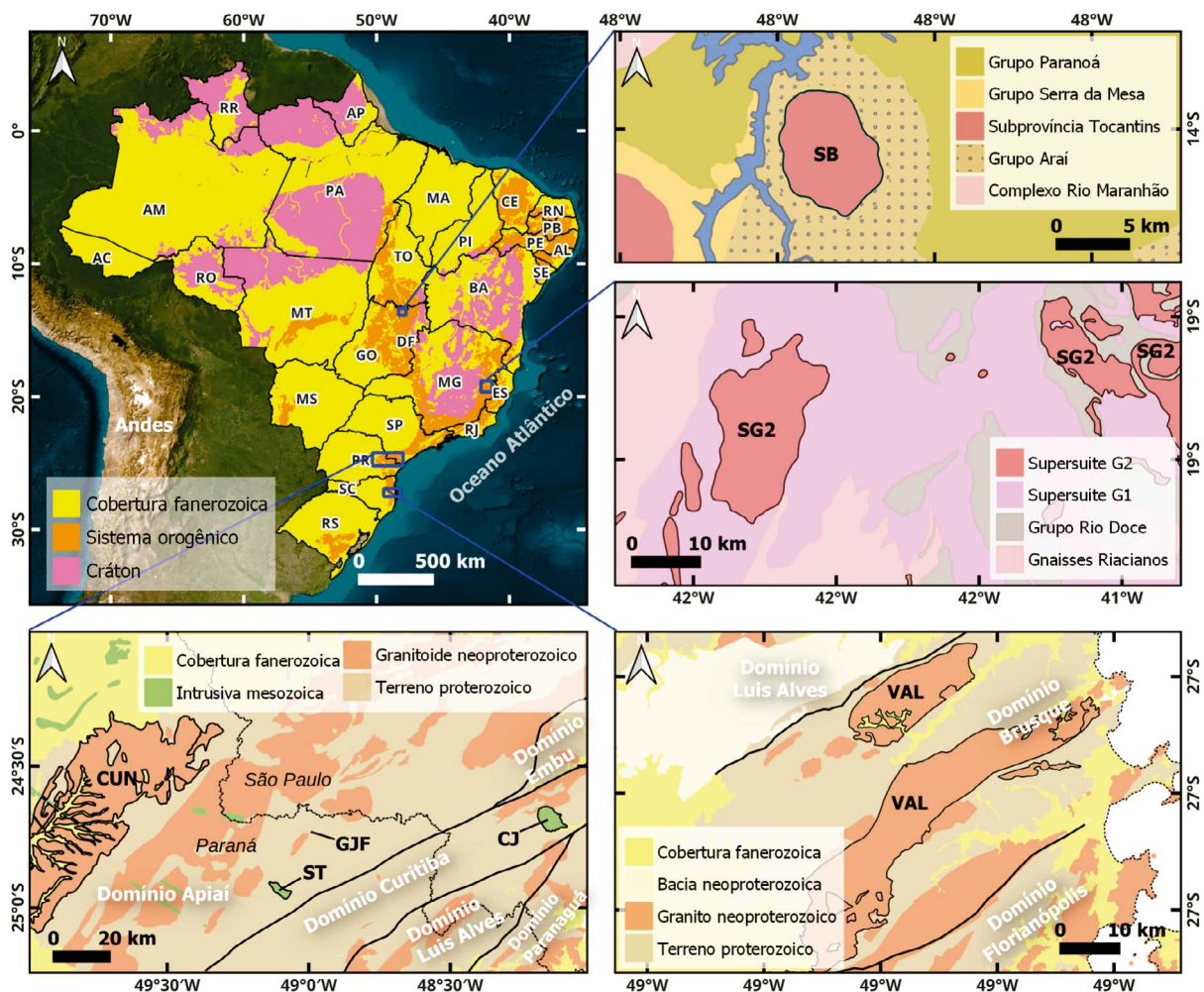
Neste artigo são analisadas apatitas magmáticas de granitos tipo I (Complexo Granítico Cunhaporanga e Granito Valsungana), tipo S (Supersuíte Granítica G2) e tipo A (Granito Serra Branca), bem como cristais oriundos de rochas alcalinas (Sienito Tunas, Gabro José Fernandes e Carbonatito Jacupiranga). A localização dessas unidades está ilustrada na Figura 1, e suas principais características geoquímicas e geotectônicas estão resumidas na Tabela 1.

### Complexo Granítico Cunhaporanga (Granito Cunhaporanga)

Trata-se de batólito granítico de tipologia I predominante (Prazeres Filho, 2000), com tendência cálcio-alcálica (Tabela 1), localizado no Domínio Apiaí do Cinturão Ribeira, alongado segundo direção NE-SW (Figura 1) e intrusivo em rochas metassedimentares da Faixa Itaiacoca. Tem idade neoproterozoica (624 – 625 Ma por U-Pb, Prazeres Filho et al., 2003), e compreende as seguintes unidades graníticas:

- Ribeirão do Butiá, de maior extensão areal, constituída por hornblenda-biotita monzogranitos porfíricos, e afinidade cálcio-alcálica de tipo I;
- Santa Rita, representada por biotita monzogranitos porfíricos, e afinidade cálcio-alcálica de tipo S; e
- Pirai do Sul, biotita monzogranitos com afinidade alcálica de tipo A.

Os cristais de apatita analisados nesse artigo são oriundos de amostras da Unidade Ribeirão do Butiá.



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. Modificado de: CPRM/SGB (2004) e limites de Domínios segundo Hasui et al. (2012).

**Figura 1.** Localização dos corpos ígneos cujas apatitas são estudadas nesse artigo.



**Tabela 1.** Principais características geoquímicas, geotectônicas e geocronológicas das unidades estudadas.

Unidade Geológica	Assinatura geoquímica	Contexto geotectônico	Idade	Domínio Geotectônico	Fonte
Granito Cunhaporanga - Unidade Ribeirão do Butiá (tipo I)	Cálcio-alcalina de alto K, metaluminoso	Granitoide de arco magmático (VAG)	~624–625 Ma	Cinturão Ribeira	Prazeres Filho (2000) e Prazeres Filho et al. (2003)
Granito Valsungana (tipo I)	Cálcio-alcalina a alcalina, meta- a peraluminoso	Granitoide tardi a pós colisional (post-COLG)	~592–598 Ma	Cinturão Dom Feliciano	Basei et al. (2011), Hueck et al. (2016, 2020)
Granito SG2 (tipo S)	Subalcalina a cálcio-alcalina, peraluminoso	Granitoide sin-colisional	585–560 Ma	Faixa Araçuaí	Pedrosa-Soares et al. (2011), De Campos et al. (2004)
Granito Serra Branca (tipo A)	Alcalina, peraluminoso	Granitoide intra-placa (WPG)	~1465 Ga	Faixa Brasília (embasamento)	Pinto-Coelho (1996, 2005)
Sienito Tunas	Alcalina	Anorogênico	~84 Ma	Faixa Ribeira (Arco de Ponta Grossa)	Xavier (2016) e Siga Jr et al. (2007)
Gabro José Fernandes	Alcalina basanítica	Anorogênico	~134,9 Ma	Faixa Ribeira (Arco de Ponta Grossa)	Almeida (2016)
Carbonatito Jacupiranga	Carbonatítica	Anorogênico	~134,9 Ma	Faixa Ribeira (Arco de Ponta Grossa)	Chmyz (2017)

### Suíte Granítica Valsungana (Granito Valsungana)

A Suíte Granítica Valsungana, localizada no estado de Santa Catarina (Figura 1), compreende granitoides com tendência cálcio-alcalina (Tabela 1), de idade neoproterozóica ( $592,8 \pm 5,6$  a  $598,6 \pm 4,2$  Ma SHRIMP U-Pb), e intrusivos em rochas metassedimentares do Grupo Brusque Cinturão Dom Feliciano (Basei et al., 2011; Hueck et al., 2020). Segundo Hueck et al. (2016), o magmatismo granítico é tardi a pós-orogênico, com evolução e contribuição crustal e supracrustal. Para fins de padronização, adotou-se neste trabalho o tipo I para o Granito Valsungana, conforme tabela síntese de Barbarin (1990), considerando granitos tardi a pós-colisionais. A apatita analisada é oriunda de sienogranitos porfíricos do batólito Valsungana Sul.

### Supersuíte Granítica G2 (Granito SG2)

A Supersuíte Granítica G2 (Figura 1) é um conjunto de granitoides cálcio-alcalinos tipo S (Pedrosa-Soares et al., 2011), neoproterozoicos (585 – 560 Ma U-Pb), localizados na Faixa Araçuaí (Tabela 1), no estado de Minas Gerais. Os litotipos abrangem granitos a duas micas, muscovita leucogranitos, silimanita granitos, granada leucogranitos e localmente granada tonalitos; apatitas analisadas neste artigo pertencem aos silimanita e granada tonalitos.

### Granito Serra Branca

Localizado no norte de Goiás (Figura 1 e Tabela 1), o Granito Serra Branca, tem tendência alcalina tipo A (Pinto-Coelho, 1996), idade mesoproterozoica, e ocorre intrusivo em

quartzitos do Grupo Araí, Província Tocantins. Segundo a autora, o batólito compõe-se por sienogranitos heterogranulares a porfíricos, granitos com topázio e *greisens* estaníferos. Processos tardi a pós-magmáticos e hidrotermais foram responsáveis por obliterar parte da assembleia mineral e pela geração de distintos litotipos como biotita sienogranitos, muscovita-biotita sienogranitos e muscovita granitos (Pinto-Coelho, 1996, 2005). Apatitas analisadas são provenientes de biotita e muscovita granito.

### Sienito Tunas

O Sienito Tunas, localizado no município de Tunas do Paraná-PR (Figura 1 e Tabela 1), é um plúton alcalino (Vasconcellos, 1991), do Cretáceo Superior (84,7 Ma U-Pb-SHRIMP) e relacionado à reativação do Lineamento São Jerônimo-Curiúva (Siga Jr et al., 2007). Intrusivo em rochas metassedimentares do Grupo Açungui (Domínio Apiaí), os litotipos predominantes são álcali-feldspato sienitos e traquitos, com ocorrência de brechas vulcânicas e monzonitos (Vasconcellos, 1991; Xavier, 2016). As amostras analisadas são de álcali-feldspato sienitos.

### Gabro José Fernandes

O Gabro José Fernandes, localizado em Adrianópolis-PR (Figura 1), tem tendência alcalina basanítica (Tabela 1), idade do Cretáceo Inferior (134,93 Ma por U-Pb), e intrude rochas metassedimentares do Grupo Votuverava do Domínio Apiaí (Almeida, 2016); a intrusão tem como litotipos principais gabros, monzogabros, quartzo monzogabro e gabros acamadados. As apatitas aqui analisadas se referem à unidade de gabros.

## Carbonatito Jacupiranga

O Carbonatito Jacupiranga (Cajati - SP), (Figura 1 e Tabela 1), tem idade do Cretáceo Inferior (134,9 Ma por U-Pb-SHRIMP), intrusivo em rochas metassedimentares da Formação Turvo-Cajati (Domínio Curitiba) e em rochas graníticas da Suíte Itapeúna (Chmyz, 2017); além de cálcio-carbonatitos (sövito), ocorrem ijolitos, dunitos, piroxenos, sienitos e monzonitos, cuja intrusão seria contemporânea ao magmatismo mesozoico da Província Magmática Paraná-Etendeka. A apatita aqui analisada associa-se aos cálcio-carbonatitos.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Para a caracterização dos cristais de apatitas foram executados os seguintes métodos:

- i. Análise petrográfica em microscópio óptico 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. Nesta etapa foram selecionados cristais de apatita para análises em catodoluminescência óptica e espectral, e para MEV-EDS. O microscópio petrográfico utilizado foi o Olympus BX60 do Laboratório de Pesquisa em Microscopia (LAPEM) do Departamento de Geologia da Universidade Federal do Paraná (UFPR);
- ii. Análise por CL óptica em sete lâminas delgadas, com obtenção de imagens de CL dos cristais de apatita, em sistema 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 12kV. Análises foram realizadas no Laboratório de Análise de Minerais e Rochas do Departamento de Geologia da UFPR;
- 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 1,3kV. 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 UFPR; 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 ativado-

res para cada luminescência foram atribuídos a partir do banco de dados de MacRae e Wilson (2008);

- v. Análises químicas 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 UFPR. Os parâmetros utilizados são: vácuo a 20 Pa, tensão a 15kV, janela Bi 15, análises pontuais com tempo de aquisição de 60 segundos. Lavrent'ev et al. (2015), em estudo comparando as técnicas de MEV-EDS com microsonda eletrônica, afirmam que a acurácia entre os métodos é semelhante para os componentes maiores (>10%<sub>peso</sub>) e menores (1 e 10%<sub>peso</sub>), mas para aqueles com composição menor que 1%<sub>peso</sub> os resultados da microsonda eletrônica apresentam erros analíticos de uma ordem de grandeza menor. 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 (Sisvar, 2015).

## RESULTADOS

### Petrografia

Sob microscópio óptico, os cristais de apatita ocorrem como um mineral acessório, tendo morfologia e granulometria bastante diversa entre as rochas analisadas. O hábito varia de euédrico a anédrico, prismático hexagonal, tabular e, por vezes, arredondado. A granulometria abrange cristais com dezenas de micrômetros até dimensões milimétricas. De uma forma geral, a apatita ocorre como inclusões em quartzo, feldspatos, biotita e calcita. As características petrográficas para cada amostra e unidade geológica estudadas encontram-se na Tabela 2. As fotomicrografias que ilustram as amostras, bem como os cristais de apatita são apresentadas na Figura 2.

### Catodoluminescência

Sob CL-óptica, os cristais de apatita têm intensa luminescência de cor predominante verde amarelada, e localmente azulada (Figuras 3 e 4). O imageamento por MEV-CL (pancromático) mostra nítida diferença de luminescência entre o núcleo e a borda dos cristais analisados (Figuras 3 e 4), o que pode ser explicado por bandas de emissão distintas e/ou menor concentração de determinado elemento ativador de CL. A partir da análise pontual em MEV-CL em núcleo e borda foram obtidos espectros (Figuras 3 e 4) da distribuição de bandas de emissão de luminescência característico, que indicam mudanças importantes da química e/ou do retículo durante ou após a cristalização do mineral. Os elementos ativadores de luminescência para cada banda foram obtidos em MacRae e Wilson (2008).

**Tabela 2.** Descrição petrográfica das amostras consideradas no trabalho, para cada unidade geológica, sua tipologia tectônica segundo Barbarin (1990) e Fitton e Upton (1987), classificação da rocha, e características dos cristais de apatita presentes em cada amostra.

Unidade Geológica	Amostra	Classificação	Granulometria da apatita	Hábito da apatita	Minerais hospedeiros
Granito Cunhaporanga (tipo I)	CUN-1	monzogranito porfirítico	50-200 µm	subédrico a euédrico hexagonal	Qz, Afs, Bt, Amp
	CUN-2	sienogranito	100 µm	anédrico a subédrico hexagonal	Qz, Afs, Bt
Granito Valsungana (tipo I)	VAL-1	sienogranito porfirítico	80-100 µm	subédricos a anédricos	Qz, Bt
Granito SG2 (tipo S)	SG2-1	silimanita-biotita melatonialito	10-30 µm	subédrico prismático	Qz
	SG2-2	granada-biotita tonalito porfirítico	50-200 µm	euédrico hexagonal a subédrico	Qz, Bt, Pl
Granito Serra Branca (tipo A)	SB-1	sienogranito	150 µm	anédrico	Qz, Afs, Bt
	SB-2	sienogranito	100 µm	subédrico a anédrico	Qz, Afs
	SB-3	álcali-feldspato granito	50-100 µm	subédrico	Qz, Afs, Bt
Sienito Tunas (alcalina)	ST-1	álcali-feldspato sienito	300 µm	euédrico tabular a quadrado	Afs
	ST-2	álcali-feldspato sienito	100 µm	euédrico quadrado a subédrico	Afs, Amp
Gabro José Fernandes (alcalina)	GJF-1	olivina gabro	até 1 mm	prismático	Pl
Carbonatito Jacupiranga (alcalina)	CJ-1	cálcio carbonatito	até 5 mm	subédrico arredondado	Cal

Abreviaturas dos minerais segundo Warr (2021): Qz – quartzo; Afs – feldspato alcalino; Bt – biotita; Amp – anfibólio; Pl – plagioclásio; Cal – calcita.

## Rochas graníticas

### Granito Cunhaporanga (tipo I)

Os cristais de apatita da amostra CUN-1 apresentam luminescência amarelo esverdeado (Figura 3-A1), com zoneamento interno marcado por alternância concêntrica na intensidades de CL (Figura 3-A2), cujo espectro obtido da borda e do núcleo do cristal analisado mostram três bandas de emissão de luminescência principais (Figura 3-A3): uma no ultravioleta (366 nm) de maior intensidade, cujo ativador de CL é o  $Ce^{3+}$ , outra no visível (562 nm), que tem o  $Mn^{2+}$  como ativador da cor amarelo esverdeada, além de uma banda no fim do espectro visível, em 690 nm, ativado por  $Eu^{3+}$ . A banda de emissão ativada por  $Ce^{3+}$  é mais intensa na borda em comparação com o núcleo do cristal, tendo as demais emissões em picos constantes, o que indica maior atividade deste elemento com o avançar da cristalização.

### Granito Valsungana (tipo I)

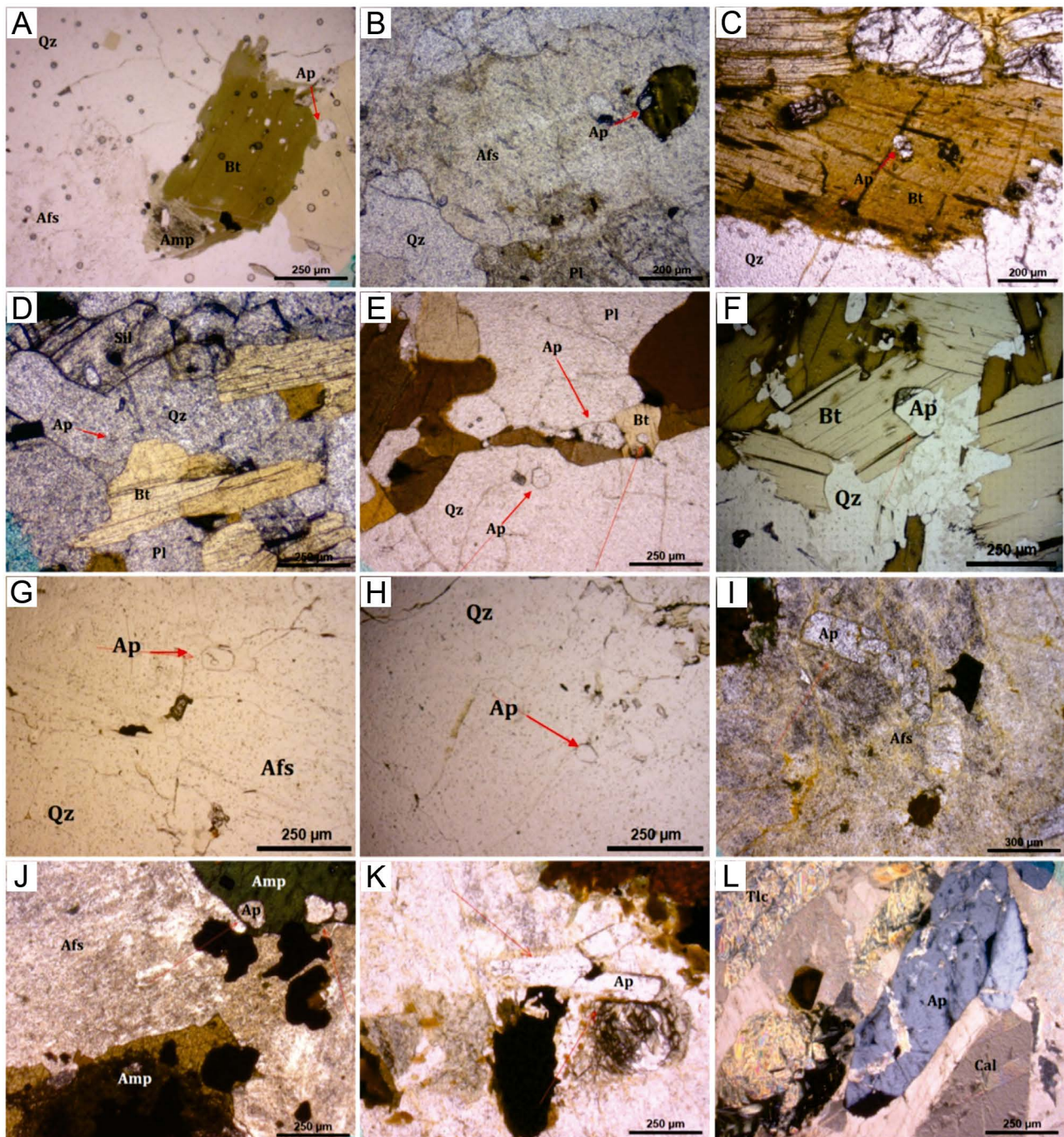
Apatitas da amostra VAL-1 revelam luminescência verde amarelado (Figura 3-B1), com fraco zonamento, e borda de menor intensidade que o núcleo (Figura 3-B2) sob MEV-

-CL. O espectro de CL obtido mostra-se bastante complexo (Figura 3-B3), devido a diversos picos luminescentes, sendo: dois no ultravioleta: em 312 nm ativado por  $Gd^{3+}$  e em 362 nm devido ao  $Ce^{3+}$ ; seis picos na banda do visível: um relativo à cor azul (em 416 nm, ativado por  $Eu^{2+}$ ), um no verde azulado (em 481 nm,  $Dy^{3+}$ ), três no verde amarelado a amarelo (em 547 nm, 576 nm e 597 nm, ativados por  $Er^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$  e  $Sm^{3+}$ , respectivamente), e um no laranja (em 645 nm, relativo ao  $Sm^{3+}$ ); e um no infravermelho próximo, em 750 nm, referente a  $Dy^{3+}$ . O núcleo do cristal apresenta maior luminescência observada em CL-óptica, fato também corroborado por intensidades maiores registradas na análise espectral.

### Granito SG2 (tipo S)

Na amostra SG2-2 as apatitas têm cor verde amarelado em CL (Figura 3-C1), e borda ligeiramente mais luminescente do que o núcleo (Figura 3-C2). A análise espectral revela diversas bandas de emissão de luminescência (Figura 3-C3), que se inicia pelo ultravioleta (em 312 nm, ativada por  $Gd^{3+}$ ), passa pela 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- $Sm^{3+}$ ) e finaliza no infravermelho (702 nm -  $Sm^{3+}$ ).





Abreviaturas dos minerais segundo Warr (2021): Ap – apatita; Qz – quartzo; Afs – feldspato alcalino; Bt – biotita; Amp – anfibólio; Pl – plagioclásio; Sil – silimanita; Cal – calcita.

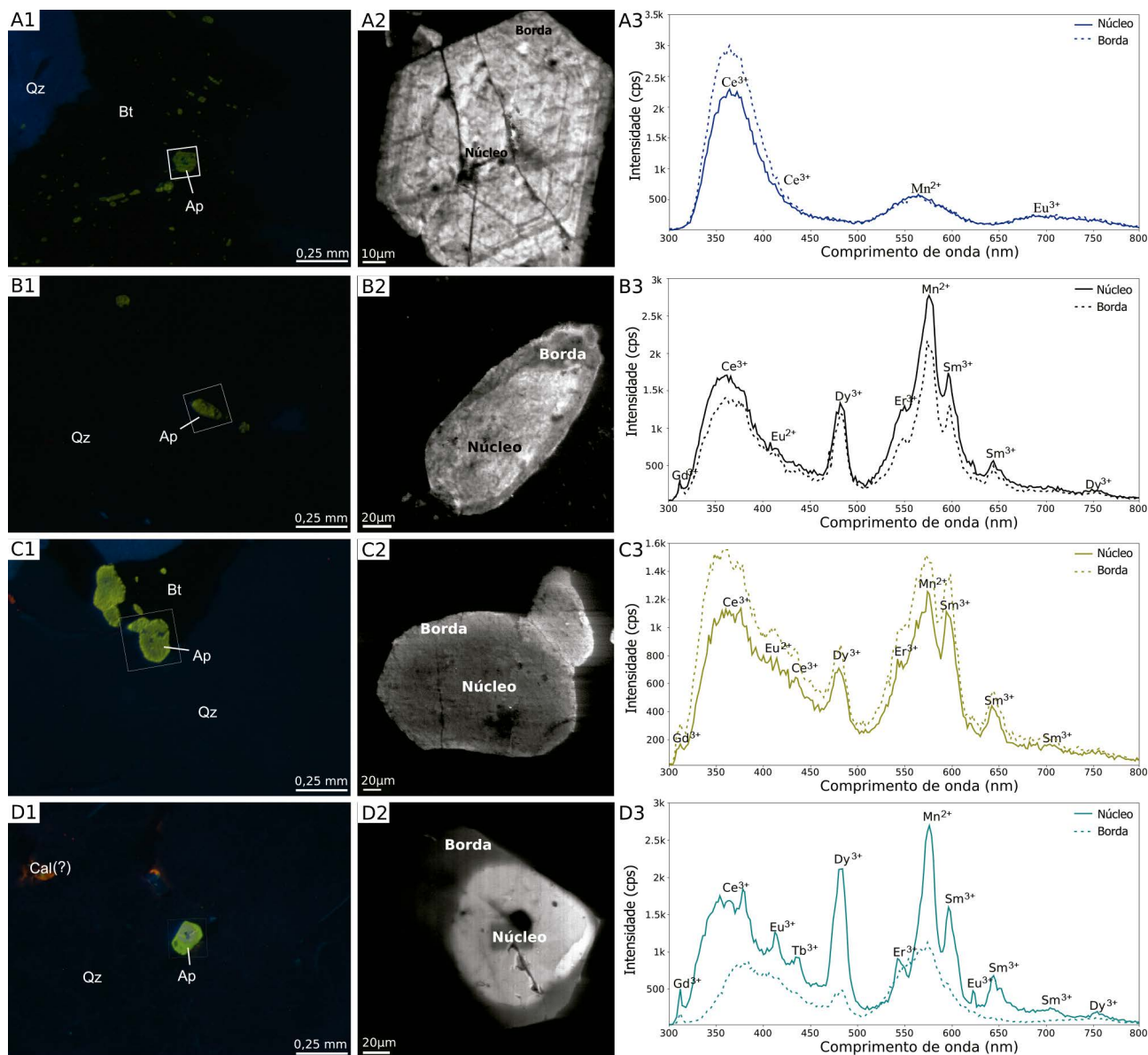
**Figura 2.** Fotomicrografias das amostras analisadas no estudo: (A) CUN-1: monzogranito porfirítico; (B) CUN-2: sienogranito; (C) VAL-1: sienogranito porfirítico; (D) SG2-1: silimanita melatonalito; (E) SG2-2: granada tonalito; (F) SB-1: sienogranito; (G) SB-2: sienogranito; (H) SB-3: álcali-feldspato granito; (I) ST-1: álcali-feldspato sienito; (J) ST-2: álcali-feldspato sienito; (K) GJF-1: olivina gabro; (L) CJ-1: cálcio-carbonatito.

A borda mais luminescente, e nas mesmas bandas, indica maior atividade dos cátions ativadores ao longo da cristalização do mineral.

Granito Serra Branca (tipo A)

Sob CL-óptica, as apatitas da amostra SB-1 têm cor verde claro a amarelado (Figura 3-D1), e forte zoneamento mar-

cado por diferentes intensidades e cores de luminescência entre borda e núcleo (Figura 3-D2). O núcleo, de maior intensidade de CL, apresenta espectro complexo (Figura 3-D3), com diversos picos nas diferentes bandas: em 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 ( $Dy^{3+}$ ).



Abreviaturas dos minerais segundo Warr (2021): Ap – apatita; Qz – quartzo; Bt – biotita; Cal – calcita.

**Figura 3.** Imagens em CL-óptica, CL-pancromática e CL-espectral de apatitas analisadas em rochas graníticas. Granito Cunhaporanga (A), Granito Valsungana (B), Granito SG2 (C) e Granito Serra Branca (D). CL-óptica: A1, B1, C1 e D1; CL-pancromática: A2, B2, C2 e D2; CL-espectral: A3, B3, C3 e D3.

A variação entre borda e núcleo indica mudanças composicionais intercristalinas, podendo ser em decorrência da cristalização ou alteração pós-magmática.

## Rochas alcalinas

### Sienito Tunas

De luminescência verde amarelado em CL óptica (Figura 4-A1), os cristais de apatita da amostra ST-1 têm fraco zonamento, com emissão mais intensa no núcleo, que grada para menores intensidades na borda (Figura 4-A2). Os espectros CL obtidos em núcleo e borda apresentam luminescência principal no ultravioleta (em 362 nm) e no visível

(em 420 nm), cujo centro ativador é o  $\text{Ce}^{3+}$  (Figura 4-A3). Outros picos observados na banda do visível e responsáveis pela cor verde amarelada em CL óptica: em 482 nm ( $\text{Dy}^{3+}$ ), em 545 nm ( $\text{Er}^{3+}$ ), em 577 nm ( $\text{Mn}^{2+}$ ), em 598 nm ( $\text{Sm}^{3+}$ ), em 640 nm ( $\text{Sm}^{3+}$ ) e em 690 nm ( $\text{Eu}^{3+}$ ). A maior intensidade ativada pelo  $\text{Ce}^{3+}$  no núcleo em relação à borda, indica decréscimo da atividade do elemento durante a cristalização da apatita.

Gabro José Fernandes

Os cristais de apatita da amostra GJF-1, sob CL óptica, têm intensa luminescência castanho esverdeado (Figura 4-B1), sem zonamento aparente sob MEV-CL (Figura 4-B2),



cujos espectros em duas regiões analisadas mostram-se similares, com os mesmos picos de luminescência (Figura 4-B3), a saber: em 363 nm, ativado por  $\text{Ce}^{3+}$ , e em outros picos secundários, em 420 nm ( $\text{Ce}^{3+}$ ), em 480 nm ( $\text{Dy}^{3+}$ ), em 570 nm ( $\text{Mn}^{2+}$ ), em 598 nm ( $\text{Sm}^{3+}$ ) e em 696 nm ( $\text{Eu}^{3+}$ ).

### Carbonatito Jacupiranga

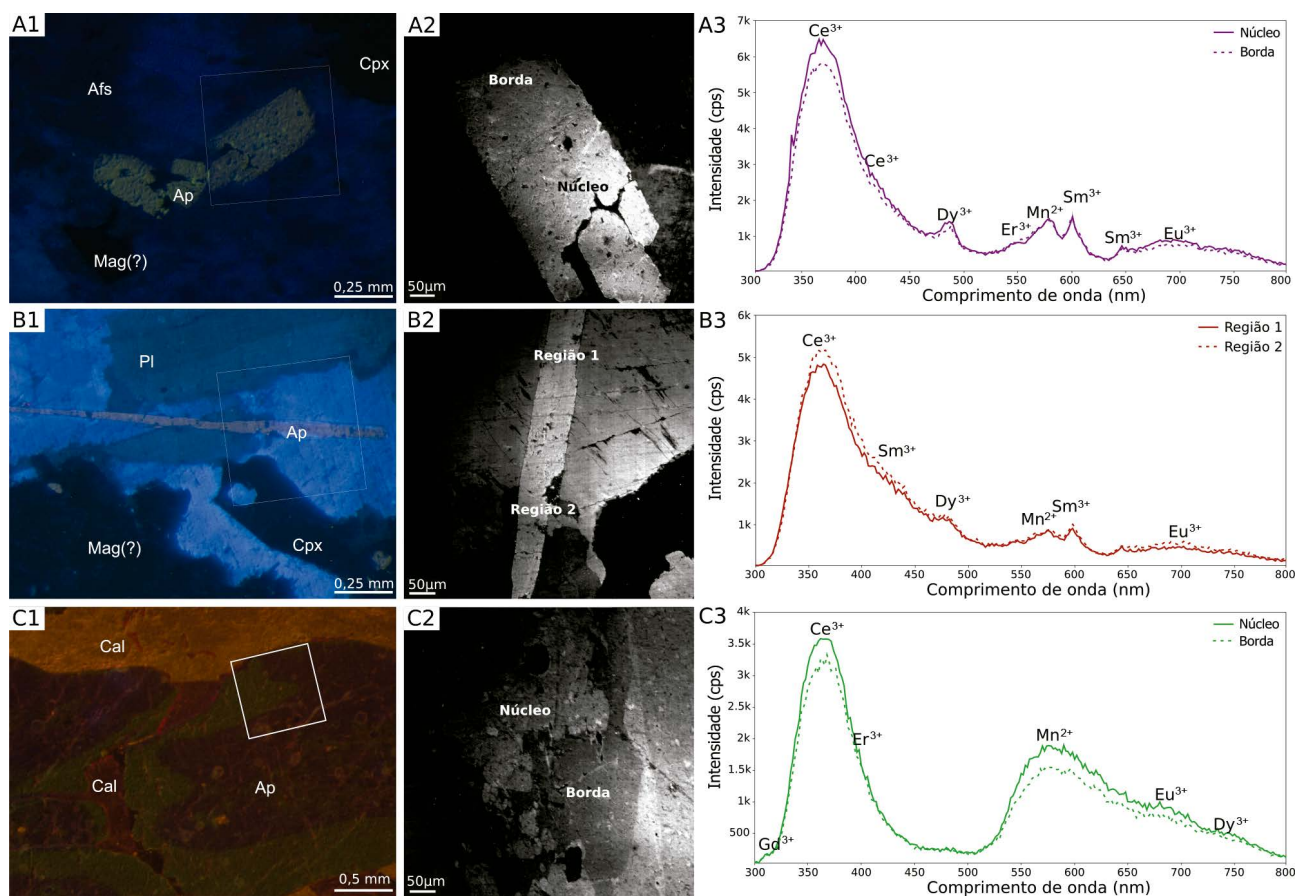
As apatitas da amostra CJ-1 têm cores em CL verde amarelado na borda e azulado no núcleo (Figura 4-C1), resultado de importante zoneamento interno, que também apresenta diferentes intensidades de luminescência (Figura 4-C2). Na análise espectral sob MEV-CL (Figura 4-C3) observou-se três bandas de emissão mais intensas: no ultravioleta (em 366, ativada por  $\text{Ce}^{3+}$ ), no visível (em 580 nm –  $\text{Mn}^{2+}$ , e em 690 nm –  $\text{Eu}^{3+}$ ), e no infravermelho (746 nm –  $\text{Dy}^{3+}$ ).

## Química mineral

Para a análise química semiquantitativa, por MEV-EDS em 121 cristais de apatita, foram obtidos valores para os óxidos  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ , e F. Quando detectado, foram obtidas concentrações de Cl,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  e  $\text{La}_2\text{O}_3$ . A Tabela 3 resume o resultado do tratamento estatístico dos dados, cujos

valores de cálcio, fósforo, flúor e hidróxido são os mais representativos. A representação dos dados químicos em diagrama de Patiño Douce et al. (2011) projeta as amostras nos campos da fluorapatita e da hidroxiapatita (Figura 5). Os diagramas *boxplot* ilustram a dispersão dos resultados analíticos para as rochas estudadas, com importante flutuação de cada população amostral de acordo com o parâmetro quantificado (Figura 6). Os resultados para cada ponto amostrado, assim como os íons recalculados para átomos por fórmula unitária (a.p.f.u.) podem ser consultados nos Documentos Suplementares.

A fim de se compreender possíveis correspondências estatísticas entre as unidades geológicas, utilizou-se o método de análise de variância (ANOVA; *cluster analysis*) de *Scott-Knott*. Obteve-se que i) as apatitas do Granito Cunhaporanga e do Granito SG2 são correspondentes em quatro variáveis ( $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  e F); ii) em três variáveis ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SrO}$  e F), as apatitas do Gabro José Fernandes e do Carbonatito Jacupiranga guardam correspondência. Ademais, os resultados que guardam correspondência de duas variáveis: Granito Cunhaporanga e Gabro José Fernandes ( $\text{CaO}$  e  $\text{SrO}$ ); Granito Valsungana e Granito Serra Branca ( $\text{P}_2\text{O}_5$  e  $\text{Na}_2\text{O}$ ); Granito Valsungana e Gabro José Fernandes ( $\text{CaO}$  e F); Granito Valsungana e Carbonatito Jacupiranga ( $\text{Na}_2\text{O}$

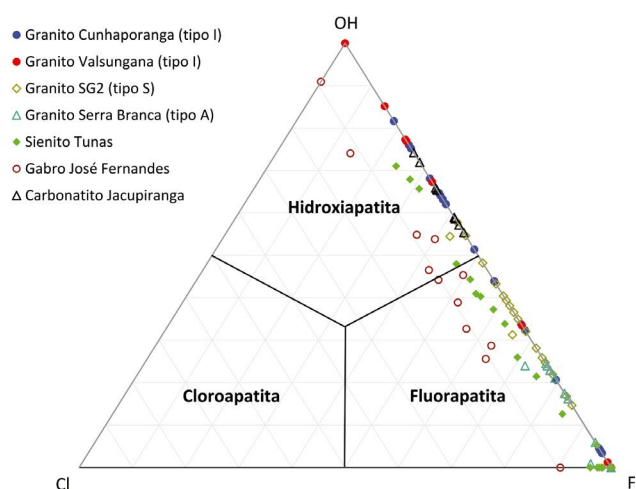


Abreviaturas dos minerais segundo Warr (2021): Ap – apatita; Afs – feldspato alcalino; Cpx – clinopiroxênio; Mag – magnetita; Pl – plagioclásio; Cal – calcita.

**Figura 4.** Resultado da análise de catodoluminescência em cristais de apatita do Sienito Tunas (A), Gabro José Fernandes (B) e Carbonatito Jacupiranga (C). CL-óptica: A1, B1 e C1; CL-pancromática: A2, B2 e C2; CL-espectral: A3, B3 e C3.

**Tabela 3.** Resultados estatísticos das análises químicas por MEV-EDS em cristais de apatita nas amostras estudadas. Parâmetros estatísticos: média ( $\bar{x}$ ), erro ou tolerância da média ( $\epsilon$ ), número de análises (N), constante  $t$  calculada a partir de 90% do intervalo de confiança para dado grau de liberdade (N-1). A.p.f.u.: átomos por fórmula unitária. Cálculo da fórmula estrutural da apatita com base em 26 ânions, com estequiometria:  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F,Cl,OH})_2$ . Sítios polidrícos catiônicos:  $^{\text{IX}}\text{M1}_4$  e  $^{\text{VII}}\text{M2}_6$ . Sítio tetraédrico aniônico:  $^{\text{IV}}\text{T}_6$ . Sítio halogênico aniônico:  $\text{X}_2$ . Valor de (OH) calculado por estequiometria segundo “Approach 1” de Ketcham (2015). Para detalhes das rochas, ver Tabelas 1 e 2.

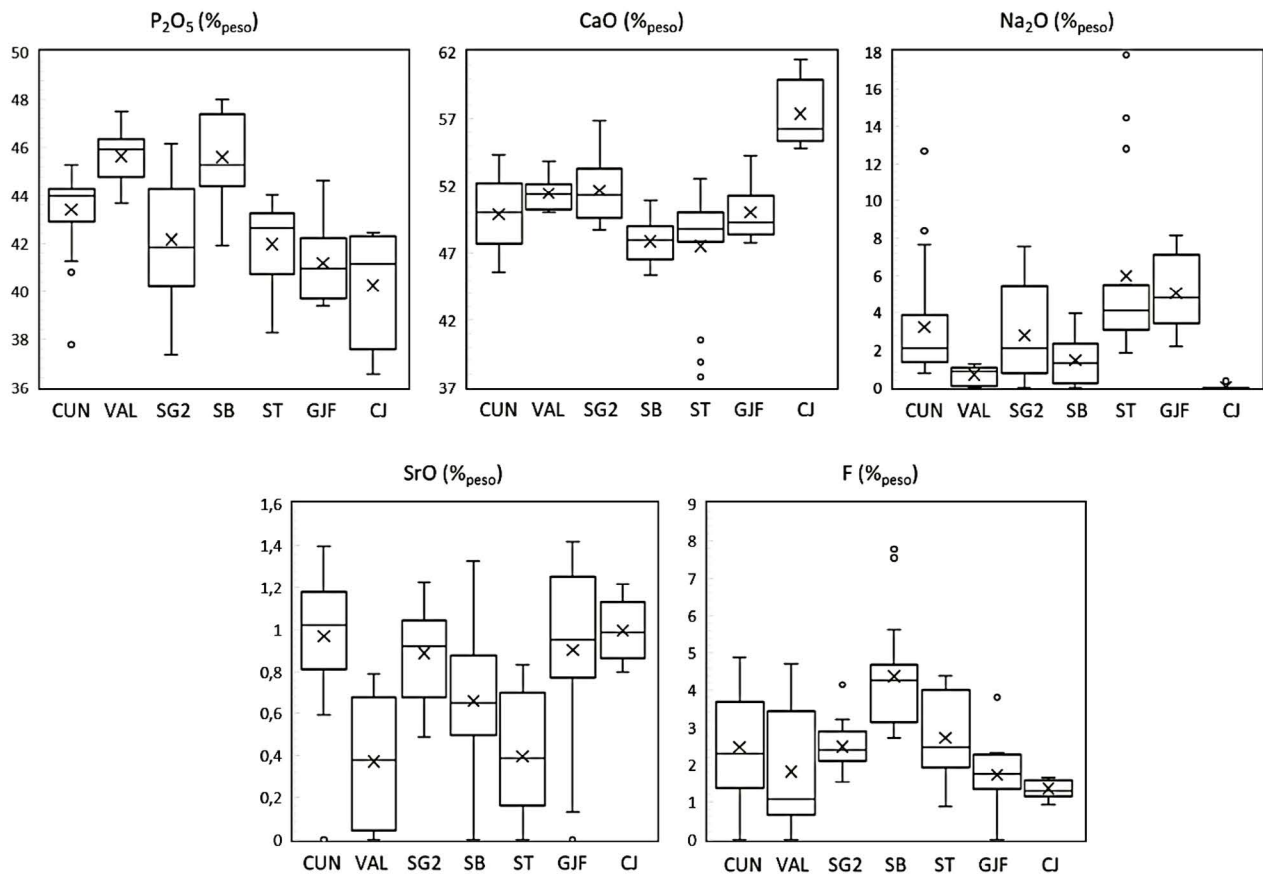
	Granito Cunhaporanga		Granito Valsungana		Granito SG2		Granito Serra Branca		Sienito Tunas		Gabro José Fernandes		Carbonatito Jacupiranga	
% peso	$\bar{x}$	$\epsilon$	$\bar{x}$	$\epsilon$	$\bar{x}$	$\epsilon$	$\bar{x}$	$\epsilon$	$\bar{x}$	$\epsilon$	$\bar{x}$	$\epsilon$	$\bar{x}$	$\epsilon$
$\text{P}_2\text{O}_5$	43,42	$\pm 0,44$	45,64	$\pm 0,59$	41,98	$\pm 0,81$	45,61	$\pm 0,44$	41,97	$\pm 0,56$	41,20	$\pm 0,65$	40,25	$\pm 1,10$
CaO	49,90	$\pm 0,68$	51,47	$\pm 0,63$	50,96	$\pm 1,16$	47,88	$\pm 0,36$	47,52	$\pm 1,36$	50,01	$\pm 0,81$	57,36	$\pm 1,14$
SrO	0,97	$\pm 0,08$	0,37	$\pm 0,15$	0,86	$\pm 0,08$	0,66	$\pm 0,07$	0,40	$\pm 0,09$	0,90	$\pm 0,18$	0,99	$\pm 0,07$
$\text{Na}_2\text{O}$	3,24	$\pm 0,79$	0,69	$\pm 0,25$	3,54	$\pm 1,27$	1,46	$\pm 0,32$	6,00	$\pm 1,49$	5,04	$\pm 0,77$	0,04	$\pm 0,05$
$\text{Ce}_2\text{O}_3$					0,15	$\pm 0,21$			1,11	$\pm 0,21$	0,46	$\pm 0,19$		
$\text{La}_2\text{O}_3$									0,08	$\pm 0,10$				
F	2,48	$\pm 0,37$	1,83	$\pm 0,84$	2,48	$\pm 0,18$	4,37	$\pm 0,33$	2,72	$\pm 0,35$	1,74	$\pm 0,37$	1,36	$\pm 0,12$
N	24		8		19		30		19		12		9	
t	1,319		1,415		1,33		1,311		1,33		1,363		1,397	
A.p.f.u.	$\bar{x}$		$\bar{x}$		$\bar{x}$		$\bar{x}$		$\bar{x}$		$\bar{x}$		$\bar{x}$	
$^{\text{IX}}\text{M1}_4$ $^{\text{VII}}\text{M2}_6$														
Ca	9,0		9,0		9,4		8,6		8,7		9,1		10,4	
Sr	0,1		0,1		0,1				0,1		0,1			
Na	1,1		0,2		0,9		0,5		2,0		1,7			
$^{\text{IV}}\text{T}_6$														
P	6,2		6,3		6,0		6,4		6,1		6,0		5,8	
$\text{X}_2$														
F	1,3		1,0		1,3		2,3		1,5		0,9		0,7	
Cl					0,1		0,2							
OH	0,7		1,1		0,7		0,1		0,5		0,9		1,3	



**Figura 5.** Projeção dos dados químicos analisados nos campos da fluorapatita e hidroxiapatita, em proporções atômicas segundo diagrama de Patiño Douce et al. (2011).

e F); Granito SG2 e Sienito Tunas ( $\text{P}_2\text{O}_5$  e F); e Granito SG2 e Gabro José Fernandes (CaO e SrO). A tabela com o resultado bruto do teste de *Scott-Knott* está disponível nos Documentos Suplementares.

A projeção dos dados químicos em diagramas binários (Figura 7) mostra que os resultados de Ca vs. Na, SrO e F podem ser correlacionáveis. Uma vez que há dispersão importante dos dados em regiões sobrepostas, analisou-se separadamente as amostras em graníticas e alcalinas. Cristais de apatita do Granito Serra Branca (tipo A) apresentam os menores valores de Ca (Figura 7), entre 8,1 a 9,0 a.p.f.u., e os mais elevados teores de F, entre 1,4 e 4,3 a.p.f.u. Por outro lado, apatitas do Granito SG2 (tipo S) tem os maiores valores de Ca (8,9 a 10,5 a.p.f.u.), enquanto as dos granitos Cunhaporanga (tipo I) e Valsungana (tipo I) exibem concentrações de Ca intermediários, sobrepondo entre 8,8 a 9,5 a.p.f.u.). Em relação ao sódio e ao estrôncio, há im-



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.

**Figura 6.** Diagramas de caixa (*boxplot*) com a projeção da distribuição amostral dos cristais de apatita nas diferentes variáveis químicas.

portante sobreposição de teores entre os granitos (Figura 7), com valores majoritariamente abaixo de 1,5 a.p.f.u. e de 1,4%peso, respectivamente. Em contrapartida, quando se analisa o diagrama Ca vs. F, os granitos Cunhaporanga, Valsungana e SG2 sobrepõe-se com baixos teores de flúor, predominantemente inferiores a 2,3 a.p.f.u. Em função de menor média de composição de  $CaO$  entre as rochas graníticas, as apatitas do Granito Serra Branca formam campos relativamente separados das demais rochas, com altos valores de F e baixos de Na (Figura 7).

Dentre as rochas alcalinas, o Sienito Tunas apresenta cristais de apatita com composições baixas a intermediárias de Ca (entre 7,4 e 9,6 a.p.f.u.), baixas de  $SrO$  (<0,8%peso) e variáveis de Na (de 0,5 a 6,1 a.p.f.u.), conforme Figura 7. Já os cristais analisados no Gabro José Fernandes mostram valores intermediários de cálcio (8,7 a 9,9 a.p.f.u.) em relação ao Sienito Tunas e ao Carbonatito Jacupiranga, além de composição de sódio (0,7 a 2,7 a.p.f.u.) semelhantes aos menores teores do elemento no sienito, e estrôncio (0,7 a 1,4%peso) semelhantes ao carbonatito na sua maioria. De forma particular, as apatitas do Carbonatito Jacupiranga têm os menores valores relativos de Na (<0,1 a.p.f.u.) e maiores de  $CaO$  (9,8 a 11,4 a.p.f.u.), o que resulta em dispersão nos diagramas binários distinta daquela observada nas demais rochas.

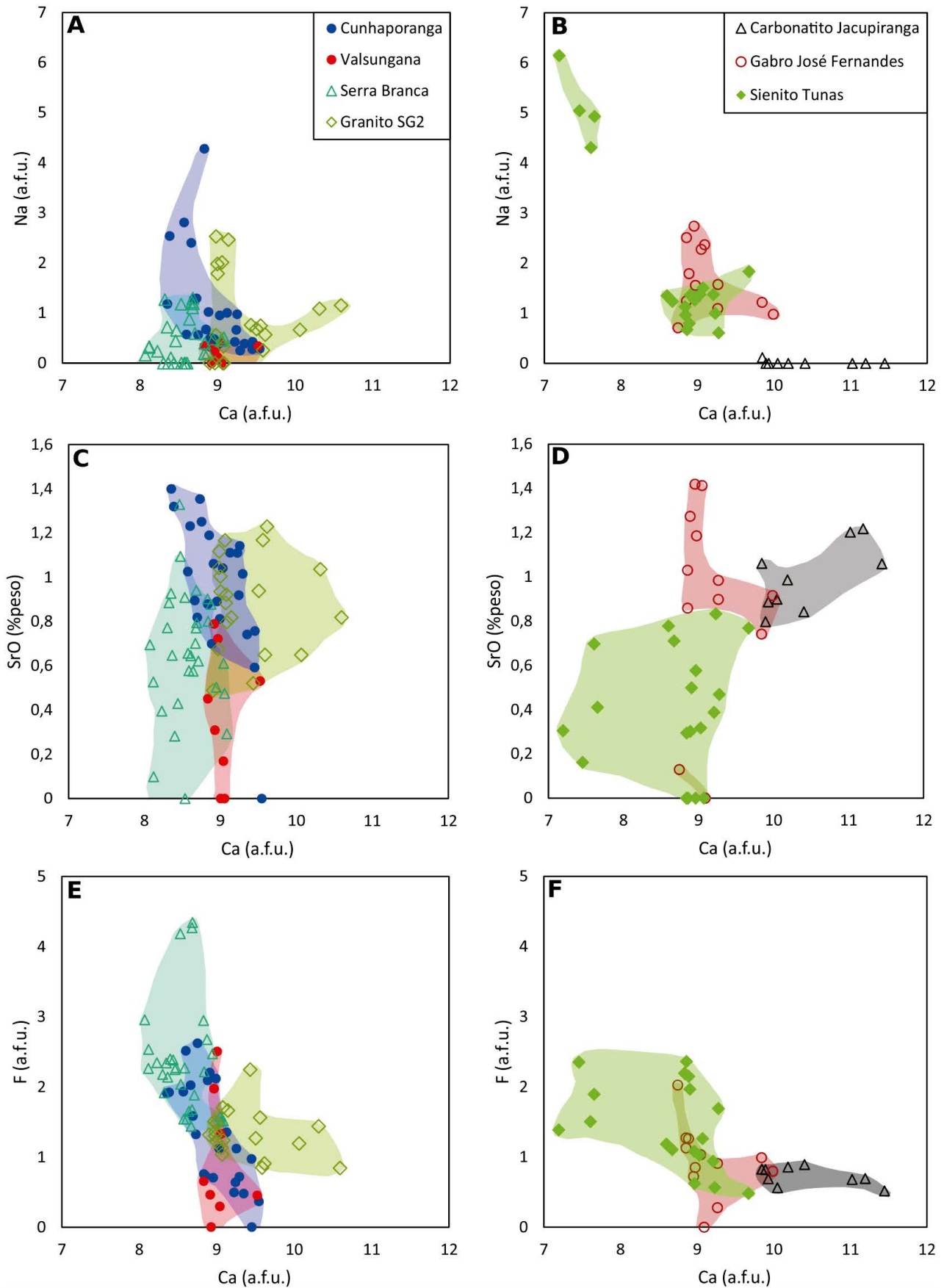
## DISCUSSÃO

O estudo da catodoluminescência em cristais de apatitas em rochas magmáticas mostrou bandas de emissão semelhantes, com os mesmos cátions ativadores, e luz no visível de cor amarela esverdeada. Os zoneamentos observados nesses cristais em CL-óptica e MEV-CL monocromática são relacionadas a variações químicas intercrystalinas, que podem ser resultado da composição magmática ao longo da geração do mineral, ou mesmo de processos pós-magmáticos (ex. hidrotermais).

Os centros ativadores de luminescência da apatita são, muitas vezes, relacionados à presença de cátions que substituem o cálcio em um dos sítios M1 ou M2, e os espectros obtidos das amostras revelam que se tratam de  $ETR^{3+}$  e  $Mn^{2+}$ . As bandas de emissão nos comprimentos de onda ~360 nm e ~570 nm ocorrem em todos os espectros, e são ativadas por  $Ce^{3+}$  e  $Mn^{2+}$ , respectivamente. O pico de luminescência em ~480 nm ( $Dy^{3+}$ ) é observado em cristal de apatita dos granitos Serra Branca, Valsungana e SG2, e do Sienito Tunas. Demais bandas de emissão subordinadas são ativadas por outros ETR, como  $Gd^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  e  $Sm^{3+}$ .

A maior intensidade de emissão de CL ativada por  $Ce^{3+}$  nas bordas em comparação com o núcleo dos cristais





**Figura 7.** Diagramas binários com projeção das composições químicas dos cristais de apatita analisados. Rochas graníticas: A, C, E; Rochas alcalinas: B, D, F.

de apatita dos granitos Cunhaporanga (tipo I), SG2 (tipo S) e do Gabro José Fernandes (alcalina) indica que a atividade deste íon aumentou durante a cristalização mineral, podendo ser resultado de maior dificuldade de incorporação do elemento na estrutura cristalina dos demais minerais dessas rochas. De forma oposta, a menor intensidade da borda em relação ao núcleo, relativa à luminescência devido ao  $Ce^{3+}$ , observada nos granitos Valsungana (tipo I) e Serra Branca (tipo A), no Sienito Tunas e no Carbonatito Jacupiranga, explica-se por maior compatibilidade do cátion com a assembleia mineral em magmas mais evoluídos, cuja competição por ETRL estaria presente.

A Figura 8 agrupa os espectros relativos aos núcleos dos cristais de apatita de todas as rochas do estudo. Observa-se que a ativação relativa ao  $Ce^{3+}$  (em ~360 nm) é mais intensa em apatitas de rochas alcalinas (Sienito Tunas, Gabro José Fernandes e Carbonatito Jacupiranga), e menos intensa no Granito SG2, tendo os Granitos Valsungana, Serra Branca e Cunhaporanga valores intermediários.

Em 480 nm, o espectro mostra um pico relativo à ativação por  $Dy^{3+}$  em apatitas dos Granitos Serra Branca, Valsungana e SG2, e do Sienito Tunas. O pico de luminescência ativado por  $Mn^{2+}$ , em 570 nm, está presente em todas as amostras, com maiores intensidades observadas em apatitas dos Granitos Valsungana e Serra Branca, inclusive superiores àquelas bandas ativadas por  $Ce^{3+}$  em apatitas nessas rochas (Figura 8).

Quanto aos resultados da química mineral por meio de MEV-EDS, as apatitas analisadas têm componentes principais que permitem a classificação em fluorapatita e em hidroxiapatita, cujos componentes principais são  $CaO$ ,  $P_2O_5$  e  $F$ , e restrita substituição de  $Ca$  por  $Na$  e  $Sr$ , além de ânions substituindo o flúor, como  $OH^-$  e  $Cl^-$ . Tais dados mostram-se satisfatórios com valores de óxidos maiores semelhantes ao catalogado para este mineral (Tacker, 2004; Deer et al., 2010; Wang et al., 2014).

Embora estudos utilizem dados de elementos traços em apatita (O'Reilly e Griffin, 2000; Belousova et al., 2001; Chakhmouradian et al., 2017; O'Sullivan et al., 2020; Kieffer et al., 2023) para discriminação petrogenética, quando se analisam a dispersão dos valores de componentes maiores, vê-se alguns padrões de correlação (Figura 7). Os conteúdos de  $CaO$  apresentam-se menores entre as apatitas do Granito Serra Branca (tipo A) e do Sienito Tunas (alcalina), seguido de valores intermediários para os granitos Cunhaporanga (tipo I), Valsungana (tipo I) e Gabro José Fernandes (alcalina), e elevados para o Granito SG2 (tipo S) e o Carbonatito Jacupiranga (alcalina). Essa variação nos teores de cálcio observada explica-se pela atividade de  $Ca$ , que é intrinsecamente menor em rochas de tendência alcalina, como o Granito Serra Branca e o Sienito Tunas, e maior nas de tendência cálcio-alcalina, como os granitos Cunhaporanga, Valsungana e SG2, controlando diretamente a quantidade de cálcio disponível para incorporação na apatita durante a sua cristalização. Para o Carbonatito Jacupiranga, a composição do magma original

justifica os elevados teores de  $CaO$  e praticamente nulos de  $Na_2O$  nas apatitas. De modo semelhante, o Gabro José Fernandes, embora de tendência alcalina, a elevada concentração de  $CaO$  do magma resulta em maior teor desse componente no mineral.

A análise da variância da média dos valores de  $CaO$  nas apatitas mostra que os granitos Cunhaporanga, Valsungana e SG2, além do Gabro José Fernandes, apresentam semelhança estatística. Para o mesmo óxido, são correspondentes o Granito Serra Branca e o Sienito Tunas, enquanto que o Carbonatito Jacupiranga não tem correspondência estatística com nenhum dos demais. Quando se analisa a variância em relação aos teores de  $Na_2O$  das apatitas, é possível correlacionar estatisticamente três grupos:

- i. granitos Cunhaporanga e SG2;
- ii. granitos Valsungana e Serra Branca; e
- iii. Sienito Tunas e Gabro José Fernandes.

Em relação ao  $SrO$ , a análise de variância permite relacionar os granitos Cunhaporanga, Valsungana e SG2, e o Carbonatito Jacupiranga em um grupo, e outro com o Granito Valsungana e o Sienito Tunas, ao passo que o Granito Serra Branca não guarda semelhança com nenhum dos demais.

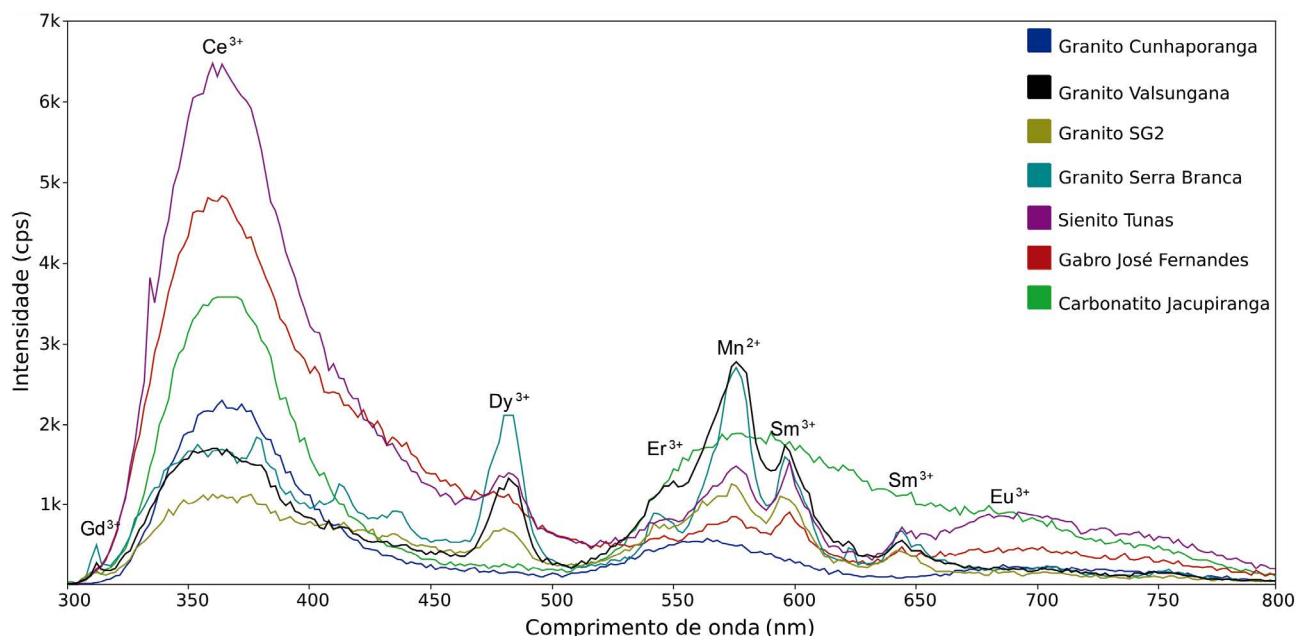
Os maiores valores de  $F$  são observados em apatitas analisadas do Granito Serra Branca, ao passo que nas demais ocorrem composições subordinadas de  $OH$  e  $Cl$  (ex. Gabro José Fernandes e Sienito Tunas). Segundo Piccoli e Candela (2002), em rochas félsicas a intermediárias a fluorapatita e a hidroxiapatita são mais comuns, já nas rochas máficas, a presença de  $Cl$  em apatitas torna-se frequente. A partir da análise de variância dos dados de flúor, é possível agrupar as rochas que guardam correspondência estatística:

- i. granitos Cunhaporanga e SG2, e Sienito Tunas;
- ii. granitos Valsungana, Gabro José Fernandes e Carbonatito Jacupiranga.

Em análise das múltiplas variáveis químicas, a partir do resultado do teste de *Scott Knott*, é possível correlacionar:

- i. Granito Cunhaporanga com o Granito SG2 em relação ao  $CaO$ ,  $SrO$ ,  $Na_2O$  e  $F$ ; e
- ii. o Gabro José Fernandes e o Carbonatito Jacupiranga em relação ao  $P_2O_5$ ,  $SrO$  e  $F$ .

Para as análises de variância aqui apresentadas, os componentes  $CaO$ ,  $SrO$ ,  $Na_2O$  e  $F$  em conjunto podem, após análise estatística representativa, separar rochas de tendência cálcio-alcalina de rochas de tendência alcalina, guardada a exceção do Granito Valsungana, que seria classificado com tendência alcalina, se se adotasse este critério. O conjunto de dados converge para o entendimento de que a cristalização da apatita registra a assinatura do magma que a gerou. Nesse sentido, as apatitas de rochas formadas em ambiente anorogênico — como as do Granito Serra Branca (tipo A), do Sienito Tunas e do Gabro José Fernandes — tendem a apresentar baixos a moderados teores de  $CaO$  e intensa luminescência ativada por elementos terras raras (ETR), característica de magmas alcalinos, que são



**Figura 8.** Diagrama comparativo dos espectros de luminescência do núcleo dos cristais de apatita para todas as rochas analisadas.

depletados em cálcio e enriquecidos em elementos incompatíveis como os terras raras. Em sentido oposto, as apatitas de rochas de ambiente orogênico, como os granitos Cunhaporanga (tipo I), Valsungana (tipo I) e SG2 (tipo S), têm valores consistentemente mais elevados de CaO e menor ativação de luminescência devido aos ETR, reflexo direto de magmas cálcio-alcálinos. O Carbonatito Jacupiranga, pela natureza do magma carbonatítico, embora gerado em ambiente anorogênico, apresenta cristais de apatita com elevados teores de CaO, e forte ativação em CL por elementos terras raras, especialmente o  $\text{Ce}^{3+}$ .

## CONCLUSÕES

As análises de CL-óptica, MEV-CL monocromática e espectral e química semiquantitativa por MEV-EDS de apatitas magmáticas dos Granitos Cunhaporanga, Valsungana, SG2 e Serra Branca, do Sienito Tunas, do Gabro José Fernandes e do Carbonatito Jacupiranga mostram que:

- A luminescência deste mineral em todos os plútons mostra-se semelhante, com cor em CL amarelo esverdeado, com zoneamento de menor intensidade de luz ou mudança da tonalidade da cor, cujo principal cátion ativador da banda no visível é o  $\text{Mn}^{2+}$ ;
- O  $\text{Ce}^{3+}$  nos cristais de apatita ativa catodoluminescência na banda do ultravioleta, tendo as rochas alcalinas a maior intensidade observada nessa emissão, quando comparado àquela das graníticas. O enriquecimento do magma alcalino com cério explica maior atividade e consequente acomodação deste elemento na estrutura cristalina de apatitas;
- Em termos de conteúdos de CaO, cristais de apatita do Granito Serra Branca (tipo A) e do Sienito Tunas apresentaram os menores valores, interpretado como

menor presença deste óxido em magma de tendência alcalina, gerado em ambiente anorogênico. Neste sentido, as apatitas dos granitos tipo I e S tem os maiores teores de cálcio entre as rochas graníticas, sendo possível reflexo do magma de tendência cálcio-alcálica que gerou esses litotipos em contexto orogênico;

- Por outro lado, as apatitas do Carbonatito Jacupiranga revelam altas composições de CaO, reflexo da sua disponibilidade no magma carbonatítico;
- As apatitas dos granitos tipo I e S (orogênicos), e do gabro, são estatisticamente correlacionáveis entre si quanto aos valores de CaO, assim como o Sienito Tunas e o Granito Serra Branca (anorogênicos), são correspondentes.
- Resta demonstrado que a aplicação da catodoluminescência para estudos de apatita magmática tem grande potencial. A avaliação de centros ativadores de luminescência e o zoneamento intercrystalino da apatita pode auxiliar no entendimento da evolução química do magma ao longo da cristalização do mineral, bem como dar indícios da sua tendência geoquímica.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Universidade Federal do Paraná (UFPR) pelo suporte à pesquisa, por meio do Laboratório de Pesquisa em Microscopia (LAPEM), que disponibilizou a infraestrutura para as descrições petrográficas; do Centro de Microscopia Eletrônica (CME), pelas análises de MEV-EDS e CL espectral; e do Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR), pelas análises de CL óptica. Um agradecimento especial ao técnico Deonir Augustini pelo seu auxílio fundamental nas análises no CME.



## REFERÊNCIAS

- 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 (Doutorado). São Paulo: Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 261p. <https://doi.org/10.11606/T.44.2017.tde-30032017-083933>
- Barbarand, J., Pagel, M. (2001). Cathodoluminescence study of apatite crystals. *American Mineralogist*, 86(4), 473-484. <https://doi.org/10.2138/am-2001-0411>
- Barbarin, B. (1990). Granitoids: main petrogenetic classifications in relation to origin and tectonic setting. *Geological Journal*, 25(3-4), 227-238. <https://doi.org/10.1002/gj.3350250306>
- 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(4), 324-350. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2011.03.016>
- 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(4), 603-619. <https://doi.org/10.1046/j.1440-0952.2001.00879.x>
- 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(6), 1397-1410p. <https://doi.org/10.2113/econgeo.111.6.1397>
- Bruand, E., Fowler, M., Storey, C., Darling, J. (2017). Apatite trace element and isotope applications to petrogenesis and provenance. *American Mineralogist*, 102(1), 75-84. <https://doi.org/10.2138/am-2017-5744>
- Bruand, E., Storey, C., Fowler, M. (2014). Accerory Mineral Chemistry of High Ba-Sr Granites from Northern Scotland: Constraints on Petrogenesis and Records of Whole-rock Signature. *Journal of Petrology*, 55(8), 1619-1651. <https://doi.org/10.1093/petrology/egu037>
- Chakhmouradian, A. R., Reguir, E. P., Zaitsev, A. N., Couëslan, C., Xu, C., Kynický, J., Mumin, A. H., Yand, P. (2017). Apatite in carbonatitic rocks: Compositional variation, zoning, element partitioning and petrogenetic significance. *Lithos*, 274-275, 188-213. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2016.12.037>
- Chmyz, L. (2017). *Geocronologia e petrogênese do Complexo Ultramáfico Alcalino Carbonatítico de Jacupiranga (SP)*. Tese (Doutorado). Curitiba: Departamento de Geologia, Universidade Federal do Paraná, 196p. Disponível em: <https://hdl.handle.net/1884/47362>. Acessado em: 25 abr. 2025.
- 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. *Journal of Petrology*, 50(10), 1829-1855. <https://doi.org/10.1093/petrology/egp054>
- CPRM/SGB – 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.
- De Campos, C., Mendes, J. C., Ludka, I. P., Medeiros, S. R., Costa-de-Moura, J., Wallfuss, C. M. (2004). A review of the brasiliano magmatism in Southern Espírito Santo, Brazil, with emphasis on post-collisional magmatism. *Journal of the Virtual Explorer*, 17. <https://www.doi.org/10.3809/jvirtex.2004.00106>
- Deer, W. A., Howie, R. A., Zussman, J. (2010). *Minerais constituintes das rochas: uma introdução*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 4ª edição, 727p.
- Fitton, J. G., Upton, B. G. J. (1987). Alkaline Igneous Rocks. *Geological Society, Special Publication*, London, N. 30. 568p.
- Hasui, Y., Carneiro, C. D. R., Almeida, F. F. M., Bartorelli, A. (org.). (2012). *Geologia do Brasil*. São Paulo: Beca, 900p.
- Hueck, M., Basei, M. A. S., Castro, N. A. (2020). Tracking the sources and the evolution of the late Neoproterozoic granitic intrusions in the Brusque Group, Dom Feliciano Belt, South Brazil: LA-ICP-MS and SHRIMP geochronology coupled to Hf isotopic analysis. *Precambrian Research*, 338, 105566. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2019.105566>
- 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, 131-151. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2016.04.004>
- Hughes, J. M., Rakovan, J. F. (2015). Structurally robust, chemically diverse: Apatite and Apatite Supergroup Minerals. *Elements*, 11(3), 165-170. <https://doi.org/10.2113/gselements.11.3.165>
- Kempe, U., Goetze, J. (2002). Cathodoluminescence (CL) behavior and crystal chemistry of apatite from rare-metal deposits. *Mineralogical Magazine*, 66(1), 151-172. <https://doi.org/10.1180/0026461026610019>
- 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(7), 1620-1623. <https://doi.org/10.2138/am-2015-5171>

- Kieffer, M. A., Dare, S. A. S., Namur, O. (2023). The use of trace elements in apatite to trace differentiation of a ferrobaltic melt in the Sept-Iles Intrusive Suite, Quebec, Canada: Implications for provenance discrimination. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 342(1), 169-197. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2022.12.016>
- 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(8), 1154-1161. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2015.07.006>
- 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, Áustria.
- MacRae, C. M., Wilson, N. C. (2008). Luminescence database I - Minerals and Materials. *Microscopy and Microanalysis*, 14(2), 184-204. <https://doi.org/10.1017/S143192760808029X>
- Mänd, K., Kirsimäe, K., Lepland, A., Crosby, C. H., Bailey, J. V., Konhauser, K. O., Wirth, R., Schreiber, A., Lumiste, K. (2018). Authigenesis of biomorphic apatite particles from Benguela upwelling zone sediments off Namibia: The role of organic matter in sedimentary apatite nucleation and growth. *Geobiology*, 16(6), 640-658. <https://doi.org/10.1111/gbi.12309>
- McClellan, G. H., Van Kauwenbergh, S. J. (1990). Mineralogy of sedimentary apatites. *Geological Society - Special Publications*, London, 52, 23-31. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1990.052.01.03>
- Nathwani, C. L., Loader, M. A., Wilkinson, J. J., Buret, Y., Sievwright, R. H., Hollings, P. (2020). Multi-stage arc magma evolution recorded by apatite in volcanic rocks. *Geology*, 48(4), 323-327. <https://doi.org/10.1130/G46998.1>
- O'Sullivan, G., Chew, D., Kenny, G., Henrichs, I., Mulligan, D. (2020). The trace element composition of apatite and its application to detrital provenance studies. *Earth-Science Reviews*, 201, 103044. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2019.103044>
- O'Reilly, S. Y., Griffin, W. L. (2000). Apatite in the mantle: implications for metasomatic processes and high heat production in Phanerozoic mantle. *Lithos*, 53(3-4), 217-232. [https://doi.org/10.1016/S0024-4937\(00\)00026-8](https://doi.org/10.1016/S0024-4937(00)00026-8)
- 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) *Phosphates – Geochemical, Geobiological and Materials Importance. Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, (Mineralogical Society of America and Geochemical Society), 48(1), 13-49. <https://doi.org/10.2138/rmg.2002.48.2>
- Patiño Douce, A. E., Roden, M. F., Chaumba, J., Fleisher, C., Yogodzinski, G. (2011). Compositional variability of terrestrial mantle apatites, thermodynamic modeling of apatite volatile contents, and the halogen and water budget of planetary mantles. *Chemical Geology*, 288(1-2), 14-31. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.05.018>
- 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 - Special Publications*, London, 350, 25-51. <https://doi.org/10.1144/SP350.3>
- Piccoli, P. M., Candela, P. A. (2002). Apatite in Igneous Systems. In: Kohn, M.L., Rakovan, J., Hughes, J.M. (eds) *Phosphates – Geochemical, Geobiological and Materials Importance. Reviews in Mineralogy & Geochemistry* (Mineralogical Society of America and Geochemical Society), 48(1) 255-292. <https://doi.org/10.2138/rmg.2002.48.6>
- 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, 105-117.
- Pinto-Coelho, C. V. (1996). *Evolution magmatique et hydrothermale du Massif Granitique de Serra Branca - Etat de Goiás - Brésil: définition des processus d'altération tardi/post-magmatiques em liaison avec les minéralisations en Sn, Be et F*. Thèse (Doctorat). Nancy: Vandoeuvre-les-Nancy, INPL, 269p. Disponível em: <https://theses.fr/1996INPL103N>. Acessado em: 16 set. 2025.
- Prazeres Filho, H. J. (2000). *Litogeoquímica, geocronologia (U-Pb) e geologia isotópica dos complexos graníticos Cunhaporanga e Três Córregos, Estado do Paraná*. Dissertação (Mestrado). São Paulo: Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 180p. <https://doi.org/10.11606/D.44.2000.tde-28092015-155909>
- 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. *Geologia USP. Série Científica*, 3, 51-70. <https://doi.org/10.5327/S1519-874X2003000100005>
- Scott, A. J., Knott, M. A. (1974). A cluster analysis method for grouping means in the analysis of variance. *Biometrics*, 30(3), 507-512. <https://doi.org/10.2307/2529204>
- Soltys, A., Giuliani, A., Phillips, D. (2020). Apatite compositions and groundmass mineralogy record divergent melt/fluid evolution trajectories in coherent kimberlites caused by differing emplacement mechanisms. *Contrib Mineral Petrology*, 175, 49. <https://doi.org/10.1007/s00410-020-01686-0>

- Siga JR., O., Gomes, C. B., Sato, K., Passarelli, C. R. (2007). O maciço alcalino de Tunas, PR: novos dados geocronológicos. *Geologia USP. Série Científica*, 7(2), 71-80. <https://doi.org/10.5327/Z1519-874x2007000200005>
- SISVAR. Sisvar versão 5.6 (Build 86). (2015). Copyright Daniel Furtado Ferreira, DEX/UFLA. Disponível em: <https://des.ufla.br/~danielff/sisvar.html>. Acessado em: 16 set. 2025.
- Spear, F. S., Pyle, J. M. (2002). Apatite, Monazite, and Xenotime in Metamorphic Rocks. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 48, 293-335. <https://doi.org/10.2138/rmg.2002.48.7>
- Steadman, J. A., Goemann, K., Thompson, J. M., MacRae, C. M., Belousov, I., Hohl, M. (2022). Hyperspectral cathodoluminescence, trace element, and U-Pb geochronological characterization of apatite from the Ernest Henry iron oxide copper-gold (IOCG) deposit, Cloncurry district, Queensland. *Frontiers in Earth Science*, 10, 926114. <https://doi.org/10.3389/feart.2022.926114>
- Tacker, R. C. (2004). Hydroxyl ordering in igneous apatite. *American Mineralogist*, 89, 1411-1421. <https://doi.org/10.2138/am-2004-1008>
- Vasconcellos, E. M. G. (1991). *Investigações geológicas e petrográficas das brechas vulcânicas do maciço alcalino de Tunas, PR*. Dissertação (Mestrado). São Paulo: Instituto de Geociências, USP, 128p. <https://doi.org/10.11606/D.44.1991.tde-18092015-174124>
- 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, 397-414. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2014/0026-2377>
- Warr, L. N. (2021). IMA-CNMNC approved mineral symbols. *Mineralogical Magazine*, 85(3), 291-320. <https://doi.org/10.1180/mgm.2021.43>
- Waychunas, G. A. (2002). Apatite Luminescence. In: Kohn, M. L., Rakovan, J., Hughes, J. M. (eds) *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, Vol. 48, Phosphates – Geochemical, Geobiological and Materials Importance. Colorado: Mineralogical Society of America and Geochemical Society, 701-742. <https://doi.org/10.2138/rmg.2002.48.19>
- Webster, J. D., Piccoli, P. M. (2015). Magmatic Apatite: A Powerful, Yet Deceptive, Mineral. *Elements*, 11, 177-182. <https://doi.org/10.2113/gselements.11.3.177>
- 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 (Mestrado). Curitiba: Departamento de Geologia, UFPR, 138p. Disponível em: <https://hdl.handle.net/1884/43580>. Acessado em: 25 abr. 2025.
- 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, 12-22. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2015.04.013>