

# **TESE DE DOUTORADO Nº183**

# QUARTZO E CASSITERITA COMO MARCADORES DA EVOLUÇÃO MAGMÁTICO-HIDROTERMAL DOS GRANITOS MOCAMBO E VELHO GUILHERME, PROVÍNCIA CARAJÁS

Tese apresentada por:

**RUBEM SANTA BRÍGIDA BARROS NETO ORIENTADOR: Prof. Dr. Claudio Nery Lamarão (UFPA)** 

> BELÉM- PARÁ 2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

B277q Barros Neto, Rubem Santa Brígida.

Quartzo e cassiterita como marcadores da evolução magmáticohidrotermal dos Granitos Mocambo e Velho Guilherme, Província Carajás / Rubem Santa Brígida Barros Neto. — 2024. xi, 103 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Claudio Nery Lamarão Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Belém, 2024.

1. Geoquímica 2. Laser ablation. 3. Quartzo. 4. Alteração hidrotermal. 5. Provincia Carajás. I. Título.

CDD 551.908115



Universidade Federal do Pará Instituto de Geociências Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

# QUARTZO E CASSITERITA COMO MARCADORES DA EVOLUÇÃO MAGMÁTICO-HIDROTERMAL DOS GRANITOS MOCAMBO E VELHO GUILHERME, PROVÍNCIA CARAJÁS

Tese apresentada por

## **RUBEM SANTA BRÍGIDA BARROS NETO**

Como requisito parcial à obtenção de Grau de Doutor em Ciências na Área de GEOQUÍMICA e Linha de Pesquisa EVOLUÇÃO CRUSTAL E METALOGÊNESE.

Data de Aprovação: 16 / 12 / 2024

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Claudio Nery Lamarão (Orientador - UEPA)

Prof.<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> . Cristina Valle Pinto Coelho (Membro - UFPR)

f. Dr. Hilton Kulio

(Membro - MPEG)

Prof. Dr. Valdecir de Assis Janasi (Membro - USP)

E cli A. Coste cli Alm Prof. Dr. José de Arimatéia C. de Alm (Membro - UFPA)

### AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Pará, ao Instituto de Geociências, ao Programa de Pós-Graduação de Geologia e Geoquímica e ao Grupo de Pesquisa Petrologia de Granitoides pela estrutura oferecida;

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de financiamento 001. Diante disso, agradeço à CAPES pela concessão de bolsa de estudo;

Ao meu orientador, Professor Dr. Claudio Nery Lamarão pelos ensinamentos, orientação e paciência durante toda a realização do trabalho;

À minha família, em especial a minha mãe, Inéa Noronha Barros, que sempre me apoiou e incentivou nos estudos.

Aos técnicos Vinícius Martins (USP) e Gisele Marques (UFPA), pelo apoio na obtenção dos dados de *laser ablation*, além das técnicas Ana Paula, pelas análises de MEV-CL, e Joelma pela confecção de lâminas.

A todos os amigos que compartilhei momentos de descontração, amizade, força e apoio.

A todos aqueles que de maneira direta ou indireta contribuíram para a realização deste trabalho;

Ao acaso e a todo o indeterminismo de eventos da vida que me permitiram chegar até aqui.

#### **RESUMO**

Cristais de quartzo do Granito Mocambo e Velho Guilherme e de cassiterita do Granito Mocambo presentes em rochas greisenizadas e veios hidrotermais pertencentes à Suíte Intrusiva Velho Guilherme, região do Xingu, Cráton Amazônico, foram analisados por microscopia eletrônica de varredura - catodoluminescência (MEV-CL) e por espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente por ablação a laser (LA-ICP-MS). As análises morfológicas e texturais obtidas através de imagens de CL permitiram identificar tipos similares e definir um padrão de evolução para o quartzo presente nas rochas de ambos os plutons. O tipo magmático (Qz1), presente nas rochas menos evoluídas e pouco alteradas, passando pelos Qz2 e Qz3, comuns nas rochas medianamente alteradas, até os tipos Qz4 e Q5, dominantes nas rochas mais evoluídas e hidrotermalizadas, incluindo as greisenizadas e os veios de quartzo associados, ambos marcadores da mineralização de cassiterita, wolframita e sulfetos presentes nessa suíte. As análises químicas mostraram que todos os quartzos do Granito Mocambo, detentor de um importante depósito secundário de cassiterita, são mais enriquecidos e apresentam maior variabilidade nos elementos analisados. Os quartzos magmáticos são mais enriquecidos em Ti e apresentam teores variados de Al, K, P, Na e Fe. Os conteúdos mais elevados de Al, K e Li identificados nos quartzos hidrotermais os diferenciam dos quartzos magmáticos. Por sua vez, cristais de cassiteritas mostram texturas variadas em imagens de catodoluminescencia, como zoneamentos concêntricos/oscilatórios e setoriais, assim como bandamentos formados por faixas mais e menos luminescentes. Zonas escuras homogêneas são comuns e cristais relíquiares, presentes geralmente em veios de quartzo associado com wolframita, são menos luminescentes. Os principais elementos tracos encontrados nas cassiteritas são representados por Ti, Fe, Nb, Ta, W, Zr, Al e Hf, similar aos de mineralizações estaníferas presentes em veios de quartzo e greisens de depósitos de diferentes ambientes geológicos. No entanto, o padrão formado pelo "spidergrama" normalizado é único, apresentando picos positivos de Sc, Ti, Nb, Sb, Ta e W e negativos de V, Mn e Fe.

Palavras chave: geoquímica, quartzo, cassiterita, alteração hidrotermal, Província Carajás;

#### ABSTRACT

Quartz crystals from the Mocambo and Velho Guilherme Granite and cassiterite from the Mocambo Granite present in greisenized rocks and hydrothermal veins belonging to the Velho Guilherme Intrusive Suite, Xingu region, Amazonian Craton, were analyzed by scanning electron microscopy - cathodoluminescence (SEM-LC) and by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS). Morphological and textural analyses obtained through CL images allowed the identification of similar types and the definition of an evolution pattern for the quartz present in the rocks of both plutons. The magmatic type (Qz1), present in the least evolved and little altered rocks, passing through Qz2 and Qz3, common in moderately altered rocks, up to types Qz4 and Q5, dominant in the most evolved and hydrothermalized rocks, including the greisenized ones and the associated quartz veins, both markers of the mineralization of cassiterite, wolframite and sulfides present in this suite. Chemical analyses show that all quartz from the Mocambo Granite, which contains an important secondary cassiterite deposit, are more enriched and present greater variability in the elements analyzed. Magmatic quartz is more enriched in Ti and present varying levels of Al, K, P, Na and Fe. The higher contents of Al, K and Li identified in hydrothermal quartz differentiate them from magmatic quartz. In turn, cassiterite crystals show varied textures in cathodoluminescence images, such as concentric/oscillatory and sectoral zoning, as well as banding formed by more and less luminescent bands. Homogeneous dark zones are common and relict crystals, usually present in quartz veins associated with wolframite, are less luminescent. The main trace elements found in cassiterites are represented by Ti, Fe, Nb, Ta, W, Zr, Al and Hf, similar to those of tin mineralizations present in quartz and greisens veins of deposits from different geological environments. However, the pattern formed by the normalized "spidergram" is unique, presenting positive peaks of Sc, Ti, Nb, Sb, Ta and W and negative peaks of V, Mn and Fe.

Keywords: geochemistry, quartz, cassiterite, hydrothermal alteration, Carajás Province.

# LISTA DE ILUSTRAÇÕES

CAPÍTULO 1	
Figura 1- Mapa de localização	5
Figura 2- Esquema de crescimento de texturas em quartzo	10
Figura 3- Tipos de texturas em cristais de cassiterita	16
Figura 4- Províncias geocronológicas do Cráton Amazônico	18
Figura 5- Províncias geocronológicas do Cráton Amazônico	19
Figura 6- Limites dos domínios tectônicos	21
Figura 7- Mapa geológico da região de São Felix	23
Figura 8- Mapa geologico de detalhe do Granito Mocambo	25
Figura 9- Aspectos texturais e mineralógicos das rochas do Granito Mocambo	27
Figura 10- Mapa geológico de detalhe do Granito Velho Guilherme	28
Figura 11- Aspectos texturais e mineralizações presentes no Granito Velho Guilherme	29
Figura 12- Aspectos texturais e mineralógicos do Granito Velho Guilherme	31

# **CAPÍTULO 2**

Figura 1- Mapa de localização e geológico da região do Xingu35
Figura 2- Modo de ocorrência e aspectos texturais do Granito Mocambo
Figura 3- Modo de ocorrência e aspectos texturais do Granito Velho Guilherme37
Figura 4- Mineralizações presentes nos corpos estudados
Figura 5- Imagens MEV-Cl de cristais de quartzo do Granito Mocambo43
Figura 6- Imagens MEV-CL de cristais de quartzo do Granito Velho Guilherme44
Figura 7- Geoquimica geral dos tipos de quartzo das rochas do Granito Mocambo e Velho
Guilherme46
Figura 8- Análises químicas pontuais em cristais de quartzo do sienogranito e veios do Granito
Mocambo47
Figura 9- Análises químicas pontuais em cristais de quartzo de veio e rochas greisenizadas do
Granito Mocambo
Figura 10- Análises químicas pontuais em cristais de quartzo do sienogranito e veio do Granito
Velho Guilherme
Figura 11- Análises químicas pontuais em cristais de quartzo de veios do Granito Velho
Guilherme53
Figura 12- Diagrama ternário Al x Ti x Li+K dos tipos de rochas e de quartzo54
Figura 13- Diagramas de dispersão envolvendo os elementos Ti, Al, K e Li55

Figura 14- Comparação dos teores de Ti, Al e Li em quartzos dos plútons estudados com
granitos da Suíte Madeira e de outros granitos tipo A e S61
Figura 15- Diagrama Ge/Ti x Al/Ti em cristais de quartzo das rochas do Granito
Mocambo62
CAPÍTULO 3
Figura 1- Mapa de localizaçãoe geológico da área estudada68
Figura 2- Microscopia ótica de cristais de cassiterita de greisens e veios70
Figura 3- Imagens de CL com polarizador colorido de cristais de cassiterita73
Figura 4- Análises químicas pontuais de LA-ICP-MS em cristais de cassiterita76
Figura 5- Concentrações médias de elementos traço presentes em cassiteritas de veios com
wolframita e sem wolframita77
Figura 6- Spidergrama mostrando a "impressão digital" química das cassiteritas do Granito
Mocambo77
Figura 7- Diagrama de dispersão de elementos-traço de cristais de cassiterita do Granito
Mocambo
Figura 8- Diagrama de covariação de Nb+Ta vs Fe+Mn e Fe vs W nas cassiteritas do Granito
Mocambo
Figura 9- Comparações dos Diagramas Sc/Ta x Sc/Hf , Sc/Ta x Sc/Mn , Sc/Ta x Ta, Sc/Hf x Ta das cassiteritas estudadas com as de outros depósitos estaníferos
Figura 10- Spidergrama normalizado de elementos traço em diferentes tipos de
cassiterita84

AGRADECIMENTOS	iv
RESUMO	V
ABSTRACT	vi
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	vii
CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO	1
1.1 APRESENTAÇÃO, JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS	1
1.2 LOCALIZAÇÃO	5
1.3 MATERIAIS E MÉTODOS	6
1.3.1 Pesquisa Bibliográfica	6
1.3.2 Amostragem	6
1.3.3 Revisão petrográfica	6
1.3.4 Análises de MEV-CL	6
1.3.5 Análises de LA-ICP-MS	7
1.4 ESTUDOS TEXTURAIS E COMPOSICIONAIS DE QUARTZO:	BREVE
HISTÓRICO	7
1.5 BREVE HISTÓRICO DE MINERALIZAÇÕES DE CASSITERITA	12
1.5.1 Características composicionais	13
1.5.2 Microtexturas e estruturas na cassiterita em imagens de catodoluminescê	<b>ncia.</b> . 14
1.6 CONTEXTO GEOLÓGICO REGIONAL	17
1.6.1 Províncias geocronológicas do Cráton Amazônico	17
1.6.2 Domínio Rio Maria (DRM)	19
1.6.3 Domínio Iriri-Xingú	
1.6.4 Suíte Intrusiva Velho Guilherme (SIVG)	
1.7 GEOLOGIA LOCAL	25
1.7.1 Granito Mocambo	25
1.7.2 Granito Velho Guilherme	
CAPÍTULO 2 ESTUDO MORFOLÓGICO-TEXTURAL E QUÍMICO DE QU DOS GRANITOS MOCAMBO E VELHO GUILHERME, SUÍTE INTI VELHO GUILHERME, CRÁTON AMAZÔNICO: IMPLIC PETROLÓGICAS E METALOGENÉTICAS	ARTZO RUSIVA AÇÕES 32
2.1 INTRODUÇÃO	
2.2 ASPECTOS GEOLÓGICOS DA SIVG E DOS PLÚTONS ESTUDADOS	
2.2.1 Granito Mocambo	

# SUMÁRIO

	36
2.3 FEIÇÕES MICROSCÓPICAS DAS MINERALIZAÇÕES ASSOCIADAS	37
2.4 METODOLOGIA	40
2.4.1 Análises de MEV-CL	40
2.4.2 Análises de LA-ICP-MS	40
2.5 RESULTADOS	41
2.5.1 Tipos de quartzo identificados em catodoluminescência	41
2.5.2 Elementos traço no quartzo	44
2.6 DISCUSSÃO	56
2.6.1 Variação morfológica-textural e mineralizações associadas	56
2.6.2 Diversidade química do quartzo nos granitos Mocambo e Velho Guilherme,	
relação com a catodoluminescência e a mineralização de Sn	58
2.6.3 Comparação química de quartzo de granitos de outros ambientes geológicos	60
2.6.4 Relação do teor de alumínio no quartzo x aluminosaturação do magma	61
2.7 CONCLUSÕES	62
CAPÍTULO 3 CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS E TEXTURAIS	DE
CASSITERITAS DE VEIOS E GREISENS DO GRANITO MOCAMI	BO,
PROVINCIA ESTANIFERA DO SUL DO PARA, CRATON AMAZONICO	04
	65
3.2 ARCABOUÇO GEOLOGICO	66
3.3 MATERIAIS E METODOS	71
3.3.1 Análises MEV-CL	71
3.3.1 Análises MEV-CL	71 71
<ul> <li>3.3.1 Análises MEV-CL</li> <li>3.3.2 Análises de LA-ICP-MS.</li> <li>3.4 RESULTADOS.</li> </ul>	71 71 72
<ul> <li>3.3.1 Análises MEV-CL</li> <li>3.3.2 Análises de LA-ICP-MS.</li> <li>3.4 RESULTADOS.</li> <li>3.4.1 Aspectos texturais da cassiterita</li> </ul>	71 71 72 72
<ul> <li>3.3.1 Análises MEV-CL</li> <li>3.3.2 Análises de LA-ICP-MS.</li> <li>3.4 RESULTADOS.</li> <li>3.4.1 Aspectos texturais da cassiterita</li> <li>3.4.2 Elementos traço</li> </ul>	71 71 72 72 73
<ul> <li>3.3.1 Análises MEV-CL</li> <li>3.3.2 Análises de LA-ICP-MS.</li> <li>3.4 RESULTADOS.</li> <li>3.4.1 Aspectos texturais da cassiterita</li> <li>3.4.2 Elementos traço</li> <li>3.4 DISCUSSÃO</li></ul>	71 71 72 72 73 78
<ul> <li>3.3.1 Análises MEV-CL</li> <li>3.3.2 Análises de LA-ICP-MS.</li> <li>3.4 RESULTADOS.</li> <li>3.4.1 Aspectos texturais da cassiterita</li> <li>3.4.2 Elementos traço</li> <li>3.4 DISCUSSÃO</li> <li>3.4.1 Química das cassiteritas do Granito Mocambo e relação com a</li> </ul>	71 71 72 72 73 78
<ul> <li>3.3.1 Análises MEV-CL</li> <li>3.3.2 Análises de LA-ICP-MS.</li> <li>3.4 RESULTADOS</li> <li>3.4.1 Aspectos texturais da cassiterita</li> <li>3.4.2 Elementos traço</li> <li>3.4 DISCUSSÃO</li> <li>3.4.1 Química das cassiteritas do Granito Mocambo e relação com a catodoluminescência.</li> </ul>	71 71 72 72 73 78
<ul> <li>3.3.1 Análises MEV-CL</li> <li>3.3.2 Análises de LA-ICP-MS.</li> <li>3.4 RESULTADOS.</li> <li>3.4.1 Aspectos texturais da cassiterita</li> <li>3.4.2 Elementos traço</li> <li>3.4 DISCUSSÃO</li> <li>3.4.1 Química das cassiteritas do Granito Mocambo e relação com a catodoluminescência.</li> <li>3.4.2 Comparação geoquímica com depósitos estaníferos de diferentes ambientes</li> </ul>	71 71 72 72 73 73 78
<ul> <li>3.3.1 Análises MEV-CL</li> <li>3.3.2 Análises de LA-ICP-MS.</li> <li>3.4 RESULTADOS</li> <li>3.4.1 Aspectos texturais da cassiterita</li> <li>3.4.2 Elementos traço</li> <li>3.4 DISCUSSÃO</li> <li>3.4.1 Química das cassiteritas do Granito Mocambo e relação com a catodoluminescência.</li> <li>3.4.2 Comparação geoquímica com depósitos estaníferos de diferentes ambientes geológicos</li> </ul>	71 71 72 72 72 73 78 78
<ul> <li>3.3.1 Análises MEV-CL</li> <li>3.3.2 Análises de LA-ICP-MS</li> <li>3.4 RESULTADOS</li> <li>3.4.1 Aspectos texturais da cassiterita</li> <li>3.4.2 Elementos traço</li> <li>3.4 DISCUSSÃO</li> <li>3.4 DISCUSSÃO</li> <li>3.4.1 Química das cassiteritas do Granito Mocambo e relação com a catodoluminescência</li> <li>3.4.2 Comparação geoquímica com depósitos estaníferos de diferentes ambientes geológicos</li> <li>3.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS</li> </ul>	71 71 72 72 72 73 78 78 82

REFERÊNCIAS	 88
NEFERENCIAS	 00

### CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO

### 1.1 APRESENTAÇÃO, JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS

Granitos anorogênicos paleoproterozoicos da Província Carajás têm sido objeto de diversos estudos ao longo das últimas décadas (Abreu & Ramos 1974, Gonçalez *et al.* 1988, Barros *et al.* 1995, Teixeira 1999, Teixeira *et al.* 2002a, b, 2005, Dall'Agnol *et al.* 1993, 1999, 2005, 2006, Almeida *et al.* 2006, Oliveira *et al.* 2002, 2005, 2008, 2009, 2010, Dall'Agnol & Oliveira 2007, Paiva Junior *et al.* 2011, Lamarão *et al.* 2007, 2012, 2013, 2018, Lima *et al.* 2014, Carvalho 2017, Mesquita *et al.* 2018, Teixeira *et al.* 2018, 2019, Barros Neto *et al.* 2020, Melo *et al.* 2021, Nery *et al.* 2023).

Segundo Dall'Agnol et al. (2005), os granitos anorogênicos da Província Carajás possuem idades que variam de 1,88 a 1,86 Ga, foram colocados em níveis crustais rasos (~1 a 3 kbar) e são intrusivos em rochas encaixantes arqueanas; apresentam características metaluminosa a peraluminosa e assinaturas de granitos do tipo-A e intraplacas. No entanto, há diferenças geoquímicas, de suscetibilidade magnética e mineralizações associadas que permitiram a individualização dessas rochas em três grandes suítes denominadas de: (1) Suíte Jamon (SJ; Magalhães & Dall'Agnol 1992, Oliveira et al. 2002, Almeida et al. 2006, Oliveira et al. 2009, Santos et al. 2018, 2023) de caráter dominantemente oxidado e similar aos granitos da série magnetita (Ishihara 1981); é formada pelos granitos Jamon, Redenção, Bannach, Musa, Marajoara e Manda-Saia; (2) Suíte Serra dos Carajás (SSC; Barros et al. 1995, Javier Rios et al. 1995, Villas 1999), de caráter fracamente oxidado e constituída pelos granitos Pojuca, Cigano e Serra dos Carajás; (3) Suíte Intrusiva Velho Guilherme, objeto deste estudo (SIVG; Teixeira & Dall'Agnol 1991, Dall'Agnol et al. 1993, Teixeira 1999, Teixeira et al. 2002a, 2005, Lamarão et al. 2012, Melo et al. 2021), formada em condições redutoras, contendo mineralizações de Sn-W e similar aos granitos da série ilmenita (Ishihara 1981); está representada pelos granitos Velho Guilherme, Antônio Vicente, Mocambo, Benedita, Ubim Sul, Rio Xingu, Bom Jardim e Serra da Queimada.

Os corpos que compõem a SIVG foram estudados de maneira mais efetiva sob o ponto de vista geológico, petrográfico, geoquímico de rocha total, química mineral, geocronológico e isotópico (Sm-Nd e Lu-Hf). São rochas de composições sieno a monzograníticas, com álcali-feldspato granitos subordinados, afetadas por alterações tardi a pós-magmáticas em diferentes intensidades. Quase sempre hospedam mineralizações de cassiterita, wolframita, fluorita, topázio columbita-tantalita e molibdenita em suas rochas mais evoluídas, veios de quartzo e

em corpos de greisens associados (Abreu & Ramos 1974, Faraco *et al* 1991, Teixeira & Dall'Agnol 1991, Dall'Agnol *et al.* 1993, Macambira & Lafon 1995, Teixeira 1999, Teixeira *et al.* 2002a, 2002b, 2005, Lamarão *et al.* 2007, 2012, 2018, Teixeira *et al.* 2018, 2019, Melo *et al.* 2021).

Estudos de quartzo por microscopia eletrônica de varredura-catodoluminescência (MEV-CL), microssonda eletrônica (ME) e *laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry* (LA-ICP-MS) para fins petrológicos e metalogenéticos ainda são limitados no cenário nacional. O estudo de elementos traço em cristais de quartzo ainda é desafiador em decorrência dos seus baixos conteúdos, geralmente <100 ppm. Após um período utilizando microssonda eletrônica (p.ex. Müller *et al.* 2003, 2005, 2010, Wiebe *et al.* 2007, Larsen *et al.* 2009, Donavan *et al.* 2011), análises químicas de quartzo por LA-ICP-MS se tornaram o método mais utilizado tendo em vista que conteúdos  $\geq$  5 ppm de elementos como Ge, B, Be, Mn, Al, Ti e Sn podem ser detectados, permitindo interpretações quanto ao grau de fracionamento do magma parental a partir do qual o quartzo cristalizou, uma melhor distinção entre os tipos de quartzos e sua relação as mineralizações (Rusk *et al.* 2006, Jacamon & Larsen 2009, Breiter *et al.* 2013, 2017).

O estudo morfológico e composicional de quartzo vem crescendo nos últimos anos, pois cristais de quartzo são excelentes marcadores de processos magmático-hidrotermais presentes em rochas graníticas; tais informações são preservadas através de suas heterogeneidades e zoneamentos composicionais internos. As texturas exibidas através de imagens de CL podem ser usadas para determinar, por exemplo, a cronologia relativa de múltiplas gerações de quartzo e veios mineralizados coexistentes, identificar populações de inclusões sólidas, correlacionar diferentes rochas de uma mesma unidade magmática, mostrar a evolução magmática de um corpo granítico com base nos tipos morfológicos de quartzo identificados, entre outras (Wilkinson *et al.* 1999, Boggs *et al.* 2001, Rusk & Reed 2002, Rusk *et al.* 2008, Jacamon & Larsen 2009, Larsen *et al.* 2009). No Brasil, o estudo morfológico e composicional de quartzo ainda é muito pouco explorado.

O primeiro estudo de microscopia eletrônica de MEV-CL relacionando a evolução morfológico-textural de cristais de quartzo com a mineralização estanífera no Cráton Amazônico foi realizado no Granito Antônio Vicente (GAV) por Rocha (2011). Posteriormente, Lamarão *et al.* (2013) demonstraram que o quartzo foi um excelente marcador da evolução magmática e das alterações hidrotermais que atuaram neste corpo. Cinco tipos de quartzo foram identificados, sendo um magmático e quatro hidrotermais. A associação entre a

mineralização estanífera em rochas mais evoluídas e hidrotermalmente alteradas e o quartzo hidrotermal é constante.

Lamarão *et al.* (2014) reafirmaram a CL como importante ferramenta petrológica e metalogenética; utilizaram imagens de MEV-CL para identificar e correlacionar cristais de quartzo de rochas plutônicas e vulcânicas do Domínio Tapajós e da Província Estanífera do Sul do Pará (PESP), estabelecer relações cronológicas entre diferentes eventos de mineralização em *greisens* estaníferos da Província Estanífera de Pitinga (AM), e em veios de quartzo portadores de opala laranja hospedados em rochas do Grupo Serra Grande, Buriti dos Montes (PI).

Sotero *et al.* (2015) estudaram cristais de quartzo magmático e hidrotermal do depósito de ouro São Jorge, Província Mineral do Tapajós, por MEV-CL e estabeleceram uma relação cronológica entre a evolução morfológico-textural do quartzo e os processos de alteração e mineralização da rocha. Estudo similar foi realizado por Barros Neto *et al.* (2020) em cristais de quartzo do Granito Mocambo (GM) pertencente à SIVG. Além do estudo morfológico-textural, foram realizadas análises químicas por microssonda eletrônica e determinados os conteúdos de Al e Ti presentes nos cristais de quartzo das diversas fácies, veios de quartzo e rochas greisenizadas deste corpo. Cristais de cassiterita hospedados nessas rochas também foram caracterizados geoquimicamente por meio de microssonda eletrônica.

A cassiterita (SnO<sub>2</sub>) é o principal mineral de minério de estanho, comumente associada à rochas ígneas ácidas, veios hidrotermais, pegmatitos e corpos de greisens ligados a intrusões graníticas (cf, Taylor 1979, Lehmann 1982, Costi et al. 2000), também como em escarnitos (cf. Lefbvre et al 2019) e depósitos secundários de placer (cf. Lehmann 2021). É capaz de incorporar uma variedade de elementos-traços em sua rede cristalina, tais como Nb, Ta, Fe, Al, V, Zr, Ti, entre outros, que podem revelar informações sobre os processos hidrotermais e o ambiente físico-químico durante a formação do minério (cf. Cheng et al. 2019, Zhang et al. 2022). Além disso, a caracterização composicional detalhada da mineralização de cassiterita pode fornecer sua "impressão química digital" (Gäbler et al 2013, Goldmann 2016, Wang et al. 2022), por meio de análises de alta precisão (LA-ICP-MS). Além das informações quanto ao ambiente geológico e origem metalogenética, os resultados dessas análises podem ser catalogados e usados para caracterizar minérios de diferentes localidades, ajudando dessa maneira a coibir a comercialização de minérios de áreas de conflito. Goldmann (2016), demonstrou que a composição mineralógica de concentrados de cassiterita e a distribuição de elementos são controladas por processos específicos de formação de minério e o respectivo cenário geológico. Os dados de elementos traço podem ser usados, ainda, para discriminar diferentes tipos de depósitos, províncias metalogenéticas e até mesmo depósitos de minérios individuais. Dados mais recentes publicados por Wang *et al.* (2022), mostraram assinaturas químicas de cassiteritas distintas para cada tipo de ambiente de mineralização estanífera, ou seja, mineralizações presentes em pegmatitos, *greisens*, veios de quartzo e skarns.

A cassiterita apresenta também, em imagens de catodoluminescência, microtexturas de crescimento como zoneamento oscilatório e setorial que estão diretamente relacionadas com a presença de elementos traço. As variações nas concentrações de Ti, W, Fe, Nb e Ta resultam nas modificações de zonas luminescentes e não luminescentes. (cf. Hall & Ribbe 1971, Farmer *et al.* 1991, Wille *et al.* 2018, Guo *et al.* 2018, Hu *et al.* 2020). Apesar desse consenso, estudos que correlacionam as variações de elementos traço com os padrões microestruturais resultantes das imagens de CL ainda são raros.

Apesar do avanço no conhecimento dos granitos que compõem a SIVG, existe ainda a necessidade de se ampliar os estudos de química mineral e metalogenéticos, em particular em cristais de quartzo e cassiterita dos Granitos Mocambo (GM) e Velho Guilherme (GVG), detentores de mineralizações estaníferas ainda pouco estudadas.

A presente tese é uma continuação dos trabalhos realizados por Barros Neto *et al* (2018). Visa caracterizar os diferentes tipos morfológicos e texturais de quartzo presentes no granito Mocambo e Velho Guilherme, da SIVG, identificando seus padrões de crescimento e alterações através de imagens de CL, bem como suas variações composicionais em termos de elementos traço como Ti, Al, K, Fe, Ge, Mn, Sn, os quais poderão ser utilizados como ferramenta complementar nos estudos petrológicos e metalogenéticos desses corpos, além de caracterizar geoquimicamente as mineralizações de cassiterita presentes nessas rochas. Dentre os objetivos específicos destacam-se:

1) Definir os tipos morfológicos e texturais de quartzo magmático e hidrotermal presentes nas diferentes fácies dos granitos Mocambo e Velho Guilherme através de imagens de catodoluminescência, mostrando a evolução de suas alterações e suas relações com as possíveis mineralizações, principalmente cassiterita;

 Determinar a variação composicional do quartzo magmático e hidrotermal através de análises de LA-ICP-MS;

3) Caracterizar texturalmente os cristais de cassiterita por meio de imagens de catodoluminescência;

4) Caracterizar quimicamente a cassiterita presente no Granito Mocambo e correlacioná-la com suas formas texturais.

6) Distinguir ou determinar se a cassiterita é de origem hidrotermal ou magmática, através de sua caracterização composicional.

A tese esta estruturada em quatro capítulos: o primeiro contém a justificativa e os objetivos mencionados acima, além de materiais e métodos, referencial teórico e aspectos geológocos regionais e locais. Os resultados obtidos são apresentados nos capítulos 2 e 3, estruturados na forma de artigos científicos que serão submetidos a periódicos qualificados. Por fim, o capítulo 4 será de natureza integralizadora e conclusiva a respeito das discussões dos dados obtidos.

### 1.2 LOCALIZAÇÃO

Os granitos estudados estão localizados no sudeste do Pará e abrangem os municípios de Tucumã e São Felix do Xingu (Figura 1). O acesso pode ser feito partindo da região metropolitana de Belém via alça viária pela PA-150 até a cidade de Xinguara e, a partir daí, pela PA-279 até a cidade de Tucumã e São Felix do Xingu. Os acessos às áreas onde afloram os corpos estudados são feitos por vicinais existentes na região.



Figura 1- Imagem SRTM mostrando a localização dos corpos da SIVG abordados nesta pesquisa GM: Granito Mocambo; GVG: Granito Velho Guilherme.

#### 1.3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 1.3.1 Pesquisa Bibliográfica

Durante o desenvolvimento do trabalho foi realizado um levantamento bibliográfico referente à Província Carajás, granitos anorogênicos, artigos e livros sobre MEV, CL, ME e LA-ICP-MS, bem como sobre os aspectos texturais, morfológicos e composicionais de quartzo e cassiterita. Foram consultados também, trabalhos relacionados a estudos isotópicos em mineralizações, com foco principal nas mineralizações de cassiterita e suas associações.

#### 1.3.2 Amostragem

Lâminas e seções polidas pertencentes a esses corpos encontram-se disponíveis no Grupo de Pesquisa Petrologia de Granitóides (GPPG) do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará (IG-UFPA), decorrentes de coletas de campo realizadas durante o trabalho de mestrado do referido autor.

#### 1.3.3 Revisão petrográfica

Foi realizada uma revisão da petrografia microscópica nas lâminas e seções polidas existentes, onde foram abordados os aspectos mineralógico-texturais de quartzo e cassiterita, de alteração hidrotermal e proporções modais dos minerais. Em seguida, cristais de quartzo representativos das diferentes fácies e aqueles associados às mineralizações foram selecionados. Cristais de concentrados de cassiterita presente em veios de quartzo associados às rochas greisenizadas também foram selecionados. Essa etapa foi de fundamental importância para o estudo morfológico-textural de MEV-CL e composicional por meio de LA-ICP-MS.

#### 1.3.4 Análises de MEV-CL

Após revisão petrográfica e seleção das amostras mais representativas, foram realizadas imagens por MEV-CL de cristais de quartzo e cassiterita em lâminas e seções polidas, levando em consideração as feições identificadas durante a petrografia, bem como aspectos morfológicos e texturais dos mesmos. As imagens de MEV-CL foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura LEO-ZEISS 1430 com sistema de Mono-CL 3 da Gatan, no Laboratório de Microanálises do Instituto de Geociências (IG) da Universidade Federal do Pará (UFPA), sob as seguintes condições: corrente do feixe de elétrons de 90 µa, tensão de aceleração constante de 10 kV e distância de trabalho de 13 mm. Foram utilizadas 20 lâminas e seções polidas provenientes de amostras representativas de rochas graníticas, *greisens*, e veios mineralizados dos Granitos Mocambo e Velho Guilherme, todas previamente revestidas com uma fina camada de ouro por 30 segundos.

#### 1.3.5 Análises de LA-ICP-MS

Os conteúdos de elementos traço em amostras de quartzo e cassiterita foram identificados no Laboratório de Química e ICP do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo (USP), com o uso de LA-ICP-MS, consistindo de ICP-MS *Thermo Scientific* iCAP Q, conectado ao sistema de ablação CETAC LSX-213 G2+.

Foram analisadas oito lâminas polidas contendo cristais de quartzo representativos dos corpos estudados e quatro contendo cassiterita. Cada amostra foi analisada pontualmente por ablação num tempo de 75 segundos por um feixe de laser de 25 ou 50 μm de diâmetro, com fluência de 5,96 J/cm<sup>2</sup> e taxa de repetição de 15 Hz. Os elementos monitorados nos cristais de quartzo foram os seguintes: Li, Be, B, Na, Al, Si, P, K, Ca Ti, V, Mn, Fe, Zn, Ge, Rb, Sr, Zr, Nb, Sn, Sb, Ba, Ta, W, 208Pb e 238U. Os elementos monitorados na cassiterita foram: Li, Be, B, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Sn, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm Yb, Lu, Hf, Ta, W, 206Pb, 207Pb, 208Pb, 232Th, 238U. Para controle de qualidade, os conteúdos elementares foram calibrados utilizando padrões de vidro artificial SRM NIST 612 e NIST 610 para quartzo e cassiterita, respectivamente, além do padrão BHVO-2G (USGS) para ambos. Os dados brutos do ICP-MS foram tratados utilizando o software Glitter (GEMOC) e posteriormente Excel e GCDKit. Os dados apresentados no Gliter foram cuidadosamente analisados com o intuito de descartar possíveis anomalias nos dados que indicassem possíveis inclusões ou contaminações. A Tabela 1 mostra as especificações técnicas mais detalhadas do LA-ICP-MS.

Laser Ablation	ICP-MS	
CETAC LSX-213 G2+	Thermo Scientific iCAP Q	
Laser beam: 50 µm	Plasma power: 1550 W	
Repetition rate: 15 Hz	Auxilliary flow: 0,8 L/min	
Laser power: 65%	Nebulizer flow: 0,75 L/min	
Energy Fluence: 5,96 J/cm <sup>2</sup>	Cool flow: 14 L/min	
Total time: 75 s	Extraction lens: -118,2 V	
(25 s on background, 50 s on signal)		
		_

Tabela 1- Especificações técnicas dos equipamentos de LA-ICP-MS.

### 1.4 ESTUDOS TEXTURAIS E COMPOSICIONAIS DE QUARTZO: BREVE HISTÓRICO

O quartzo é um dos minerais mais abundantes na crosta terrestre e o mais importante mineral de sílica, ocorrendo em grandes quantidades em rochas ígneas, metamórficas e sedimentares. É amplamente utilizado como matéria prima em diversas aplicações industriais, tanto em fundições como na fabricação de materiais de alta tecnologia (Götze 2009).

Imagens de MEV-CL em cristais de quartzo são capazes de revelar zonas de crescimento, padrões de alteração, forma dos grãos e diferentes gerações de quartzo não identificáveis por microscopia ótica convencional e imagens de elétrons secundários e retroespalhados (D'Lemos et al. 1997, Müller et al. 2000, Rusk & Reed 2002, Larsen et al. 2009). O primeiro relato sobre CL em cristais de quartzo foi feito por Goldstein (1907). Segundo Müller (2000), a utilização de catodoluminescência em cristais de quartzo tem crescido em extensão e diversidade, com importantes contribuições desta metodologia como ferramenta petrológica (Smith & Stenstrom 1965, Remond 1977, Remond et al. 1992, Marshall 1988, Pagel et al. 2000). Ao longo de três décadas, os estudos morfológicos e composicionais de quartzo têm mostrado que a sua cristalização está relacionada a uma ampla faixa de condições de temperatura, pressão, fluidos aquosos e magmas silicáticos de diversas origens, resultando em uma grande variação em suas texturas e composição de elementos traço (Marshall 1988, Remond et al. 1992, Müller et al. 2000, 2002, 2018, Breiter et al. 2005, 2013, Rusk et al. 2006, 2008, Jacamon & Larsen 2009, Larsen et al. 2009). Devido a sua grande resistência ao intemperismo e às alterações hidrotermais, o quartzo pode ser utilizado para estudar processos e parâmetros de cristalização em sistemas magmático-hidrotermais e suas transições (Müller et al. 2000, 2002, 2018, Götze et al. 2004, Breiter et al. 2005, 2013; Beurlen et al. 2011, Rusk 2012).

Müller *et al.* (2000) estudaram por CL cristais de quartzo do Granito Schellerhau, Alemanha, e idealizaram um esquema de 9 texturas primárias que podem se desenvolver em um fenocristal de quartzo magmático (Figura 2). Nesse esquema os autores explicam, principalmente com base nos trabalhos de crescimento de plagioclásios de Bottinga *et al.* (1966), Sibley *et al.* (1976) e Allègre *et al.* (1981), que as diferentes texturas de crescimento primário representam distúrbios nas taxas de crescimento e difusão durante a cristalização do magma. As taxas de crescimento e difusão dependem da composição do material fundido, do transporte do cristal, velocidade de locomoção do magma e mudanças de pressão e temperatura. Todas as variáveis nas taxas de crescimento e difusão regulam o tipo e a quantidade de texturas e suas composições químicas, onde alguns elementos podem ser ativadores de catodoluminescência. Quanto mais altas as taxas de difusão, menos diferenças composicionais ocorrem no quartzo.

As zonas de crescimentos foram denominadas de zoneamentos composicionais (Bottinga *et al.* 1966) ou zoneamentos escalonados (Allègre *et al.* 1981). A maioria das descontinuidades no zoneamento, não periódica (largura de 50 - 100  $\mu$ m), é resultante de alterações físico-químicas como pressão, temperatura e composição do magma, enquanto o

zoneamento oscilatório fino  $(2 - 20 \ \mu m \text{ de largura})$ , em forma de degraus, é explicado por um mecanismo controlado por difusão na borda do cristal em contato com o líquido magmático ou hidrotermal.

O impedimento de crescimento do cristal resulta na formação de texturas de depressões lobadas, em baías ou inclusões. Tanto as depressões lobadas como os embaiamentos e aprisionamentos (inclusão), são texturas que refletem o impedimento do crescimento do cristal, causados principalmente por gotículas de líquidos imiscíveis e bolhas de vapor em contato direto com a superfície do cristal (Kozlowski 1981, Donaldson & Henderson 1988).

As superfícies de reabsorção cortam zonas pré-existentes e são formadas devido à subsaturação em SiO<sub>2</sub> no magma, que pode ser causada pelo aumento da temperatura, despressurização isotérmica ou mistura de magma. Os cristais podem sofrer um arredondamento devido ao enfraquecimento térmico, interação química e abrasão mecânica, mesmo durante o transporte do magma. A ocorrência de texturas de reabsorção, que resulta em forte arredondamento dos cristais de quartzo, está de acordo com a rápida ascensão de fundidos graníticos para formação de diques, conforme mencionado por Holtz & Johannes (1994) e Johannes & Holtz (1996 *apud* Mülle *et. al.* 2000).

Swanson & Fenn (1986) relacionaram a duração do tempo de resfriamento durante a cristalização do quartzo com suas formas e texturas. A presença de crescimento esqueletal em cristais de quartzo indicaria resfriamento rápido. Isso pode ser causado pelo movimento do magma a níveis mais altos da crosta nos sistemas vulcânicos, pela perda de voláteis ou pelo resfriamento rápido característico da cristalização nos sistemas pegmatíticos.



Figura 2- Esquema idealizado de crescimento de texturas primárias em fenocristal de quartzo magmático (1 a 5 mm) obtido por MEV-CL (Müller *et al.* 2000): 1- nucleação de quartzo hexagonal- $\beta$  ou romboédrico-  $\alpha$ . 2-superfície de reabsorção. 3- crescimento esqueletal. 4- zoneamento em degraus (50-1000 µm). 5- zoneamento oscilatório (2-20 µm). 6- crescimento impedido. 7- inclusão (aprisionamento) de fusão ou de uma bolha. 8- crescimento impedido causado por fenocristal adjacente. 9- borda anhedral de quartzo (final da cristalização).

Rusk & Reed (2002), utilizando imagens de MEV-CL em veios de quartzo hidrotermal dos depósitos de cobre pórfiro de Butte, Montana, identificaram cristais de quartzo luminescentes com microfraturas e cristais zonados pouco luminescentes, associados respectivamente à molibdenita e à pirita. Essa diferença nas texturas do quartzo foi explicada pela variação da solubilidade de sílica nas diferentes zonas de pressão e temperatura, ocasionadas durante o processo de mineralização.

Posteriormente, trabalhos envolvendo CL e composições de elementos traço em cristais de quartzo associados com mineralizações foram publicados (Rusk *et al.* 2006, 2008). Esses trabalhos mostram que as concentrações de determinados elementos e a intensidade de CL do quartzo pode ser diagnóstico de cada evento mineralizante, além de mostrar que a intensidade de Cl é proporcional à temperatura de formação do quartzo, ou seja, cristais de quartzo formados a temperaturas mais elevadas mostram maior intensidade de CL. Também correlacionaram as concentrações de elementos traço de diferentes tipos de depósitos minerais (Rusk *et al.* 2008). Em cristais de quartzos de depósitos epitermais, o Al apresentou comportamento bimodal (50 ppm e 2000- 4000 ppm), enquanto o Ti ficou abaixo do limite de detecção. Em quartzos dos depósitos de alta temperatura, o Al apresentou teores de 80 a 400

ppm e o Ti de 10 a 170 ppm. Porém, independente desses padrões, alguns cristais de quartzo do depósito de Cu pórfiro (alta temperatura) de Grasberg (Indonésia) apresentaram concentrações muito altas de Al (1200 ppm) e Ti (467 ppm).

Larsen et al. (2009) estudaram as texturas de cristais de quartzo do Granito Drammen, Noruega, cristalizados durante a transição magmático-hidrotermal e identificaram quatro gerações de quartzo originadas a partir da interação de fluidos hidrotermais com o quartzo inalterado. As análises de microssonda eletrônica in situ das diferentes gerações de quartzo confirmam que a intensidade de luminescência do quartzo se correlaciona positivamente com o teor de Ti neste mineral. As concentrações de Ti são maiores no Qz1 magmático e diminuem no Qz2 até ser esgotada nos Qz3 e Qz4 hidrotermais. As concentrações de Al variam em todas as amostras, não ultrapassando 100 ppm. No mesmo ano, Jacamon e Larsen (2009) analisaram por MEV-CL e LA-ICP-MS cristais de quartzo do granito charnoquítico Kleivan, Noruega, e demonstraram que a razão Ge/Ti do quartzo pode ser utilizada como índice da evolução magmática de sistemas graníticos, uma vez que Ti e Ge apresentam características compatíveis e incompatíveis, respectivamente. As rochas charnoquíticas apresentaram razões Ge/Ti menores quando comparadas às das rochas mais evoluídas (aplitos). A temperatura de cristalização do quartzo variou de 850 °C durante a formação dos charnoquitos, a 645 °C nos aplitos e pegmatitos graníticos, indicando que a evolução de Ti e Ge em cristais de quartzo pode ser usada como um geotermômetro ígneo.

No geral, as concentrações de Ti em quartzos magmáticos são mais elevadas, diminuindo em quartzos hidrotermais de baixa temperatura. O comportamento das variações nas concentrações de Al ainda é bastante debatido. Breiter *et al.* (2013) analisaram por LA-ICP-MS cristais de quartzo de granitoides geoquimicamente diferentes do Maciço Bohemian (República Tcheca). Os valores encontrados para o Al (13-1148 ppm) e Ti (0,7-165 ppm) no quartzo magmático desse maciço excederam aqueles encontrados em quartzos magmáticos publicados mundialmente até então. Os autores sugerem também que os teores de Al em cristais de quartzo estão relacionados à quantidade de água ou flúor presente no sistema durante a cristalização.

Breiter *et al.* (2017) e Müller *et al.* (2018) analisaram os conteúdos de Al, Ti e as razões Ge/Ti e Al/Ti em quartzos de testemunhos de sondagem do depósito Cinovec/Zinwald (República Tcheca); observaram que os conteúdos de elementos traço em cristais de quartzo refletem o grau de fracionamento do magma parental a partir do qual o quartzo primário cristalizou. Nas amostras analisadas por Breiter *et al.* (op. cit.), o quartzo mostra aumento dos valores de Al (de 136 - 176 ppm para 240 - 280 ppm), e diminuição dos teores de Ti (de 16-54

a 6-14 ppm) do Biotita Granito para o Zinwaldita Granito mais novo. O quartzo dos *greisens* é empobrecido em ambos os elementos (26-59 ppm de Al; 0,5 - 1,6 ppm de Ti), com exceção dos quartzos zonados que preenchem vesículas, os quais apresentam forte enriquecimento em Al (> 1000 ppm) e Ti muito baixo (<1 ppm). Nas amostras analisadas por Müller *et al.* (op. cit.), os quartzos magmático e hidrotermal são distinguidos por suas concentrações e proporções de Al, Ti e Ge. O quartzo magmático geralmente apresenta Al >100 ppm, Ti >3 ppm e Ge/Al <0,008 em comparação ao quartzo hidrotermal. O quartzo de veios hidrotermais relacionados à mineralização Sn-W não mostram grandes variações de elementos traço ao longo do perfil de amostragem.

Breiter *et al.* (2020) fizeram um trabalhao estatístico, com 800 novos dados e 1200 já publicados de LA-ICP-MS em cristais de quartzo presentes em granitos diversos e rochas associadas de vários ambientes geológicos. Os dados mostram que teores de Al acima de 450 ppm indicam uma afinidade para granitos do tipo S, normalmente peraluminosos, enquanto teores abaixo de 250 ppm seriam típicos de rochas graníticas do tipo A, geralmente peralcalinas a metaluminosas. Breiter *et al.* (2022), corroboram com esta idéia ao apresentarem dados com pequenas concentrações de Al presentes em rochas peralcalinas do plúton Madeira (Depósito do Pitinga- Cráton Amazônico). Além disso, os autores confirmam que a razão Ge/Ti pode ser tomada como um indicador valioso do fracionamento do fundido granítico do qual o quartzo cristalizou, variando entre 0,002 a 0,2 em quartzo de granitos comuns e 1,0 na maioria dos granitos de depósitos raros.

#### 1.5 BREVE HISTÓRICO DE MINERALIZAÇÕES DE CASSITERITA

O estanho (do latim stannum) ocorre na natureza principalmente como cassiterita (SnO<sub>2</sub>); descrito em 1832 pelo mineralogista francês François Sulpice Beudant (1787-1850), que lhe deu este nome com base em "kassiterós", o nome grego do estanho. São conhecidos cerca de uma dezena de minerais de estanho, mas é a cassiterita o único com valor econômico e que, portanto, vale a pena procurar e explorar (Carvalho 2019). Segundo Ahlfeld (1958 *apud* Goldmann 2016), é um dos metais mais antigos conhecidos e foi usado na pré-historia (idade do bronze) como liga de Cu-Sn, também conhecida como bronze. Os objetos mais antigos de bronze datam de aproximadamente 3500 a.C. e foram descobertos na Turquia, Mesopotâmia e Egito.

Segundo Carvalho (2019), a partir desse grande processo civilizacional a cassiterita tornou-se cobiçada nos séculos VII a. C. por mercadores fenícios que iam para a Ibéria e na região de Cornualha (sul da Inglaterra) em busca de estanho. Cobiça essa seguida por gregos,

cartagineses e romanos à procura dos "cassitérides insulares" (ilhas estaníferas). Cassitérides foi o nome dado na antiguidade a um lendário arquipélago, imaginado a oeste da Grã-Bretanha, onde os citados mercadores iam buscar o referido minério.

O estanho foi um dos primeiros metais reduzidos quimicamente. Se as pedras da fogueira do homem primitivo fossem de cassiterita, o óxido de estanho comum na natureza, em presença de carvão e com um aquecimento não muito intenso, seria produzido facilmente a estanho metálico, cuja temperatura de redução é bastante baixa e cujo ponto de fusão, quando o metal escorre sob forma líquida, é de apenas 232 °C (Lima *et al.* 2019).

No século XVII, o estanho metálico era usado em pratos, xícaras e utensílios de jantar, mas geralmente o estanho puro (ou "não-formando liga") é muito mole para tais aplicações (Heiserman 1992). Nas últimas décadas, houve um renascimento do estanho com o rápido desenvolvimento da indústria eletrônica. Segundo Lima (2019), nos dias de hoje o estanho é empregado na fabricação de folhas de flandres, soldas, produtos químicos, bronze, na fabricação de tintas anti-incrustantes, agentes biocidas, em catálise, bem como na fabricação de painéis (displays) de celulares, computadores e de televisores, sensíveis ao toque, o que ampliou a demanda mundial por estanho.

Segundo os dados do Serviço Geológico dos Estados Unidos (USGS), a China é atualmente o maior produtor mundial, com uma produção de 97 mil toneladas em 2022. Em segundo lugar está a Indonésia com aproximadamente 74 mil toneladas; o Brasil segue empatado com a Bolívia em quinto lugar no *ranking* mundial, com cerca de 18 mil toneladas. No que se refere a reservas, o Brasil ocupa a sexta posição com 420 mil toneladas, atrás de Indonésia, China, Burma, Austrália e Rússia.

Segundo dados de 2022 da Agência Nacional de Mineração (ANM), as reservas brasileiras estão localizadas, em sua maior parte, na região amazônica: Província mineral do Mapuera (mina do Pitinga), no Amazonas e na Província estanífera de Rondônia (minas de Bom Futuro, Santa Bárbara, Massangana e Cachoeirinha). A cassiterita é encontrada ainda em Minas Gerais, Pará (Provincia Estanífera do Sul do Pará) e São Paulo.

#### 1.5.1 Características composicionais

A cassiterita é um óxido pertencente ao grupo do rutilo, apresentando fórmula geral XO<sub>2</sub> (Klein & Dutrow 2012). A célula unitária da cassiterita é formada por um íon de estanho ligado a seis átomos de oxigênio em coordenação octaédrica. No entanto as distâncias entre os átomos de estanho e oxigênios não são idênticas, devido a configuração eletrônica do Sn<sup>4+</sup>, resultando na distorção do octaedro e um aumento no grau de covalência das ligações atômicas, o que pode ocasionar a incorporação de impurezas na estrutura do mineral (Taylor 1979, Farmer *et al.* 1991). De acordo com Kohnke (1962 *apud* Farmer *et al.* 1991), o comprimento nas ligações Sn-O (20,5 nm) na cassiterita são menores que a soma dos raios iônicos (21,1 nm), evidenciando o compartilhamento de elétrons entre o Sn e O. Isso dá à cassiterita a propriedade de semicondução do tipo n e permite que uma ampla gama de elementos de impureza entre na estrutura diadoquicamente.

Os principais elementos capazes de preencher os interstícios da rede cristalina da cassiterita são o Fe, Ti, Nb, Ta, Al, V e Zr que podem revelar informações sobre os processos hidrotermais e do ambiente físico-químico durante a formação do minério (cf. Cheng *et al.* 2019, Zhang *et al.* 2022). Esses elementos, assim como a maioria dos elementos trivalentes, quadrivalentes e até mesmo pentavalentes, podem entrar na estrutura da cassiterita, substituindo o Sn<sup>+4</sup> através de substituições acopladas (Cohen *et al.* 1985, Möller *et al.* 1988, Neiva 1996, Murciego *et al.* 1997, Lerouge *et al.* 2017). Elementos quadrivalentes como Zr, Hf, Ti, U e W podem substituir diretamente o Sn<sup>4+</sup>, porém, elementos pentavalentes como Nb e Ta, podem entrar na estrutura da cassiterita pelas reações acopladas:  $2(Ta, Nb)^{5+}+(Fe, Mn)^{2+}=3Sn^{4+}$  (1) (Möller *et al.* 1988). Por outro lado, elementos trivalentes como o Sc<sup>+3</sup> pode construir um equilíbrio de carga com Nb<sup>5+,</sup> Ta<sup>5+</sup> e V<sup>5+</sup> usando a seguinte equação química: Sc<sup>3+</sup> + (Nb, Ta, V)<sup>5+</sup> =  $2Sn^{4+}$  (2). Portanto, o elemento Sc combina-se com Nb, Ta e V para formar um par de equilíbrio de carga e substituir Sn4<sup>+</sup> em cristais de cassiterita (Wang *et al* 2022).

Além desses elementos, a cassiterita apresenta quantidades consideráveis de U, mostrando que pode ser um ótimo mineral para datações (cf. Zhang *et al.* 2011, Zhang *et al.* 2017, Zhang *et al.* 2018), geralmente possuindo teores de U detectáveis e baixos teores de Pb comum (Jiang *et al.* 2004). A alta temperatura de fechamento (~550°C quando o diâmetro do cristal de cassiterita varia cerca de 0,001 - 1 mm) torna esse mineral resistente a possíveis perturbações isotópicas decorrentes de processos hidrotermais posteriores. A maioria das cassiteritas hidrotermais são formadas entre 200 e 400°C (Lu *et al.* 2003, Shuang *et al.* 2009, Wang *et al.* 2013) o que torna possível sua datação em mineralizações originadas nesse intervalo de temperatura.

#### 1.5.2 Microtexturas e estruturas na cassiterita em imagens de catodoluminescência.

A catodoluminescência é uma técnica eficaz para revelar diferentes microtexturas presentes nos minerais (cf. Müller *et al.* 2000, Rusk & Reed 2002, Rusk *et al.* 2006, 2008, Lamarão *et al.* 2013, Barros Neto *et al.* 2020). De acordo com Bennet (2021), microestruturas primárias podem ser formadas durante o crescimento do cristal, incluído os zoneamentos

concêntrico e/ou oscilatório e setorial. Microestruturas secundárias surgem durante a modificação do cristal após os processos de fratura, difusão, dissolução-reprecipitação e recozimento. Apesar de alguns autores notarem a existência dessas microestruturas em seus trabalhos envolvendo cassiterita, poucos estudos caracterizam essas texturas em detalhe.

Farmer *et al* (1991) realizaram estudos detalhados de caracterização textural em cassiteritas presentes em veios. Segundo os autores, existem basicamente três tipos de crescimento zonal em cristal de cassiterita:

1) Faixas de crescimento amplas, nas quais a química do cristal em crescimento respondeu às mudanças progressivas no ambiente de modo que zonas concêntricas de larguras variáveis foram formadas, atingindo um máximo de aproximadamente 150 μm. O crescimento pode ser contínuo ou interrompido, levando a vários padrões (Figura 3a, c, d);

2) Zoneamento oscilatório de escala fina, no qual uma sequência alternada de bandas finas (geralmente 15 µm ou menos) paralelas às superfícies de crescimento mostram luminescência diferente. O zoneamento oscilatório pode ocorrer junto com bandas de crescimento amplas e zoneamento de setor (Figura 3b, e);

3) Zoneamento setorial no qual partes de um cristal que se formaram sob faces cristalograficamente diferentes e mostram variações em sua luminescência e/ou intensidade (Figura 3d).



Figura 3- (a) Imagem de catodoluminescência (CL) de um cristal de cassiterita mostrando um núcleo luminescente azul, setores em forma de cruz extintos e borda luminescente amarela. As áreas luminescentes azuis brilhantes são fluorita (a dimensão longa da imagem é 0,65 mm). (b) Imagem CL de cassiterita mostrando zoneamento oscilatório em escala fina dentro de faixas amarelas e escuras. Zonas discordantes luminescentes mais opacas são em grande parte um artefato de reflexão de luz dentro do cristal, exceto no cristal oval à esquerda da figura que exibe zoneamento de setor extinto por Fe. As áreas não luminescentes consistem em clorita (a dimensão longa da imagem é 0,65 mm). (c) Imagem CL de cristal de cassiterita mostrando um núcleo zoneado por setor luminescente azul/opaco e crescimento excessivo luminescente amarelo. A ganga consiste em turmalina não luminescente, quartzo vermelho-luminescente e manchas brilhantes de fluorita luminescentes (a dimensão longa da imagem é 0,65 mm). (d) Imagem CL de cassiterita com um núcleo luminescente amarelo, zoneamento de setor luminescente azul/opaco, dissolução e um crescimento excessivo no qual o padrão de luminescência é repetido. O mineral luminescente rosa é quartzo, e onde intercalado com turmalina não luminescente mostra uma cor roxa (a dimensão longa da imagem é 2,6 mm). Fonte: Farmer *et al.* (1991).

A variedade estrutural e textural ligada a catodoluminescência na cassiterita, assim como nos demais minerais, depende principalmente dos constituintes químicos presentes em sua estrutura (Hall & Ribbe 1971, Farmer *et al.* 1991, Guo *et al.* 2018, Wille *et al.* 2018). Segundo Hall & Ribbe, (1971 *apud* Farmer *et al.* 1991), Ti e W comportam-se como ativadores de luminescência enquanto Fe extingue a luminescência. No entanto, para Hall & Ribbe (1971), a presença de Fe associado com Ti aumentam a emissão ativada de CL, enquanto o Fe associado com o W suprime a ativação da luminescência. Além disso, combinações de têmpera (processo térmico que modifica as propriedades físicas de materiais metálicos por meio de resfriamento rápido) de Si e Fe ou Nb e Ta em cassiterita podem ter um efeito negativo na intensidade de CL. Wille *et al.* (2018), sugeriram que a luminescência da cassiterita é extinta quando o Fe está presente com o Ti. Guo *et al.* (2018) concluíram que o teor de Ti da cassiterita é o principal

controlador da intensidade da luminescência, enquanto que o W está associado com fraca luminescência em imagens SEM – CL. Em estudo mais recente (Hu *et al.* 2020), foi sugerido que Fe, Nb e Ta podem ser os fatores-chave subjacentes à luminescência escura nas imagens de CL.

### 1.6 CONTEXTO GEOLÓGICO REGIONAL

#### 1.6.1 Províncias geocronológicas do Cráton Amazônico

O Cráton Amazônico está localizado no norte da América do Sul, apresenta uma área de 4.500.000 km<sup>2</sup> e abrange grande parte do Brasil, Guiana Francesa, Suriname, Venezuela, Colômbia e Bolívia (Tassinari & Macambira 1999, 2004). É formado, no Brasil, pelos escudos das Guianas e Brasil Central, separados pelas Bacias Paleozoicas do Amazonas e Solimões. É limitado a leste, sul e sudeste pelo Grupo Baixo Araguaia, Grupo Alto Paraguai, Cuiabá e Corumbá, respectivamente, unidades estas formadas durante o Ciclo Orogênico Brasiliano (930-540 Ma; Pimentel & Fuck 1992).

De acordo com a distribuição de idades, tendências estruturais e evidências geofísicas distintas, o Cráton Amazônico foi dividido em seis províncias geocronológicas (Tassinari & Macambira 2004): Amazônia Central (>2,5 Ga); Maroni-Itacaiúnas (2,2 - 1,95 Ga); Ventuari-Tapajós (1,95 - 1,80 Ga); Rio Negro-Juruena (1,88 - 1,55 Ga); Rondoniana-San Ignácio (1,55-1,3 Ga) e Sunsás (1,3 - 1,1 Ga) (Figura 4A). Porém, para Santos *et al* 2000, Santos 2003 e Santos *et al* 2006, o Cráton Amazônico está dividido em sete províncias: Carajás (3,0 - 2,5 Ga), Transamazonas (2,26 - 1,990 Ga), Tapajós-Parima (2,03 - 1,86 Ga), Amazônia Central (1,9 - 1,86 Ga), Rondônia-Juruena (1,85 - 1,54 Ga), Rio Negro (1,82 - 1,52 Ma) e Sunsás (1,45 - 1,0 Ga) (Figura 4B). Apesar de proporem denominações e limites diferentes para as províncias, ambos os autores admitem que tais províncias são o resultado de acreções crustais de crostas paleoproterozoicas e mesoproterozoicas em torno de um núcleo arqueano.

A Província Amazônia Central constitui a porção arqueana mais antiga e preservada do Cráton Amazônico; corresponde a uma crosta continental com idade > 2,5 Ga não afetada pela orogenia Transamazônica. Ela é separada em dois domínios pela Província Maroni-Itacaiúnas, o Bloco Carajás e o Bloco Roraima (Tassinari & Macambira 2004).



Figura 4- Províncias Geocronológicas do Cráton Amazônico. A) Tassinari & Macambira (2004). B) Santos *et al.* (2006).

Segundo Santos *et al.* (2000), o Bloco Carajás é definido como uma província independente denominada de Província Carajás. Esta província é formada principalmente por unidades arqueanas, com ausência de rochas geradas durante o Ciclo Transamazônico. Foi dividida em dois domínios por Vasquez *et al.* (2008): Domínio Rio Maria, a sul, de idade mesoarqueana (3,0-2,87 Ga), e Domínio Carajás, a norte, formado por rochas meso e neoarquenas (3,0-2,76 Ga). Posteriormente, Feio & Dall'Agnol (2012) admitiram a existência de um Subdomínio de Transição situado entre a Bacia Carajás e o Domínio Rio Maria, sugerindo a definição de um novo bloco arqueano distinto do Domínio Rio Maria e Domínio Carajás. Dall'Agnol *et al.* (2013), no entanto, dividiram essa área que representava o Subdomínio de Transição em Domínio Sapucaia, ao sul e Domínio Canaã dos Carajás ao norte (Figura 5).

Nesse trabalho foram abordados apenas os aspectos geológicos regionais da Província Carajás, com ênfase para o Domínio Rio Maria e uma parte do domínio Iriri-Xingu da Província Amazônia Central, uma vez que os granitos da SIVG estudados estão inseridos nas mesmas.



Figura 5- (A) Províncias Geocronológicas de Tassinari & Macambira (2004) e (B) Localização dos novos domínios propostos por Dall'Agnol *et al.* (2013).

#### 1.6.2 Domínio Rio Maria (DRM)

O DRM (Vasquez *et al.* 2008) é formado por sequências metavulcanossedimentares do tipo *greenstone belts* do Supergrupo Andorinhas e Grupo Tucumã, além de granitoides arqueanos similares a associações tonalíticas trondhjmiticas-granodioríticas (TTGs). Essas rochas são cortadas por granitos anorogênicos paleoproterozoicos e diques associados.

O Supergrupo Andorinhas é a unidade mais antiga do DRM (Macambira 1992, Pimentel & Machado 1994, Souza *et al.* 1997, 2001), sendo constituído por rochas vulcanossedimentares representadas pelas unidades Sapucaia, Lagoa Seca, Babaçú, Seringa, Pedra Preta, entre outras. Essas rochas foram submetidas a metamorfismo de fácies xisto verde a anfibolito. Apresentam composições predominantemente komatiíticas e basalto-toleíticas, com idades que variam de 2,98 a 2,90 Ga. O Grupo Tucumã é representado por rochas metavulcanossedimentares do tipo *greenstone-belt* com idades que podem ser correlacionáveis ao Supergrupo Andorinhas (Araújo & Maia 1991, CPRM/DNPM 1991).

Os granitoides arqueanos foram divididos, de acordo com estudos petrográficos, geoquímicos, geocronológicos e isotópicos, em cinco grupos: (1) Rochas TTGs antigas, com idades entre 2,98 e 2,92 Ga representadas pelo Tonalito Arco Verde, Trondhjemito Mogno, Complexo Tonalítico Caracol e Tonalito Mariazinha (Althoff *et al.* 2000, Leite *et al.* 2004, Guimarães *et al.* 2010, Almeida *et al.* 2011). (2) Rochas sanukitoides com alto Mg, pertencentes

ao Granodiorito Rio Maria, com idades em torno de 2,87 Ga (Macambira & Lancelot 1996, Althoff *et al.* 2000, Leite 2001, Leite *et al.* 2004, Oliveira 2006, Oliveira *et al.* 2009, 2010, Santos *et al.* 2013, Santos & Oliveira 2016, Silva *et al.* 2018, 2022); 3) Leucogranodioritogranitos representado pela Suíte Guarantã, com idades em torno de 2,87 Ga (Almeida *et al.* 2011); 4) Rochas TTGs mais jovens representadas pelo Trondhjemito Água Fria com idade de 2,86 Ga (Pimentel & Machado 1994, Leite *et al.* 2004); 5) Leucogranitos potássicos de afinidade cálcio-alcalina, representados pelos granitóides Xinguara e Mata Surrão, com idades em torno de 2,86-2,87 Ga (Leite *et al.* 2004, Almeida *et al.* 2011).

Durante o Paleoproterozoico o Domínio Rio Maria, assim como os outros domínios da Província Carajás, foi palco de extenso magmatismo granítico anorogênico representado pelos corpos graníticos das Suítes Jamon (SJ), Serra dos Carajás (SSC) e Velho Guilherme (SVIG) e por diques félsicos a máficos contemporâneos (Teixeira 1999, Oliveira 2001, 2006, Dall'Agnol *et al.* 2005, Almeida *et al.* 2006, Teixeira *et al.* 2002a, 2005, Oliveira *et al.* 2009, 2010, Lamarão *et al.* 2012, Santos *et al.* 2013, Carvalho 2017, Teixeira *et al.* 2018, Barros Neto *et al.* 2020, Melo *et al.* 2021).

#### 1.6.3 Domínio Iriri-Xingú

A região de São Félix do Xingu é caracterizada pela transição entre os domínios citados anteriormente com o Domínio Iriri-Xingu (Vasquez *et al.* 2008), porém as delimitações entre os domínios Canaã dos Carajás e Sapucaia ainda não estão bem compreendidas na região (Figura 6). Esta região é composta por rochas paleoproterozóicas representadas pelo Granito Parauarí, por rochas vulcânicas das Formações Sobreiro e Santa Rosa, do Supergrupo Uatumã (Juliani & Fernandes 2010), rochas sedimentares da Formação Triunfo e granitos anorogênicos da SIVG (Figura 6).



Figura 6- Limites entre os domínios tectônicos na região de São Félix do Xingu segundo proposta de Vasquez *et al.* (2008) e a localização de granitos da SIVG. GM: Granito Mocambo e GVG: Granito Velho Guilherme.

O Granito Parauarí constitui um conjunto de corpos de composição monzogranítica a sienogranítica com granodioritos subordinados, cortados por corpos intrusivos máficos da Suíte Cateté, pelo Granito Antonio Vicente (SIVG) e por diques de diabásios mesozoicos denominados de Diabásio Cururu (Santos *et al.* 1975, Macambira *et al.* 1992). São parcialmente encobertos por rochas vulcânicas do Supergrupo Uatumã e por sedimentos da Formação Triunfo (CPRM/DNPM 1997, Macambira & Vale 1997). São metaluminosos com afinidade cálcico-alcalina e idades em torno de 1,9 Ga (Macambira *et al.* 1992).

A Formação Sobreiro, parte basal do Supergrupo Uatumã na região, é formada por rochas vulcânicas intermediárias formadas a partir de regime de fluxo de lava coerente de andesitos, dacitos, traquitos e basaltos (Teixeira *et al.* 2002b, Fernandes *et al.* 2006, Juliani & Fernandes 2010). A Formação Santa Rosa, parte superior do Supergrupo, foi considerada originalmente como parte da Formação Iriri, porém Juliani & Fernandes (2010), com base em estudos geoquímicos, diferenciaram as duas formações. É composta por rochas vulcânicas ácidas formadas a partir de vulcanismo explosivo, representadas por pórfiro granitos, riolitos, ignimbritos e tufos de cinza (Fernandes *et al.* 2006, Juliani & Fernandes op. Cit.). Ambas as formações apresentam idades em torno de 1,88 Ga (Teixeira *et al.* 1998, 2002b, Pinho *et al.* 

2006), indicando uma contemporaneidade com os eventos plutônicos que deram origem à SIVG.

Segundo Silva *et al.* (1974) a Formação Triunfo é formada por rochas sedimentares detríticas representadas por quartzo arenito, arenitos arcosianos com siltitos e conglomerados intercalados. Apresenta franca discordância angular com as rochas do Complexo Xingu, Grupo São Felix, Granito Parauarí e nas rochas vulcânicas do Supergrupo Uatumã. Apesar de não haver datações geocronológicas e não ter sido registrado nenhum tipo de fóssil, as relações de campo observadas permitiram estabelecer uma idade mais jovem para essas rochas quando comparadas com as unidades do Grupo Uatumã.

#### 1.6.4 Suíte Intrusiva Velho Guilherme (SIVG)

Está representada na região de São Felix do Xingu por diversos corpos intrusivos com formas e dimensões variando desde pequenos stocks arredondados até batólitos amebóides afetados por processos hidrotermais em diferentes intensidades. É formada, até o momento, pelos granitos Antonio Vicente, Benedita, Ubim, Serra da Queimada, Rio Xingu, Velho Guilherme, Mocambo e Bom Jardim (Abreu & Ramos 1974, Dall'Agnol *et al.* 1993, Macambira & Lafon 1995, Teixeira 1999, Teixeira *et al.* 2002a, 2005, Pinho *et al.* 2006, Lamarão *et al.* 2012, Pinto *et al.* 2018, Melo *et al.* 2021) (Figura 7).

São rochas peraluminosas a metaluminosas, de composição álcali-feldspato granítica, sienogranítica e, subordinadamente, monzogranítica afetadas por alterações tardi a pósmagmáticas em diferentes intensidades. Quase sempre hospedam mineralizações de cassiterita, wolframita, fluorita, topázio, columbita-tantalita e molibdenita em suas rochas mais evoluídas e corpos de greisens associados. Apresentam natureza anorogênica e exibem características geoquímicas de granitos tipo A, subtipo A2 (Pearce *et al.* 1984, Whallen *et al.* 1987, Eby 1992).

As idades geocronológicas desses granitos são similares às de outros granitos anorogênicos da Província Carajás, levando diversos autores a considerar o intervalo entre 1,88 a 1,86 Ga como o de formação da SIVG (Avelar *et al.* 1994, Lafon *et al.* 1995, Machado *et al.* 1991, Rodrigues *et al.* 1992, Teixeira *et al.* 1998, Pinho *et al.* 2006, Lamarão *et al.* 2012, Teixeira *et al.* 2018).



Figura 7- Mapa geológico da região de São Felix do Xingu. Modificado de Vasquez *et al.* (2008), com ênfase para os granitos Mocambo e Velho Guilherme.

O Granito Benedita ocorre próximo a borda sul e sudoeste do Granito Antonio Vicente, à aproximadamente 45 km da cidade de São Felix do Xingu. Apresenta forma circular e possui dimensões em torno de 25 km<sup>2</sup>. É intrusivo em rochas correlacionáveis ao Granito Parauarí e em rochas vulcânicas félsicas da Formação Iriri (Santa Rosa); encontra-se seccionado por um dique correlacionado ao Diabásio Cururu. Apresenta composição álcali-feldspato granito com variações na quantidade de biotita; possui coloração vermelha a rosa esbranquiçada, textura hipidiomórfica heterogranular fina a média (Teixeira 1999).

O Granito Ubim aflora na borda sudoeste do Granito Antônio Vicente e a nordeste do Granito Benedita. Apresenta forma circular, com dimensões de 4,5 km2. É intrusivo em rochas correlacionáveis ao Granito Parauarí e faz contato com rochas vulcânicas félsicas do Supergrupo Uatumã (Teixeira op.cit). É formado por rochas hololeucocráticas com texturas hipidiomórfica e heterogranular, granulação média a grossa e coloração rosa a rosa esbranquiçada. Segundo Teixeira & Andrade (1992) as fácies presentes são representadas por biotita-sienogranito com clorita e biotita-monzogranito.

O Granito Rio Xingu (Teixeira 1999, Melo 2017) é descrito como um pequeno *stock* de forma aproximadamente circular, apresentando cerca de 1km<sup>2</sup> e aflorando a 3 km a norte da

cidade de São Felix do Xingu. É intrusivo nas rochas vulcânicas andesíticas da Formação Sobreiro. Apresenta composições sienogranítica e, subordinadamente, álcali-feldspato granítica, de granulação média a grossa, com textura porfirítica, caracterizada pela presença de fenocristais médios a grossos de quartzo e feldspatos.

O Granito Serra da Queimada (CPRM/DNPM 1997, Pinho 2005, Melo *et al.* 2021), ocorre aproximadamente a 30 km a N-NE da cidade de São Félix do Xingu; apresenta forma elíptica, com o diâmetro maior na direção E-W, e abrange uma área de 20 km<sup>2</sup>. É intrusivo em rochas supracrustais arqueanas do Grupo São Félix. Apresenta composições que variam de sienogranito a monzogranito. Estudos petrográficos mais detalhados realizados por Melo (2019) e Melo *et al.* (2021), identificaram três fácies principais: biotita-monzogranito, biotita-sienogranito e sienogranito porfirítico.

O Granito Antônio Vicente (Teixeira e Dall'Agnol 1991, Teixeira 1999, Rocha 2011, Teixeira *et al.* 2018) está localizado aproximadamente a 50 km a noroeste da cidade de São Félix do Xingu. É representado por um corpo de forma amebóide, aflorante numa área de aproximadamente 600 km<sup>2</sup>. É intrusivo em rochas metamórficas do Complexo Xingu, metavulcanossedimentares do Grupo São Sebastião, rochas vulcânicas do Supergrupo Uatumã e rochas graníticas da Suíte Parauarí. É composto por rochas hololeucocráticas a leucocráticas de composições predominantemente sienograníticas a monzograníticas, apresentando diferentes intensidades de alterações tardi a pós-magmáticas, que hospedam mineralizações, principalmente de Sn, em suas rochas mais evoluídas e corpos de greisen associados.

O Granito Bom Jardim (Pinho 2009, Lamarão *et al.* 2012) está localizado a sudoeste do Granito Mocambo e da cidade de São Felix do Xingu, próximo a margem direita do Rio Xingu. É representado por um corpo de forma subcircular aflorante em uma área de aproximadamente 200 km<sup>2</sup>. É intrusivo em rochas vulcânicas intermediárias a ácidas do Supergrupo Uatumã e em rochas granodioríticas com características petrográficas e geoquímicas distintas das rochas do Granito Bom Jardim, correlacionadas ao Granodiorito Rio Maria (Pinho 2009). Segundo Pinho (op. cit), o Granito Bom Jardim é constituído por rochas maciças, isotrópicas, variando de monzogranitos a sienogranitos alterados em diferentes intensidades. Localmente, veios centimétricos de quartzo contendo wolframita, sulfetos e fluorita foram identificados.

Os granitos Mocambo (Teixeira 1999, Barros Neto 2018, Barros Neto *et al.* 2020) e Velho Guilherme (Dall'Agnol 1980, Teixeira 1999), objetos deste estudo, terão suas características mais detalhadas a seguir.

#### 1.7 GEOLOGIA LOCAL

#### 1.7.1 Granito Mocambo

O Granito Mocambo (GM; Teixeira 1999, Teixeira *et al.* 2002a, 2005, Barros Neto 2018, Barros Neto *et al* 2020) está situado a 21 km a sul da cidade de São Felix do Xingu. É representado por um corpo principal alongado na direção NW-SE de aproximadamente 7 km<sup>2</sup> e três satélites menores intrusivos discordantemente em rochas metassedimentares e metavulcânicas máficas do Grupo São Félix e em rochas andesíticas da Formação Sobreiro (Figura 8).



Figura 8- Mapa geológico mostrando o Granito Mocambo e rochas adjacentes (Modificado de Teixeira 1999).

O GM é uma cúpula intensamente afetada por alterações pós-magmáticas. Suas rochas resultam da interação do granito original com fluidos residuais ricos em voláteis (Teixeira *et al.* 2002a, 2005). Embora apresente concentrações econômicas de estanho, os processos atuantes no estágio pós-magmático no GM e nos outros corpos da Província Estanífera do Sul do Pará
não propiciaram a formação de depósitos de classe mundial. A cassiterita presente no GM forma depósitos secundários em *placeres*, sendo extraída em garimpos manuais e semi-mecanizados.

Apresenta composições sienograníticas a monzograníticas com ocorrência local de álcali-feldspato granitos. Com base em estudos petrográficos foram definidas três fácies (Teixeira 1999): 1) sienogranito a monzogranito-porfirítico (SMGP); 2) sienogranito com muscovita (SGMv) e 3) aplito álcali-feldspato granito (AAFG). Além dessas variedades, ocorrem rochas greisenizadas sendo uma delas descrita como siderofilita-clorita-muscovita-quartzo greisen.

Os SMGP são hololeucocráticos, apresentam coloração rosada a cinza esbranquiçada, granulação média a grossa, textura porfirítica e matriz fina a média (Figura 9A). São compostos essencialmente por quartzo, K-feldspato e plagioclásio, e biotita como mineral máfico principal (Figura 9B). Os fenocristais de k-feldspato e quartzo são dominantemente subédricos (Figura 9C). Os minerais acessórios são zircão, monazita, allanita, fluorita e topázio e os secundários sericita, muscovita, clorita, fluorita, epidoto, topázio, carbonato, além de K-feldspato associados à substituição parcial do plagioclásio e albita, e argilominerais associados à alteração do K-feldspato.

Os SGMv apresentam coloração cinza a esbranquiçada, granulação média e textura hipidiomórfica com tendência equigranular (Figura 9D). São compostos essencialmente por quartzo, plagioclásio, K-feldspato, com proporções < 1 % de biotita (Figura 9E). As fases acessórias estão representadas por zircão, fluorita, monazita, columbita-tantalita, thorita, esfalerita, allanita topázio e cassiterita. Os minerais secundários são sericita, muscovita, clorita, topázio, além de microclina pertítica associada à substituição do plagioclásio primário; albita e argilominerais relacionados à alteração dos feldspatos potassicos.

Os AAFG são hololeucocráticos, esbranquiçados a cinza esverdeados, de granulação média, com tendência porfirítica. Segundo Teixeira (1999) consistem essencialmente de quartzo e K-feldspato, tendo como acessório zircão, minerais opacos e rutilo. As fases tardi a pós-magmáticas são representadas por sericita, muscovita e albita. Há também uma variação dos AAFG constituída essencialmente por quartzo e plagioclásio sódico, com muscovita como varietal (Barros Neto 2018) (Figuras 9F, G), tendo como minerais secundários sericita, K-feldspato pertítico e muscovita proveniente da alteração do plagioclásio. O K-feldspato é representado somente por pertitas fortemente argilizadas. As fases acessórias são zircão, thorita, columbita, esfalerita, fluorita, monazita e allanita.

As rochas greisenizadas possuem colorações variando de cinza claro esbranquiçada a cinza escura esverdeada, granulação fina a grossa e textura hipidiomorfica heterogranular.

(Figura 9H - J). São formadas basicamente por quartzo, muscovita, clorita e sericita e, mais raramente, siderofilita. Os minerais acessórios são zircão, monazita, alanita colimbita-tantalita, thorita, esfalerita, aschamalmita (sulfeto de Pb e Bi), albita, fluorita e cassiterita; esta última presente também nos veios de quartzo associados à wolframita, muitas vezes inclusas neste mineral (Figuras 9L, M).



Figura 9- Aspectos texturais e mineralógicos das amostras do Granito Mocambo: (A, B, C) sienogranito a monzogranito porfirítico (SMGP) com textura inequigranular (B) e fenocristais de quartzo (C); (D, E) Sienogranito com muscovita (SGMv) com intensa muscovitização e sericitização (E); (F, G) Aplito álcali-feldspato granito (AAFG) (F) com intensa alteração dos cristais de albita para sericita e muscovita (G); (H, I, J) rocha greisenizada (H) mostrando alteração completa do feldspato para sericita (I, J); (L) Veio de quartzo contendo wolframita e cassiterita; (M) Cassiterita inclusa em cristal de wolframita. Polarizador paralelo (M). Siglas de acordo com Whitney & Evans (2010). Compilado de Barros Neto *et al.* (2020).

#### 1.7.2 Granito Velho Guilherme

O Granito Velho Guilherme (GVG; Dall'Agnol 1980, Teixeira 1999, Teixeira *et al.* 2018) está localizado a poucos km ao sul da cidade de Tucumã (Figuras 1, 6 e 7). É representado por um corpo arredondado, aflorante numa área de aproximadamente 80 km<sup>2</sup>, encaixado discordantemente em rochas metassedimentares e metavulcanossedimentares de unidades do Grupo Tucumã e em rochas do Granodiorito Rio Maria (Figura 10).



Figura 10- Mapa geológico do Granito Velho Guilherme e rochas adjacentes (Modificado de Teixeira 1999).

O GVG é formado basicamente por rochas sienograníticas hololeucocráticas, com pequenas variações mineralógicas e texturais originadas a partir de líquidos extremamente silicosos e diferenciados. Foram definidas três fácies (Teixeira 1999): 1) Biotita sienogranito equigranular médio (BSGEm); 2) Sienogranito heterogranular (SGH); 3) Microssienogranito

(MSG). O BSGEm é seccionado pelo SGH e este é cortado pelo MSG e por veios hidrotermais constituídos por quartzo e epidoto. Durante trabalhos de campo do presente autor, foram registrados veios de quartzo cortando as rochas sienograníticas em uma pedreira na borda norte do corpo (Figura 11).



Figura 11- A) Veios hidrotermais seccionando rochas sienograníticas; B) Veio de quartzo contendo sulfetos e fluorita disseminados. Fonte das imagens: Autor (Julho de 2016).

Os BSGEm apresentam textura hipidiomórfica equigranular média, coloração rosa acidentada e aspecto isotrópico (Teixeira op. cit). São constituídos essencialmente por quartzo, k-feldspato e plagioclásio, tendo a biotita como único varietal (Figuras 12A, B). Os minerais tardi a pós-magmáticas são sericita, muscovita, clorita, fluorita e topázio e os acessórios primários zircão e minerais opacos.

Os feldspatos apresentam semelhanças morfológicas e texturais com aqueles do GAV; entretanto, o k-feldspato não forma fenocristais, e ocorre com granulação média e é menos pertítico. O quartzo está presente tanto como cristais anédricos grossos, como subédricos a euédricos médios, além de formarem intercrescimentos mirmequíticos e granofíricos; estão ainda relacionados à silicificação tardia ligada a processos de greisenização. A biotita ocorre como lamelas finas, na maioria das vezes substituídas por clorita e associada a fluorita, esfalerita, muscovita e minerais opacos.

Os SGH se diferenciam dos BSGEm pelo menor conteúdo de biotita, quase sempre mais intensamente alterada. Apresenta coloração rosa a rosa esbranquiçada e textura hipidiomórfica heterogranular média, com variações subordinadas para fina e grossa (Figura 12C). Consistem essencialmente de quartzo, k-feldspato e plagioclásio; a biotita, principal fase máfica, ocorre como cristais anédricos e corroídos. As fases secundárias são sericita/ muscovita, clorita, epidoto, albita e argilominerais. Como minerais acessórios ocorrem zircão, rutilo, fluorita, esfalerita, allanita e minerais opacos.

O k-feldspato é subédrico, pertítico, fino a médio, podendo estar albitizado ou argilizado. O plagioclásio é anédrico a subédrico, fino a médio, comumente alterado para sericita. O quartzo pode ocorrer como cristais anédricos a subédricos, médios a grossos, na forma de intercrescimento granofírico e como finos cristais associados à biotita, clorita, fluorita, allanita e esfalerita. A biotita é pouco abundante; ocorre como lamelas anédricas finas a médias intensamente alteradas para clorita e óxido de ferro.

Os MSG representam a fácies de menor expressão no maciço e localmente formam diques que seccionam os SGH (Teixeira 1999). Apresentam coloração esbranquiçada e textura hipidiomórfica heterogranular fina (Figura 12D). São formados por quartzo, k-feldspato e plagioclásio, e têm como máfico apenas resquícios de biotita cloritizada e/ou oxidada. Além de clorita, ocorrem secundariamente albita, sericita/muscovita, epidoto, carbonatos e argilominerais. Os minerais acessórios são zircão, rutilo, allanita, fluorita e minerais opacos.

Os veios de quartzo hidrotermais apresentam coloração esbranquiçada a incolor, por vezes cinza esverdeados e granulação fina a grossa; muitas vezes formam cristais euédricos com faces bem delimitadas (Figura 12 E), associados à muscovita/sericita, clorita, fluorita e sulfetos, principalmente pirita e calcopirita (Figuras 12 F - I). Foram identificados, ainda, em análises de MEV durante a revisão petrográfica, galena, esfalerita, scheelita, Y-columbita, hematita e thorita.

De modo geral, as rochas que formam o GVG estão intensamente afetadas por alterações tardi a pós-magmáticas. Mineralizações importantes de cassiterita não foram descritas neste

trabalho, no entanto, há discretas ocorrências descritas por Pinto (2022), além de relatos da exploração de cassiterita e topázio por garimpeiros. Comparado com o Granito Mocambo, a mineralização de cassiterita no GVG é mais escassa e segundo Pinto (2022), ocorre de forma dispersa nos BSGEm.



Figura 12- Aspectos texturais e mineralógicos do GVG: A, B) Biotita-sienogranito equigranular médio (BSGEm) com textura hipidiomórfica; C) Sienogranito heterogranular (SGH) mais alterado e pobre em biotita; D) Visão geral do microssienogranito (MSG); E) Veio contendo cristais de quartzo subédricos a euédricos (Qz4) com faces retilíneas; F) Veio hidrotermal contendo quartzo e sericita/muscovita; G) Contato entre o SGH e veio hidrotermal; H, I) Veio de quartzo hidrotermal com cristais de pirita e fluorita associados.

## CAPÍTULO 2 ESTUDO MORFOLÓGICO-TEXTURAL E QUÍMICO DE QUARTZO DOS GRANITOS MOCAMBO E VELHO GUILHERME, SUÍTE INTRUSIVA VELHO GUILHERME, CRÁTON AMAZÔNICO: IMPLICAÇÕES PETROLÓGICAS E METALOGENÉTICAS

#### Resumo

Cristais de quartzo dos granitos Mocambo e Velho Guilherme, e de rochas greisenizadas e veios associados pertencentes à Suíte Intrusiva Velho Guilherme, região do Xingu, Cráton Amazônico, foram estudados por microscopia eletrônica de varredura - catodoluminescência (MEV-CL) e por espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente por ablação a laser (LA-ICP-MS). Tipos de quartzo com padrões texturais similares foram identificados em ambos os plútons: Qz1 e Qz2, magmático e tardi-magmático respectivamente; Qz3, Qz4 e Qz5 hidrotermais. As análises morfológicas e texturais obtidas através de imagens de CL permitiram definir um padrão de evolução para o quartzo presente nas rochas desses dois granitos da Suíte Intrusiva Velho Guilherme, desde o tipo magmático (Qz1), presente nas rochas menos evoluídas e pouco alteradas, passando pelos Qz2 e Qz3, comuns nas rochas medianamente alteradas, até os tipos Qz4 e Q5, dominantes nas rochas mais evoluídas e hidrotermalizadas, incluindo as rochas greisenizadas e os veios de quartzo associados, sendo ambos marcadores da mineralização de cassiterita, wolframita e sulfetos presentes nesta suíte. As análises químicas mostraram que os tipos de quartzo do Granito Mocambo, fonte de um importante depósito de cassiterita, são mais enriquecidos e apresentam uma maior variabilidade de elementos analisados. Os quartzos magmáticos são mais enriquecidos em Ti e apresentam teores variados de Al, K, P, Na, Fe, entre outros. Os conteúdos mais elevados de Al, K e Li nos quartzos hidrotermais os diferenciam dos quartzos magmáticos. O Qz4 do Granito Mocambo apresenta teores consideráveis e frequentes de Al, K, Li, Na, Fe, Sn, W e Zn, enquanto no Qz4 do Granito Velho Guilherme o W é ausente e o Sn raro. As concentrações de Ti, Al e Li ocupam uma faixa em torno de 30 a 172 ppm; 4 a 1928 ppm e 2 a 117 ppm respectivamente, com concentrações de Al relativamente elevadas nos quartzos magmáticos, porém menores que 250 ppm; concentrações de Al maiores que 400 ppm são encontradas em veios de quartzo e nos quartzos de rochas greisenizadas mineralizadas, estando de acordo com os dados da literatura mundial para granitos de ambientes tectônicos semelhantes.

Palavras-chave: Província Carajás, laser ablation, química mineral, alteração hidrotermal, mineralização estanífera.

#### 2.1 INTRODUÇÃO

O quartzo é um dos minerais mais abundantes na crosta continental e o mais importante mineral de sílica. Devido a sua elevada resistência ao intemperismo físico e químico, é mais preservado à alteração que outros minerais essenciais formadores de rochas, como os feldspatos, micas e anfibólios. Tais características permitem sua cristalização em uma grande variedade de rochas e depósitos minerais, incluindo depósitos de metais considerados estratégicos (Rusk & Reed 2002, Rusk et al. 2006, 2008, Breiter & Müller 2009, Breiter et al. 2013, 2014, 2017, Müller et al. 2000, 2002, 2003, 2010, 2018). É também um dos poucos minerais a preservar um registro do sistema ígneo granítico antes do estágio hidrotermal e da alteração subsolidus (Larsen et al. 2009, Jacamon & Larsen 2009). Cristais de quartzo são, portanto, excelentes marcadores de processos magmático-hidrotermais presentes em rochas graníticas, pois preservam informações importantes através de suas heterogeneidades e zoneamentos composicionais internos. A química de quartzo e os aspectos morfológicos e texturais exibidos em imagens de CL podem ser usados para: (1) determinar a cronologia relativa de múltiplas gerações de quartzo e veios mineralizados coexistentes, (2) identificar populações de inclusões sólidas, (3) correlacionar diferentes rochas de uma mesma unidade magmática, (4) traçar a evolução magmática de um corpo granítico com base na química e nos tipos morfológicos e texturais identificados, (5) identificar e caracterizar quartzos hidrotermais e sua relação com mineralizações associadas (D'Lemos et al. 1997, Wilkinson et al. 1999, Boggs et al. 2001, Rusk & Reed 2002, Rusk et al. 2006, 2008, Lamarão et al. 2013, 2014, Sotero et al. 2015, Breiter et al. 2017, 2020, 2022, Müller et al. 2018, 2021, Barros Neto et al. 2020). Em decorrência disso, estudos morfológico-texturais e composicionais de quartzo eletrônica de varredura-catodoluminescência envolvendo microscopia (MEV-CL), microssonda eletrônica e LA-ICP-MS vem se consolidando nas últimas décadas.

A Suíte Intrusiva Velho Guilherme (SIVG; Teixeira 1999), localizada na região do Xingu, Cráton Amazônico (Figura 1), abrange os Domínios Rio Maria e Iriri-Xingu das Províncias Carajás e Amazônia Central, respectivamente (Vasquez *et al.* 2008). É composta por vários granitos anorogênicos altamente fracionados e afetados por processos hidrotermais em diferentes intensidades, comumente portadores de mineralizações de Sn, W e outros metais raros associados (Teixeira *et al.* 2002, 2005, Lamarão *et al.* 2012). São, portanto, excelentes alvos para estudos morfológicos e texturais de quartzo. Diferentes tipos de quartzo estudados por MEV-CL foram identificados e correlacionados com a evolução magmática-hidrotermal e

a mineralização estanífera presente nos granitos Antônio Vicente e Mocambo da SIVG (Lamarão *et al.* 2013, Barros Neto *et al.* 2020).

Este trabalho apresenta dados morfológicos e texturais obtidos por MEV-CL de cristais de quartzo dos granitos Mocambo e Velho Guilherme, além de apresentar novas informações de química mineral dos cristais de quartzo dos referidos granitos. O objetivo principal é mostrar que a transição do estágio magmático para o estágio hidrotermal apresentada por esses corpos pode ser investigada através de feições morfológico-texturais de seus cristais de quartzo, suas características químicas, assim como sua correlação com as mineralizações presentes nas fácies mais evoluídas, em rochas greisenizadas e em veios de quartzo, além de contribuir com novos dados referentes à química de quartzo de granitos estaníferos.

#### 2.2 ASPECTOS GEOLÓGICOS DA SIVG E DOS PLÚTONS ESTUDADOS

A SIVG é intrusiva em rochas arqueanas dos Grupos Tucumã e São Félix, do Granodiorito Rio Maria, da Formação Triunfo e do Complexo Xingu, bem como em rochas paleoproterozoicas da Suíte Parauarí e em vulcânicas do Supergrupo Uatumã (Figura 1). É composta pelos granitos Antônio Vicente, Mocambo, Velho Guilherme, Bom Jardim, Serra da Queimada, Benedita, Ubim e Rio Xingu, além de outros corpos ainda não estudados e sem denominação formal até o momento. Apresentam formas e dimensões variadas e são constituídos dominantemente por sienogranitos e monzogranitos peraluminosos a metaluminosos, com rochas álcali-feldspáticas subordinadas. Mineralizações de cassiterita, wolframita e molibdenita, entre outros metais raros, são comuns em suas rochas mais evoluídas, veios de quartzo e corpos de greisens associados (Dall'Agnol et al. 1993, Teixeira 1999, Teixeira et al. 2002, 2005, Pinho et al. 2006, Lamarão et al. 2012, Melo et al. 2021). Os granitos da SIVG apresentam idades de cristalização entre 1.88 e 1.86 Ga (Avelar et al. 1994, Lafon et al. 1995, Machado et al. 1991, Rodrigues et al. 1992, Teixeira et al. 1998, Pinho et al. 2006, Lamarão et al. 2012, Teixeira et al. 2018) e assinaturas de granitos tipo A, do subtipo A2 (Pearce et al. 1984, Whalen et al. 1987, Eby 1992). A Tabela 1 apresenta as principais feições mineralógicas e petrográficas dos granitos investigados.



Figura 1- (A) Mapa do Cráton Amazônico com a localização aproximada da região do Xingu. (B) Mapa geológico da região do Xingu e a localização dos corpos graníticos estudados. GM: Mocambo Granite; GVG: Velho Guilherme Granite (modificado de Vasquez *et al.* 2008).

#### 2.2.1 Granito Mocambo

O Granito Mocambo (GM; Teixeira 1999, Teixeira *et al.* 2002, 2005, Barros Neto *et al.* 2020) é intrusivo em rochas metassedimentares e metavulcânicas máficas do Grupo São Félix e em rochas andesíticas da Formação Sobreiro (Figura 1). É formado por sienogranitos a monzogranitos peraluminosos de coloração rosada e esbranquiçadas (Figuras 2A-B), com ocorrência local de álcali-feldspato granitos, divididos em três fácies: 1) sienogranito a monzogranito porfiríticos (SMGP); 2) sienogranitos com muscovita (SGMv) e, 3) aplito álcali-feldspato granito (AAFG). Ocorrem, ainda, rochas greisenizadas (siderofilita-clorita-muscovita-quartzo *greisen*), bem como veios de quartzo contendo wolframita e cassiterita (Figuras 2C-E).



Figura 2- Modo de ocorrência e aspectos texturais do Granito Mocambo. A, B) Sienogranitos de granulação média a grossa, textura porfirítica e coloração rosada a esbranquiçada; C, D) veios decimétricos de quartzo que cortam os sienogranitos, contendo cristais de wolframita e cassiterita; E) Concentrado de cassiterita presente em rochas greisenizadas. Fonte: do autor.

#### 2.2.3 Granito Velho Guilherme

O Granito Velho Guilherme (GVG; Dall'Agnol 1980, Teixeira 1999) está encaixado discordantemente em rochas metassedimentares e metavulcanossedimentares do Grupo Tucumã e no Granodiorito Rio Maria. Dominam sienogranitos estritamente peraluminosos hololeucocráticos (Figura 3A), com pequenas variações mineralógicas e texturais originadas a

partir de líquidos extremamente silicosos e diferenciados. Três fácies foram identificadas (Teixeira 1999): 1) Biotita sienogranito equigranular médio (BSGE); 2) Sienogranito heterogranular (SGH) e, 3) Microssienogranito (MSG). O BSGE é seccionado pelo SGH e este é cortado pelo MSG e por veios hidrotermais constituídos por quartzo e epidoto ou por quartzo, fluorita e sulfetos (Figura 3B, C). Comparado com o Granito Mocambo, a mineralização de cassiterita no GVG é mais escassa e ocorre de forma dispersa nos BSGE (Figura 3D, E).



Figura 3- Pedreira do Granito Velho Guilherme, cidade de Tucumã (PA). (A) Zonas com sienogranitos preservados e hidrotermalizados. (B) Veios hidrotermais seccionando rochas sienograníticas. (C) Veio de quartzo contendo pirita (Py) e fluorita (Fl) disseminados. (D) Cristal euédrico de cassiterita (Cst) entre cristais de quartzo (Qz), álcali-feldspato (Kfs) e biotita cloritizada (Chl-Bt). (E) Agregados de finos cristais de cassiterita (Cst) associados à biotita cloritizada (Chl-Bt). Fonte: do Autor. Fotomicrografias D e E compiladas de Pinto (2022).

### 2.3 FEIÇÕES MICROSCÓPICAS DAS MINERALIZAÇÕES ASSOCIADAS

No Granito Mocambo a cassiterita forma cristais finos a grossos, anédricos a subédricos associados à clorita, muscovita - fengita e quartzo nas rochas greisenizadas (Figuras 4A-C). Sua

coloração varia do marrom claro ao escuro ou avermelhado. Cristais bem formados e com zoneamentos bem definidos são comuns. A wolframita pode ocorrer como inclusões associada a veios de quartzo (Figuras 4 D-G). A cassiterita deste corpo não forma depósitos de classe mundial, mas ocorre como depósitos consideráveis em *placers*, sendo extraída em garimpos semimecanizados.

No Granito Velho Guilherme, os sulfetos são representados principalmente por cristais de pirita, muitas vezes contendo finas inclusões de galena e esfalerita (Figura 4 H-L). Mineralizações de cassiterita e wolframita estão limitadas aos BSGE de forma escassa.



Figura 4- Mineralizações presentes nos corpos estudados. (A, B, C) Cristais castanhos claros zonados de cassiterita, associados à muscovita (Ms) e quartzo (Qz) em *greisens* do GM. (D, E, F G) Cassiterita marrom escura zonada, associada ou muitas vezes inclusa à wolframita em veios de quartzo do GM. (H, I, J, L). Cristais bem desenvolvidos de pirita com finas inclusões de galena e esfalerita (Sp), associadas à fluorita (Fl) e muscovita (Ms), em veios de quartzo no GVG. A, B, D, E, G e I: em luz transmitida e nicóis cruzados; C, F e H: em luz transmitida e nicóis paralelos. J e L: imagens de elétrons retroespalhados. Abreviações segundo Whitney & Evans (2010).

Tabela 1- Características mineralógicas e petrográficas dos granitos estudados

#### **GRANITOS**

		\
100	ntin	1101
1111		11/2/1
	110111	uu,
· ·		

#### Rochas Facies/ tipos **SMGP SGMv** AAFG Veios de quartzo Greisenizadas Hipidiomorfica Hipidiomórfica Textura Porfirítica equigranular /Porfirítica Qz (25 - 49) Qz (32 - 50) Minerais Qz Qz (47) Pl (9 - 21) Pl (2 - 17) Sideroph. essenciais Qz Kfs/Ab (30-40) (% modal) Kfs (8 - 32) Kfs (6 - 26) Chl, Ms Minerais varietais Bt Bt (<1-3) (% modal) (< 1 - 1)Zrn, Rt, Mnz, Zrn, Clb-Ttl, Minerais Zrn, Mnz, Clb Zrn, Rt, Thr, Clb, Mnz, Aln, Thr, Fl, Clb-Ttl, Thr, Acessórios Ttl, Aln, Tpz Sp, Fl, Mnz, Aln Aln, Sp, Cst Sp, Cst Ser-Ms, Chl, Ser-Ms Chl, Cb, Minerais Ms-Ser, Chl, Ep, Mc, Ab, Ser-Ms, Ab, and secundarios Mc, Ab, and Sideroph., Ms, Chl and clay minerals clay minerals Qz, Ab clay minerals Cst and Wlf Cst Mineralização / Ausente Ausente Ausente maciça e maciça e Ocorrência disseminada disseminada Principal tipo de Qz1>Qz2>Qz3Qz1>Qz2>Qz3 Qz1>Qz2>Qz3 Qz4>Q3>Qz5 Qz5>Qz4>Q3 Qz (CL)

Granito Velho Guilherme						
Facies/ tipos	SGH	BSGE	MSG	Veios de quartzo		
Texture	Heterogranluar hipidiomórfica	Heterogranluar hipidiomórfica	Heterogranluar hipidiomórfica			
Minerais essenciais (% Modal)	Qz (26 - 39) Pl (12-18) Kfs (15 - 36)	Qz (20 - 40) Qz (36)   Pl (12-22) Pl (14)   Kfs (25 - 33) Kfs (31)		Qz		
Minerais varietais (% modal)	Bt (0 - 1)	Bt (1 - 3)	Bt (< 1)			
Minerais acessórios / mineralização	Zrn, Rt, Aln, Sp, Ycb, Py Sch, Gn, Thr, Mag	Zrn, Aln, Tpz, Sp, Py, Gn, Cst	Zrn, Rt, Aln	Py, Ccp, Gn, Sp, Sch, Ycb, Thr, Cst		
Minerais secundários / mineralização	Ser-Ms, Chl, Ab, Cb, Ep, argilominerais	Ser-Ms, Fl, argilominerais	Ser-Ms, Chl, Ab, Ep, Fl, Cb, argilominerais	Ser-Ms, Fl		
Mineralização ocorrência	Ausente	Cassiterita e sulfetos disseminados	Ausente	Sulfetos disseminados		
Tipos de Qz	Qz1>Qz2>Qz3	Qz4>Qz5>Qz3	Qz1>Qz2>Qz3	Qz5>Q4>Qz3		

GRANITOS

SMGP: sieno a monzogranito porfirítico. SGMv: sienogranito com muscovite. AAFG: aplito alkali-feldspato granito. BSGE: Biotite sienogranito equigranular. SGH: Sienogranito heterogranular. MSG: microsienogranito Zrn: zircão, Rt: rutilo, Aln: allanita, Sp: esfalerita, Cst: cassiterita, Tpz: topázio, Mol: molibdenita, Wlf: wolframita, Mnz: monazita, Ap: apatita, Ilm: ilmenita, Xtm: xenotímio, Py; pirita, Sch: Scheelita, Gn: galena, Thr: thorita, Clb: Columbita; Tlt: Tantalita; Mag: magnetita, Ccp: calcopirita, Flc: Fluocerita; Ycb: Itriocolumbita. Ser: sericita, Mus: muscovita, Fl: fluorita, Cb: carbonato, Ab: albita, Ep: epidoto, Abreviações de acordo com Whitney & Evans (2010). Com base em Teixeira 1999, Teixeira *et al.* 2005, Lamarão *et al.* 2012, Barros Neto *et al.* 2020, este estudo).

#### 2.4 METODOLOGIA

#### 2.4.1 Análises de MEV-CL

Imagens de MEV-CL foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura LEO-ZEISS 1430 com sistema de Mono-CL 3 da Gatan, no Laboratório de Microanálises do Instituto de Geociências (IG) da Universidade Federal do Pará (UFPA), sob as seguintes condições: corrente do feixe de elétrons de 90 µa, tensão de aceleração constante de 10 kV e distância de trabalho de 13 mm. Foram utilizadas 20 lâminas e seções polidas provenientes de amostras representativas de rochas graníticas, *greisens* e veios dos Granitos Mocambo e Velho Guilherme, todas previamente revestidas com ouro por 30 segundos.

#### 2.4.2 Análises de LA-ICP-MS

Os conteúdos de elementos traço em amostras de quartzo foram identificados no Laboratório de Química e ICP do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo (USP),

com o uso de LA-ICP-MS, consistindo de ICP-MS *Thermo Scientific* iCAP Q, conectado ao sistema de ablação CETAC LSX-213 G2+.

Cada amostra foi analisada pontualmente por ablação num tempo de 75 segundos por um feixe de laser de 25 ou 50 µm de diâmetro, com fluência de 5,96 J/cm<sup>2</sup> e taxa de repetição de 15 Hz. Os elementos monitorados foram os seguintes: Li, Be, B, Na, Al, Si, P, K, Ca Ti, Mn, Fe, Zn, Ge, Rb, Sr, Zr, Nb, Sn, Sb, Ba, Ta 182, 208Pb e 238U. Os conteúdos elementares foram calibrados utilizando padrões de vidro artificial SRM NIST 612 e BHVO-2G (USGS) para controle de qualidade. Os dados brutos do ICP-MS foram tratados utilizando o software Glitter (GEMOC) e posteriormente Excel e GCDKit. Os dados apresentados no Gliter foram cuidadosamente analisados com o intuito de descartar possíveis anomalias nos dados que indicassem possíveis inclusões ou contaminações. A Tabela 2 mostra as especificações técnicas mais detalhadas do LA-ICP-MS.

Laser Ablation	ICP-MS
CETAC LSX-213 G2+	Thermo Scientific iCAP Q
Laser beam: 50 µm	Plasma power: 1550 W
Repetition rate: 15 Hz	Auxiliary flow: 0,8 L/min
Laser power: 65%	Nebulizer flow: 0,75 L/min
Energy Fluency: 5,96 J/cm <sup>2</sup>	Cool flow: 14 L/min
Total time: 75 s	Extraction lens: -118,2 V
(25 s on background, 50 s on signal)	

Tabela 2- Especificações técnicas dos equipamentos de LA-ICP-MS.

#### 2.5 RESULTADOS

#### 2.5.1 Tipos de quartzo identificados em catodoluminescência

Imagens de MEV-CL identificaram diferentes gerações de quartzo (magmático e hidrotermal) e mineralizações de cassiterita, wolframita e sulfetos com base nas feições texturais e na intensidade de luminescência apresentada. Assim como nos estudos desenvolvidos por Lamarão *et al.* (2013) e Barros Neto *et al.* (2020), são sugeridas cinco gerações de quartzo nos dois maciços estudados:

(1) Qz1, magmático e precoce; ocorre em todas as fácies, sendo menos frequente nas rochas greisenizadas mineralizadas. Forma fenocristais anédricos a subédricos luminescentes, fraturados em diferentes intensidades, bem como cristais médios a finos. Núcleos luminescentes reabsorvidos (truncados) e com zoneamentos claro-escuro são comuns (Figuras 5A-E; Figuras 6A-E).

(2) Qz2, de origem hidrotermal e com baixa luminescência (cinza escuro), está presente em todas as fácies. Forma manchas irregulares descontínuas ou mantos em torno do Qz1, sugerindo intensa substituição (Figuras 5C-E; Figuras 6B-E).

(3) Qz3, cristais de quartzo isento de luminescência e de cor preta ocorrem em todas as fácies preenchendo fraturas que cortam os Qz1 e Qz2 (Figuras 5C-F; Figuras 6B-E);

(4) Qz4, hidrotermal, representado por cristais euédricos a subédricos, finos a grossos, pouco fraturados. Mostra zoneamentos bem definidos com padrão reto ou hexagonal, por vezes, formando zonas muito delgadas (2-20  $\mu$ m, cf. Müller *et al.* 2000), acompanhadas de zoneamentos irregulares (Figuras 5F-J; Figuras 6F-L). No GM está presente nas rochas greisenizadas mineralizadas em cassiterita, enquanto no GVG ocorre em veios hidrotermais associados a sulfetos e fluorita.

(5) Qz5, secciona cristais de Qz4 ou consomem totalmente cristais de quartzos remanescentes, formando cristais anédricos, de granulação média a grossa, pouco fraturados e não luminescentes, refletindo a ausência ou o baixo conteúdo de ativadores de CL como o Ti (Baline 2007, Rusk *et al.* 2008, Frelinger *et al.* 2015). Geralmente está associado à wolframita ou wolframita + cassiterita em veios de quartzo do GM ou a sulfetos e fluorita no GVG (Figuras 5J-L; Figuras 6E, G, L, M). Como os sulfetos não apresentam nenhuma luminescência em imagens de CL, dificultam sua visualização devido a falta de contraste com o Qz5.



Figura 5 - Imagens MEV-CL mostrando a evolução morfológica e textural do quartzo no Granito Mocambo. (A-C) SMGP: (A) Qz1 luminescente e pouco fraturado; (B) Qz1 com núcleo luminescente e bordas com fraco zoneamento; (C) Qz1 euédrico e luminescente, pouco fraturado, com sobrecrescimento de Qz2 cinza-escuro. (D) AAFG: Núcleo de Qz1 luminescente reabsorvido (truncado), com sobrecrescimento de Qz2 cinza-escuro; ao lado, Qz3 preenche fraturas no Qz1. (E) Rocha greisenizada: Qz1 luminescente e intensamente fraturado, com sobrecrescimento de Qz2 cinza-escuro; ambos seccionados pelo Qz3. (F-J) Rocha greisenizada: (F) Qz4 hidrotermal euédrico, com zonas claro-escuros bem definidas, associado à mineralização de cassiterita (não visível). (G) Imagem de ERE e (H, I) de CL mostrando cristais de cassiterita fortemente zonadas associadas ao Qz4 em greisen. (J) Gr: Qz5 pouco luminescente seccionando e consumindo o Qz4. (L) Veio de quartzo: Cristais homogêneos e não-luminescentes de Qz5, associados à wolframita (Wlf) ou wolframita + cassiterita. Setas: intensidade de alteração crescente na rocha.



Figura 6 - Imagens MEV-CL mostrando a evolução morfológica e textural do quartzo no Granito Velho Guilherme. (A-C) SGH: Qz1 luminescente, apresentando alterações incipientes para Qz2 e fraturas preenchidas por Qz3. (D) BSGE: Restos preservados de Qz1 em meio a denso padrão de fraturas preenchidas por Qz3; manchas irregulares de Qz2 se tornam mais desenvolvidas. (E) Contato entre SGE e veio hidrotermal apresentando estágios iniciais de formação de Qz4 e Qz5; cristal de fluorita (Fl) aparece no veio. (F) Veio: Cristais desenvolvidos de Qz4; (G-L) Veio: Cristais euédricos de Qz4 com zonas claro-escuras bem definidas. (L) Restos de Qz4 consumidos e recristalizados para Qz5 não-luminescente. (M) Veio: Qz5 não - luminescente, homogêneo e pouco fraturado, resultante da alteração do Qz4. Setas: intensidade de alteração crescente na rocha.

#### 2.5.2 Elementos traço no quartzo

Foram realizadas 142 análises de quartzo em quatro amostras do GM e quatro amostras do GVG. Os elementos traço mais comuns nos quartzos analisados são Al, Ti, K, Na, P, Li, Fe e Sn. No entanto, as concentrações desses elementos podem estar fortemente relacionadas à microinclusões presentes nos cristais de quartzo. Desse modo, 10 análises (7% do total) apresentaram concentrações anômalas para um conjunto de elementos e foram interpretadas como possíveis microinclusões, sendo desconsideradas. Os conteúdos de Ge, Nb, Zr, Y, Rb,

Th, W, Ba, Be, Sb, Ta, U, Pb estão frequentemente abaixo dos limites de detecção do equipamento. Os elementos analisados são apresentados na Tabela 3 na forma de médias e valores máximos para cada tipo de rocha e os respectivos tipos de quartzo que caracterizam cada uma delas.

No GM, os elementos traço presentes nos Qz1 e Qz2 da fácies magmática do SMGP são representados principalmente pelo Na, Al, Ti, P, Fe, K, e Sr, além de conteúdos menos expressivos ou abaixo do limite de detecção de Ge, Li, Rb. Sr, Sn, W, Zn, Zr, Mn, Sb, Ba, Ta, U e Pb. No entanto, certas análises podem apresentar um único conteúdo mais elevado, como é o caso do Mn no Qz1. Na, Al, Ti e P se destacam com médias próximas de 803, 175, 75 e 40 ppm, respectivamente, e concentrações máximas de 2948, 322, 118 e 63 ppm, neste mesmo sentido (Tabela 3). Quando comparados com as concentrações presentes nos veios e *greisens* (Figura 7A), apenas Ti, P e Sr apresentam conteúdos mais elevados, típicos de quartzo magmático a tardi-magmático. Qz1 e Qz2 apresentam os mesmos elementos traço, porém o Qz2 comumente é menos frequente e levemente mais empobrecido em todos os elementos traço em relação ao Qz1 (Figuras 8 A-C).

Os veios de quartzo do GM são centimétricos a micrométricos e intersectam tanto as rochas como outros cristais de quartzo. Apesar de apresentarem outros tipos de quartzo, esses veios são caracterizados pela presença marcante de quartzo não luminescente (Qz3 ou Qz5), geralmente mais empobrecido em todos os elementos analisados, com exceção do tungstênio. (Tabela 3; Figuras 7A, 8D, 9A). Além do W, destaca-se a presença de Na, Al, K, Fe, P, Li, e Mn com valores máximos que podem alcançar 1852, 793, 45, 45, 35, 27, e 4 ppm, respectivamente.

Os quartzos das rochas greisenizadas do GM, portadoras principalmente do Qz4 hidrotermal e concentrados de cassiterita, são mais enriquecidos na maioria dos elementos analisados, quando comparados com os quartzos dos SMGP (Tabela 3; Figuras 7A e 9B-D). Apresentam um enriquecimento distinto de Na, Al, Fe, K, Sn, Rb, B, Li, Zn e Ge, com médias de 980, 515, 85, 79, 84, 34, 22, 17 8 e 3 ppm, respectivamente. Al, K, Sn e Li são os elementos característicos que distinguem o Qz4 das rochas greisenizadas, com concentrações máximas de 1841, 1230, 515 e 72 ppm, respectivamente. O Ge é variável, com conteúdos que podem chegar a 34% nesse tipo de rocha. O Be está geralmente abaixo do limite de detecção, porém uma análise apresentou teor de 321 ppm. Sb, Ba e Ta, apesar de ocorrerem em baixas concentrações, também são mais enriquecidos nos quartzos das rochas greisenizadas do que nos veios e nos quartzos dos SMGP.



Figura 7- Gráfico mostrando os valores médios dos elementos analisados para cada tipo de rocha associado ao seu principal tipo de quartzo. A) Geoquímica geral para os tipos de quartzo das rochas do Granito Mocambo. B) Geoquímica geral para os tipos de quartzo das rochas do Granito Velho Guilherme. C) Comparação entre teores de quartzo não luminescentes (Qz3 e Qz5) dos veios de cada plúton. D) Comparação entre os teores de Qz4 hidrotermal de cada plúton. SMGP = Sienogranito a monzogranito porfirítico. SGH= Sienogranito heterogranular. GM= Granito Mocambo. GVG= Granito Velho Guilherme.



Figura 8- Imagens de catodoluminescência mostrando as análises químicas pontuais de LA-ICP-MS nos tipos de quartzo do Granito Mocambo (GM). A, B) Análises pontuais em Qz1 apresentando uma grande diversidade de elementos traço, com altas concentrações de Al, Ti e P. C) Análises pontuais em Qz2 apresentando um leve empobrecimento de elementos traço. D) Qz5 não luminescente com conteúdo relevante de Al, Fe e W.



Figura 9- Imagens de catodoluminescência mostrando as análises químicas pontuais de LA-ICP-MS nos tipos de quartzo do Granito Mocambo (GM). (A) Qz5 não luminescente apresentando uma variedade de elementos traço, com destaque pala Al, P, Fe e W. (B, C, D) Análises pontuais em Qz4 zonados associados com a mineralização de cassiterita apresentando um enriquecimento e uma grande diversidade de elementos traço.

Embora mostrem texturas semelhantes, os quartzos presentes nas rochas do GVG apresentam características químicas diferentes em comparação com os quartzos do GM. Qz1 e Qz2 da fácies magmática (SGH) do GVG possem Al, Fe, P e Ti com valores médios de 154, 83, 33, e 31 ppm, respectivamente (Tabela 3; Figura 7B). Os veios de quartzo que cortam o SGH, contêm quartzo não luminescente (Qz3 ou Qz5) e porções reliquiares de quartzo luminescentes; apresentam composições empobrecidas e uma redução significativa de vários elementos. São caracterizados apenas pela presença de Na, Al, K, e Fe nas zonas não luminescentes, com teores médios de 464, 97, 63 e 28 ppm, respectivamente (Tabela 3; Figura 7B). Nas zonas reliquiares luminescentes, além desses elementos citados, o Li aparece como principal elemento diferenciador e ativador da catodoluminescência (Figura 10 e 11A, B). Quando comparados aos quartzos não luminescentes do GM, há nítida diferença composicional (Figura 7C), não apresentando teores para a maioria dos elementos analisados.

Os veios de quartzo compostos preferencialmente por Qz4 (associados com mineralização de sulfetos) são caracterizados quimicamente por serem relativamente mais enriquecidos em elementos traço quando comparados aos quartzos não luminescentes e quartzos magmáticos desse plúton (Figura 7B). São quimicamente mais enriquecidos em Al, P, K, Fe, Li, Zn, Sn e Mn, com teores médios de 278, 94, 70, 58, 24, 8, 5 e 4 ppm, respectivamente (Tabela 3). Além desses, os elementos Ta, Sr, Ba, Pb e U também foram detectados.

Os Qz4 de cada granito mostram diferenças quanto à presença e conteúdo de elementos traço. No Granito Mocambo (mineralizado com Sn) o Qz4 apresenta uma assinatura geoquímica mais completa, é mais enriquecido em Ti, Ge, Sn, W e mais empobrecido em P (Figuras 7D, 9B-D). Outro ponto característico é a correlação positiva da catodoluminescência com as concentrações de Li em cristais de Qz4 do GVG (Figura 11C-D), ou seja, em áreas luminescentes dos cristais de Qz4 há maiores concentrações de Li, enquanto nas zonas escuras os conteúdos de Li estão abaixo do limite de detecção, porém apresentam concentrações de Al e, por vezes, Fe e Mn, e mais raramente Sn.

							(continua)
			Grai	nito Mocambo			
Elemen.	LD	SMGP (Qz1/Qz2)	Valor máx.	Veios(Qz3 /Qz5)	Valor máx.	Greisens (Qz4)	Valor Máx.
Li	1,98	2,88	4,39	3,40	27,13	17,58	72,43
Be	0,56	< LD	-	< LD	-	< LD	321,00
В	18,99	< LD	-	< LD	-	22,11	175,81
Na	20,28	802,90	2948,62	232,01	1852,50	979,80	8841,20
Al	3,85	175,54	321,75	120,33	793,36	515,72	1841,35
Р	30,30	40,11	63,60	23,22	35,36	24,34	101,04
K	9,03	18,69	130,86	24,53	45,00	79,00	1230,21
Ti	29,65	75,15	118,25	< LOD	-	30,00	172,55
Mn	1,07	< LD	47,06	2,08	4,72	2,88	7,98
Fe	5,28	51,61	343,13	18,75	45,49	85,17	455,64
Zn	1,32	< LD	-	1,75	2,51	8,00	70,38
Ge	2,65	< LD	4,49	< LOD	3,13	3,30	53,44
Sn	1,17	< LD	-	3,60	7,36	84,70	514,85
W	0,63	< LD	-	41,05	277,05	19,29	250,18
V	0,60	< LD	0,84	< LOD	-	< LOD	121,02
Rb	0,57	0,93	2,02	1,10	2,03	34,02	756,49
Sr	0,22	2,66	8,00	1,98	8,52	0,90	4,76
Y	0,32	< LD	-	< LOD	-	0,35	1,00
Zr	0,23	0,70	1,51	3,04	10,54	0,95	3,83
Nb	0,16	< LD	-	< LOD	-	0,74	4,28
Sb	0,42	< LD	-	< LOD	0,79	5,82	58,48
Ba	0,34	0,43	0,93	0,49	1,06	2,56	17,39
Та	0,17	< LD	2,21	0,95	1,01	3,87	1,58
Pb208	0,28	< LD	0,34	1,10	1,10	0,80	2,99
U238	0,03	< LD	-	0,05	0,18	0,60	0,60

Tabela 3- Limites de detecção (LD), médias e valores máximos para cada elemento nos tipos de quartzo dos granitos Mocambo e Velho Guilherme (dados em ppm)

						(co	ontinuação)
		SGH	Granito Valor	Velho Guilherm Veios	e Valor	Veios	Valor
Elemen.	LD	(Qz1/Qz2)	max.	(Qz3/Qz5)	max.	(Qz4)	max.
Li	3,14	< LD	3,76	< LD	-	24,17	117,21
Be	0,56	< LD	-	< LD	-	< LD	0,94
В	18,99	< LD	-	< LD	-	< LD	70,4
Na	20,28	< LD	-	463,8	1636,79	293,49	883,48
Al	3,85	154	348,54	97	146,56	278,8	1928
Р	30,3	33,75	37,59	< LD	-	94,79	209,37
K	9,03	< LD	-	63,76	95,32	70,09	172,62
Ti	29,65	31,47	35,5	< LD	-	< LD	101,28
Mn	1,07	< LD	-	< LD	-	4,3	7,31
Fe	5,28	83,47	6,02	23,18	-	58,13	455,15
Zn	1,32	< LD	-	< LD	-	8,71	37,1
Ge	2,65	< LD	2,88	< LD	-	< LD	8,47
Sn	1,17	< LD	-	< LD	-	4,84	11,47
W	0,63	< LD	-	< LD	-	< LD	4,93
$\mathbf{V}$	0,6	< LD	-	< LD	-	< LD	0,87
Rb	0,57	< LD	-	< LD	-	< LD	2,98
Sr	0,22	< LD	-	< LD	-	3,21	7,7
Y	0,32	< LD	-	< LD	-	< LD	
Zr	0,23	< LD	-	< LD	-	< LD	1,64
Nb	0,16	< LD	-	< LD	-	< LD	0,58
Sb	0,42	< LD	-	< LD	-	< LD	1,59
Ba	0,34	< LD	-	< LD	-	1,57	5,34
Та	0,17	< LD	0,39	< LD	2,15	7,49	63,29
Pb208	0,28	< LD	-	< LD	-	0,99	2,12
U238	0,03	< LD	-	0,06	0,11	0,19	1,33



Figura 10- Imagens de catodoluminescência e análises de LA-ICP-MS nos tipos de quartzo do GVG. Contato entre veio e o sienogranito heterogranular (SGH). Na parte inferior, cristais de Qz2 e resquícios de Qz1 com teores de Ti. Zona superior (Veio), predomínio de quartzo não luminescente e a presença de Li em zonas mais luminescentes.



Figura 11- Imagens de catodoluminescência e análises de LA-ICP-MS nos tipos de quartzo do Granito Velho Guilherme (GVG). A, B) Texturas de quartzo em "teia de aranha" (ver item 2.6) representadas por quartzo não luminescente (Qz3) e quartzo luminescentes reliquiares. C, D) Qz4 zonado enriquecido em Al e teores pontuais de Fe, P, Sn entre outros. Notar o empobrecimento e a pouca variabilidade de elementos traço, bem como a presença de Li como elemento ativador da catodoluminescência.

Os diagramas da Figura 12 mostram a relação de alguns elementos químicos marcadores tanto dos quartzos das fácies magmáticas, quanto de veios e rochas hidrotermalizadas dos granitos estudados. O gráfico Al –Ti- K+Li (Figura 12 A) mostra que os maiores conteúdos de Ti estão nos Qz1 e Qz2 das fácies magmáticas (SMGP e SMGH; Figura 12B), enquanto as maiores concentrações de Al, Li e/ou K estão associadas aos veios hidrotermalizados e *greisens*, onde dominam Qz4, Qz3 e Qz5. A Figura 13 mostra essa distinta separação por meio de clássicos diagramas binários.



Figura 12- Diagrama ternário Al x Ti x Li+K, representando os tipos de rochas (A) e de quartzo (B).



Figura 13- Cristais de quartzo analisados mostrando as variações entre os tipos de rochas (A1, B1, C1) e de quartzos (A2, B2, C2) em relação aos elementos Ti, Al, K e Li.

### 2.6 DISCUSSÃO

#### 2.6.1 Variação morfológica-textural e mineralizações associadas.

Muitos depósitos hidrotermais de minerais metálicos (p.ex. Sn, W, Mo, Cu, Au, Zn, Nb-Ta) estão geneticamente associados às rochas evoluídas e alteradas de intrusões graníticas. Sabe-se também, que a transição entre os estágios magmático-hidrotermal desses corpos é de grande importância para a formação desses depósitos (Candela 1997, Larsen *et al.* 2009, Breiter *et al.* 2017, Monnier *et al.* 2018). Informações sobre essa transição estão preservadas nas diferentes morfologias e texturas dos cristais de quartzo magmáticos e hidrotermais. Portanto, imagens de Cl em cristais de quartzo podem ser utilizadas para delinear a história de cristalização e a intensidade dos processos hidrotermais que atuaram nos corpos graníticos, elucidar episódios sequenciais de formação e transformação do quartzo, definir sequências paragenéticas de rochas e veios hidrotermais e das mineralizações a eles associadas (cf. D'Lemos *et al.* 1997, Rusk & Reed 2002, Müller *et al.* 2000, 2005, Vasyukova *et al.* 2013, Lamarão *et al.* 2013, 2014, Frelinger *et al.* 2015, Sotero *et al.* 2015).

Segundo Teixeira *et al.* (2002a, 2005), a cristalização fracionada foi o principal processo petrogenético responsável pela evolução dos granitos da Suíte Intrusiva Velho Guilherme. As rochas mais evoluídas e hospedeiras de mineralizações de Sn mostram fracionamento magmático intenso (SiO<sub>2</sub>>75%) e interação com fluidos aquosos salinos pós-magmáticos ricos em voláteis, principalmente F (Teixeira *et al.* 2002b). Esses fluidos foram responsáveis pela extração de Sn<sup>2+</sup>, a partir das fases minerais primárias como a biotita, incorporando-o às soluções residuais onde foi oxidado, passando para a forma Sn<sup>4+</sup> e precipitando como cassiterita. A transição magmática-hidrotermal ocorrida nos granitos desta suíte está muito bem preservada nas variações morfológico-texturais identificadas em imagens de CL nos diferentes tipos de quartzo.

Nas rochas menos evoluídas e pouco afetadas pelos processos hidrotermais (Figuras 5A-D; 6A-C), o Qz1 luminescente e bem preservado, mostra zonas de crescimento (*step zoning*, cf. Müller *et al.* 2002) com espessuras variáveis, núcleos luminescentes manteados por Qz2 cinzaescuro (cf. Larsen *et al.* 2009), localmente reabsorvidos (cf. D'Lemos *et al.* 1997, Müller *et al.* 2000, 2002) e poucas fraturas. Ao entrar em contato com fluidos hidrotermais, o Qz1 sofre processos de difusão e recristalização, resultando em bordas ou manchas irregulares cinzaescuras e dando origem ao Qz2 hidrotermal (Figuras 5C-E; 6B-E).

Nas rochas mais evoluídas e onde a atividade hidrotermal foi mais intensa, há um aumento na formação de Qz2 e restos de Qz1 luminescentes aparecem preservados (Figuras 5E; 6D-E); as fraturas aumentam de intensidade e passam a formar uma densa rede do tipo "teia

de aranha" (cf. Rusk & Reed 2002) que secciona Qz1 e Qz2; as zonas de fraturas, mais vulneráveis à percolação dos fluidos, são preenchidas pelo Qz3 de coloração escura e posterior aos anteriores. Processos de alteração, dissolução e recristalização são comuns em cristais de quartzo durante atividades hidrotermais e descritos em estudos anteriores (Larsen *et al.* 2009; Rusk & Reed 2002, Müller *et al.* 2005, Larsen *et al.* 2009, Lamarão *et al.* 2013, 2014, Frelinger *et al.* 2015, Sotero *et al.* 2015, Breiter *et al.* 2017, Barros Neto *et al.* 2020).

Com o avançar da atividade hidrotermal, a atuação desses processos (alteração, dissolução e recristalização) dá origem ao Qz4 (Figuras 5F-J; 6F-J), euédrico a subédrico, pouco fraturados e com zoneamentos oscilatórios mais finos e bem definidos, um quartzo tipicamente hidrotermal (cf. Müller *et al.* 2000, Rusk & Reed 2002, Rusk *et al.* 2008, Lamarão *et al.* 2013, 2014, Sotero *et al.* 2015, Breiter *et al.* 2017, Barros Neto *et al.* 2020). No Granitos Mocambo, o Qz4 é dominante nas rochas greisenizadas com cassiterita; no Granito Velho Guilherme ocorre em veios hidrotermais contendo sulfetos, fluorita e mais raramente cassiterita (Tabela 1).

O Qz5 representa o último evento hidrotermal registrado nos quartzos desses granitos; sua origem seria decorrente da percolação contínua de fluidos que, a princípio, ocorrem como Qz3 interagindo com o Qz1 e Qz2 e que, posteriormente, intersecta e consome o Qz4. Ocorre como manchas escuras sobre o Qz4 e cristais anédricos homogêneos, não luminescentes e pouco fraturados (Figuras 5J-L; 6L-M). São frequentes em veios de quartzo mineralizados com wolframita ou wolframita + cassiterita no granito Mocambo ou em sulfetos no Granito Velho Guilherme (Tabela 1).

Zoneamentos composicionais mais desenvolvidos (50-1000 µm) e com mudanças significativas na luminescência seriam resultantes de alterações físico-químicas externas como pressão, temperatura e composição do magma (Botinga *et al.* 1966, Allègre *et al.* 1981). Por outro lado, zoneamentos oscilatórios mais finos (2-20 µm) são explicados por mecanismos de difusão que ocorrem na borda do cristal de quartzo em contato com o líquido magmático ou hidrotermal (Müller *et al.* 2000). Zoneamentos composicionais e outras texturas específicas podem também demarcar episódios de mineralização (cf. Rusk & Reed 2002, Rusk *et al.* 2006, 2008, Lamarão *et al.* 2013, Sotero *et al.* 2015). Nas rochas estudadas, o Qz4 presente no GM com zoneamentos composicionais bem definidos, e o quartzo não luminescente com feições homogêneas (no caso, Qz5), são os marcadores das mineralizações de cassiterita e wolframita, respectivamente. Por outro lado, no GVG o Qz4 e o quartzo não luminescente (Qz3 e Qz5) estão associados principalmente a veios hidrotermais contendo principalmente mineralizações de sulfetos e fluorita.

# 2.6.2 Diversidade química do quartzo nos granitos Mocambo e Velho Guilherme, relação com a catodoluminescência e a mineralização de Sn.

Atualmente a combinação de imagens de catodoluminescência e análises por LA-ICP-MS são amplamente utilizadas no estudo morfológico e composicional de quartzo. Os elementos identificados nos quartzos dos granitos estudados são representados dominantemente por Ti, Al, P, Na, K, Li, Na, Fe, podendo conter variações de Ge, Mn, Be, B, Sn e W. Suas concentrações são controladas por diversas variáveis como, por exemplo, a disponibilidade do elemento no fundido magmático e as condições físico-químicas do sistema como pressão e temperatura (Huang & Audétat 2012, Müller *et al.* 2018, Larsen *et al.* 2004, 2009). Para Larsen *et al.* (2009); esses elementos podem ser incorporados na estrutura atômica do quartzo substituindo diretamente o Si<sup>+4</sup> por outros íons tetravalentes (Ti<sup>+4</sup>), ou substituindo por compensação de cargas trivalentes (Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+,</sup> W<sup>3+</sup>, B<sup>3+</sup>), bivalentes (Ca<sup>2+,</sup> Ni<sup>2+</sup>, Cr<sup>2+</sup> ou Be<sup>2+</sup>) e monovalentes (Li<sup>+1</sup>, K<sup>+1</sup>). O Fósforo e os íons pentavalentes são integrados como substituições acopladas com Al<sup>3+</sup> ou outro íon trivalente em duas estruturas vizinhas de tetraedro de silício.

As diferentes texturas identificadas estão ligadas às variações na luminescência dos cristais de quartzo, e essas, diretamente relacionadas com as concentrações de Ti, Al, Li, K entre outros elementos considerados ativadores de CL nesse mineral. Barros Neto *et al.* (2020) mostraram que os quartzos magmáticos (Qz1) do Granito Mocambo são mais enriquecidos em Ti, enquanto os hidrotermais (Qz4 e Qz5) são empobrecidos em Ti, com elevados teores de Al no Qz4. A intensidade de CL é, portanto, proporcional à temperatura de formação do quartzo, ou seja, cristais de quartzo formados a temperaturas mais elevadas são mais enriquecidos em Ti e mostram maior intensidade de CL (Rusk *et al.* 2006, 2008, Breiter & Müller 2009, Larsen *et al.* 2009).

Nos cristais de quartzo dos dois granitos estudados, nota-se padrões de texturas em catodoluminescência comum a todos, os quais podem ser correlacionados quimicamente. Cristais de quartzo com luminescência mais forte (Qz1), geralmente associados às fácies magmáticas, apresentam concentrações de Ti mais elevadas em ambos os corpos, conforme estudos anteriores mencionados. No Qz4, principalmente no Granito Mocambo mineralizado com Sn, o Ti ocorre localmente nas zonas claras, porém em concentrações menores, indicando se tratar de resquícios de quartzos magmáticos (Qz1), fato este relatado por Breiter *et al.* (2017). No entanto, nesses mesmos cristais de quartzo hidrotermal (Figura 9B-D) há um enriquecimento em vários outros elementos traço que não estão presentes nos quartzos magmáticos, indicando possíveis perturbações durante o crescimento em temperaturas mais baixas (Müller *et al.* 2000, Wiebe *et al.* 2007).

Embora, até o momento, a literatura mundial ainda não tenha estabelecido uma relação padrão entre as características texturais e químicas de quartzo com as mineralizações de depósitos estaníferos, o enriquecimento de elementos traço nos quartzos hidrotermais do GM pode ser utilizado como um indicador da mineralização para este plúton. O Qz4 do GVG possui uma menor variabilidade de elementos traço comparados com os quartzos hidrotermais do GM, sugerindo que os fluidos magmáticos e hidrotermais que deram origem aos cristais de quartzo do GVG eram mais empobrecidos em elementos traço. Para Larsen et al (2009), as alterações de fluidos hidrotermais e/ou processos de dissolução e precipitação podem ter um efeito purificador, diminuindo o conteúdo de elementos traco e, consequentemente, a catodoluminescência. Esta afirmação pode não explicar de forma satisfatória as zonas luminescentes do Qz4 do GVG, porém explicaria o empobrecimento de vários elementos nos Qz3 e Qz5 não luminescentes. A luminescência do Qz4 do GVG apresenta uma correlação positiva com o lítio. Nesses cristais as zonas mais escuras, que podem ser interpretadas como resquícios do Qz3, apresentam concentrações de Li abaixo do limite de detecção, ao contrário das zonas luminescentes que apresentam concentrações que podem alcançar mais de 100 ppm. Estudos anteriores relataram que Ge, ou cátions monovalentes como Li, Na e K estão relacionados às variações na intensidade de CL no guartzo (Gotze et al. 2004, Demars et al. 1996, Landtwing & Pettke, 2005, Rusk et al. 2006). Como os quartzos hidrotermais do GVG são muito empobrecidos em Ge, é provável que Li e K, em menor quantidade, sejam os responsáveis ou um dos responsáveis pela variabilidade da CL.

A relação entre às concentrações de alumínio e a intensidade da catodoluminescência já foi discutida ao longo dos últimos dez anos. Foram identificados depósitos minerais em que o Al presente nos cristais de quartzo de baixa temperatura (menos de 350°C) apresentavam uma correlação positiva com a catodoluminescência (Rusk 2012) e depósitos em que o Al apresentava uma correlação negativa com a CL (Rusk *et al* 2008, Lan *et al*. 2021). Os Qz4 hidrotermais presentes nos granitos estudados apresentam uma ligeira correlação positiva entre as concentrações de Al e a intensidade de CL, além de serem pobres em Ti, indicando formação a baixas temperaturas.

A capacidade do quartzo de incorporar grandes quantidades de Al em sua estrutura cristalina ainda é alvo de discussão, principalmente quanto à aluminossaturação do magma. Contudo, o que se sabe até então é que as concentrações de Al no quartzo estão relacionadas principalmente ao alto teor de água e Li como elemento de equilíbrio de carga (Si<sup>4+</sup>  $\leftrightarrow$  Al<sup>3+</sup> +

Li+) no fundido magmático e das condições de ph que interferem na solubilidade do Al em fluidos hidrotermais (Rusk *et al.* 2008).

#### 2.6.3 Comparação química de quartzo de granitos de outros ambientes geológicos.

A evolução química dos quartzos do GM e GVG é comparada com quartzos de pegmatitos e plútons de granitoides de diferentes ambientes geológicos (Figura 14). Para isso foram utilizados os dados representados nas figuras documentadas por Breiter *et al.* (2022).

A química do quartzo dos granitos, veios e *greisens* da SIVG podem ser comparáveis a dos Granitos estaníferos da Suíte Madeira, Cráton Amazônico (Breiter *et al.* 2022), e granitos Tipo-A e Tipo – S euroasiáticos (Breiter *et al.* 2020). As concentrações de Ti, Al e Li ocupam uma faixa em torno de 30 a 172 ppm; 4 a 1928 ppm e 2 a 117 ppm, respectivamente. Os quartzos das fácies SMGP (GM) e SGH (GVG) podem ser correlacionáveis com os quartzos das rochas menos evoluídas da Suíte Madeira (com exceção do Granito Europa). Os quartzos relacionados principalmente aos veios e rochas greisenizadas mineralizadas, apresentam empobrecimento de Ti e um ligeiro enriquecimento de Al e Li quando comparados com o das rochas da Suíte Madeira. Contudo, os valores mais elevados de Al e Li dos granitos deste estudo podem ser correlacionáveis com os maiores valores encontrados no Albita Granito Madeira e no Granito hypersolvus (ambos mineralizados), bem como com grande parte dos valores encontrados nos quartzos dos granitos tipo A e S com metais raros da Europa e Ásia oriental. Por outro lado, as concentrações de Al divergem das concentrações do Granito Europa. Segundo Breiter *et al* (2022), as baixas concentrações de Al no pluton Europa seria decorrente de seu caráter extremamente peralcalino.



Figura 14- Comparação dos teores de Ti, Al e Li em quartzos dos plútons estudados (A2 e B2) com granitos da Suíte Madeira e de outros granitos tipo A e S (A1 e B1; Breiter *et al.* 2022).

#### 2.6.4 Relação do teor de alumínio no quartzo x aluminosaturação do magma.

A relação entre o índice de saturação de alumínio (ASI) no fundido magmático e os teores de Al no quartzo ainda é debatida. Jacamon e Larsen (2009) admitem uma correlação positiva entre a aluminossaturação e as concentrações de Al na estrutura do quartzo ao questionar o uso da razão Al/Ti como um indicador da evolução do magma a partir do qual o quartzo cristalizou, e consideraram apenas como confiável a razão Ge/Ti. Posteriormente, Breiter & Müller (2009) contestaram essa informação, documentando concentrações extremamente elevadas de Al em quartzos magmáticos de granitos peralcalinos evoluídos em Erzgebirge (Alemanha). Garate-Olave et al. (2017), apresentaram dados contraditórios ao reportarem altas concentrações de Al em quartzo de pegmatitos do Granito Três Arroyos (Espanha). No entanto, Breiter et al. (2020) fizeram um estudo estatístico comparando os dados de diversos granitos tipo-A e S que indicaram correlações entre o conteúdo de Al e a aluminossaturação do magma parental, reiterando as idéias iniciais de Jacamon & Larsen (2009). Sugeriram, ainda, que teores de Al acima de 450 ppm indicariam afinidades com granitos hospedeiros do tipo S, enquanto teores abaixo de 250 ppm seriam típicos para rochas graníticas do tipo A. Diante disso, os novos dados apresentados neste estudo corroboram com essas interpretações, uma vez que as rochas que compõem o GM e GVG são oriundas de
magmas do tipo-A, peraluminosos, com uma grande contribuição de rochas crustais e supracrustais (Teixeira 1999, Teixeira *et al.* 2005). Além disso, apresentam concentrações de Al relativamente elevadas nos quartzos magmáticos, porém menores que 250 ppm, bem como concentrações superiores a 400 ppm em veios de quartzo e nos quartzos de rochas greisenizadas mineralizadas. Ainda, nos quartzos do GM (único com concentrações frequentes de Ge) as razões Al/Ti x Ge/Ti não mostram uma nítida diferenciação ou tendência evolutiva entre as rochas (Figura 17).



Figura 15- Diagrama mostrando as razões Ge/Ti x Al/Ti em cristais de quartzo das rochas do Granito Mocambo.

## 2.7 CONCLUSÕES

As rochas da SIVG foram afetadas por eventos tardi a pós-magmáticos com interações com fluidos hidrotermais em diferentes intensidades. As análises morfológicas e texturais confirmam que o quartzo é um excelente marcador da evolução magmático-hidrotermal impressa nas rochas desta suíte, onde foi possível identificar e correlacionar em diferentes plútons um padrão evolutivo de alteração para os cristais de quartzo.

De acordo com o estudo realizado foi possível tirar as seguintes conclusões:

- Foi identificada uma geração magmática a tardimagmática (Qz1 e Qz2 respectivamente) e três gerações de quartzo hidrotermais (Qz3, Qz4 e Qz5).
- As imagens de CL indicam que a mineralização de estanho, wolframita e sulfetos ocorre nas rochas mais evoluídas e alteradas hidrotermalmente, como rochas greisenizadas e

veios de quartzo, onde a cassiterita geralmente está associada ao Qz4 e a wolframita + sulfetos ao Qz4 e/ou quartzo não luminescente (Qz3 ou Qz5);

- Os quartzos do Granito Mocambo (mineralizado em cassiterita) são mais enriquecidos em elementos traço quando comparados aos quartzos do Granito Velho Guilherme;
- Por outro lado, o Granito Velho Guilherme que não hospeda mineralização importante de cassiterita, apresenta uma menor variabilidade de elementos traço em todos os tipos de quartzo investigados;
- Ti, Al, P, K e Fe são elementos comuns nos quartzos magmáticos de ambos os plútons. O Qz4 do Granito Mocambo apresenta teores consideráveis e frequentes de Al, K, Li, Na, Fe, Sn, W e Zn, enquanto no Qz4 do Granito Velho Guilherme o W é ausente e o Sn muito raro;
- Al, Li e K são elementos que melhor diferenciam os quartzos hidrotermais dos quartzos magmáticos em ambos os granitos. Além disso, o Li apresenta claramente uma correlação positiva com a catodoluminescência;
- As concentrações de Al nos quartzos dos granitos estudados estão de acordo com os dados publicados na literatura para granitos de ambientes tectônicos semelhantes.

# CAPÍTULO 3 CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS E TEXTURAIS DE CASSITERITAS DE VEIOS E GREISENS DO GRANITO MOCAMBO, PROVÍNCIA ESTANÍFERA DO SUL DO PARÁ, CRÁTON AMAZÔNICO Resumo

O objetivo da pesquisa foi caracterizar por meio de imagens de catodoluminescência e análises de elementos traço por ablação a laser associada a um espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado (LA-ICP-MS), cristais e concentrados de cassiterita de veios de quartzo e greisens presentes no Granito Mocambo, um dos corpos que constitui a Suíte Intrusiva Velho Guilherme, integrante da Província Estanífera do Sul do Pará, Cráton Amazônico. As imagens de catodoluminescência mostram texturas variadas de cristais de cassiterita, como zoneamentos oscilatórios e setoriais, assim como bandamentos caracterizados por faixas mais luminescentes e menos luminescentes. Muitas vezes ocorrem de modo concêntrico em torno de núcleos sem luminescência, ou como zonas truncadas em relação as outras, ou em relação a zonas homogêneas luminescentes. Zonas escuras homogêneas ou com pouca presença de bandamentos são comuns; cristais relíquiares, presentes geralmente em veios de quartzo associado com wolframita, são menos luminescentes e podem mostrar bandamentos mais finos. Texturas com formas vermiculares luminescentes que seccionam todas as outras são comuns. Os principais elementos traço detectados nas cassiteritas do Granito Mocambo são representados por Ti, Fe, Nb, Ta, W, Zr, Al e Hf que substituem o Sn<sup>+4</sup> através de substituições acopladas. A variação na combinação e nas concentrações de Ti, Fe, W, Ta, Nb e Mn são responsáveis pela variação da catodoluminescência na cassiterita. As razões Zr/Hf obtidas nas amostras de cassiterita variam entre 3,2 a 19, com valor médio de 8. As concentrações de Ta, Nb, Mn, Hf, Sc e as razões Sc/Ta, Sc/Hf e Sc/Mn das cassiteritas do Granito Mocambo são similares às de outras mineralizações estaníferas presentes em veios de quartzo e greisens de depósitos de outros ambientes geológicos similares. No entanto, o padrão apresentado pelo diagrama "aranha" normalizado é único e mostra um enriquecimento relativo de Sc, Ti, Nb, Sb, Ta e W e o empobrecimento em V, Mn e Fe.

**Palavras chave:** Província Carajas, química mineral, laser ablation, greisens, mineralização estanífera.

## 3.1 INTRODUÇÃO

A cassiterita  $(SnO_2)$  é o principal mineral de minério de estanho, comumente associada à rochas ígneas ácidas, veios hidrotermais, pegmatitos e corpos de greisens associados a intrusões graníticas (cf. Taylor 1979, Lehmann 1982, Costi et al. 2000), bém como em escarnitos (cf. Lefbvre et al 2019) e em depósitos secundários de placers (cf. Lehmann 2020). Apresenta a capacidade de incorporar uma variedade de elementos-traço em sua rede cristalina, como Nb, Ta, Fe, Al, V, Zr, Ti, entre outros, que podem revelar informações sobre os processos hidrotermais e o ambiente físico-químico durante a formação do minério (cf. Cheng et al. 2019, Zhang et al. 2022). Além desses elementos, a cassiterita apresenta quantidade consideráveis de U, podendo ser um ótimo mineral para datações (cf. Zhang et al. 2011, Zhang et al. 2017, Zhang et al. 2018), geralmente possuindo teores de U detectáveis e baixos teores de Pb comum (Jiang et al. 2004). A alta temperatura de fechamento (~550°C quando o diâmetro do cristal de cassiterita varia cerca de 0,001 - 1 mm) torna esse mineral resistente a possíveis perturbações isotópicas decorrentes de processos hidrotermais posteriores. A maioria das cassiteritas hidrotermais são formadas entre 200 e 400°C (Lu et al. 2003; Shuang et al. 2009, Wang et al. 2013) o que torna possível sua datação em mineralizações originadas nesse intervalo de temperatura.

A cassiterita apresenta em imagens de catodoluminescência, microtexturas de crescimento como zoneamento oscilatório e setorial que estão diretamente relacionados com a presença de elementos traço. As variações nas concentrações de Ti, W, Fe, Nb e Ta resultam na variação de zonas luminescentes e não luminescentes. (cf. Hall & Ribbe 1971, Farmer *et al.* 1991, Wille *et al.* 2018, Guo *et al.* 2018, Hu *et al.* 2020). Apesar desse consenso, estudos que correlacionam as variações de elementos traço com os padrões microestruturais resultantes das imagens de CL ainda são raros.

Embora muitos estudos, como os mencionados acima, se concentrem em elementos traço relacionados à microtexturas e intensidade de Cl, outros abordam um espectro químico mais amplo, fornecendo a "impressão digital" química da cassiterita de diferentes depósitos (Gäbler *et al* 2013, Goldmann 2016, Wang *et al*. 2022) por meio de análises de alta precisão (LA-ICP-MS), por vezes combinadas com métodos geoestatísticos. Além das informações quanto ao ambiente geológico e a origem metalogenética, os resultados dessas análises podem ser catalogados e usados para caracterizar minérios de diferentes localidades, ajudando dessa maneira a coibir a comercialização de minérios de áreas de conflito. Goldmann (2016), demonstrou que a composição mineralógica de concentrados de cassiterita e a distribuição de elementos são controladas por processos específicos de formação de minério e o respectivo

cenário geológico. Os dados de elementos traço podem ser usados para discriminar entre diferentes tipos de depósitos, províncias metalogenéticas e até depósitos de minério individuais. Dados mais recentes publicados por Wang *et al.* (2022), mostraram assinaturas químicas de cassiteritas distintas para cada tipo de ambiente de mineralização estanífera, ou seja, mineralizações presentes em pegmatitos, *greisens*, veios de quartzo e skarns.

Apesar dessas contribuições publicadas na literatura internacional, ainda carece de dados relacionados a microanálises de depósitos estaníferos. No Brasil, Costi *et al.* (2000) e Barros Neto *et al* (2020), caracterizaram quimicamente por meio de microssonda eletrônica amostras de cassiterita da Província Estanífera do Pitinga e da Província Estanífera do Sul do Pará (PESP) respectivamente, ambas no Cráton Amazônico. No entanto não há estudos envolvendo microanálises por meio de LA-ICP-MS em amostras de cassiteritas dos principais depósitos conhecidos do Brasil. Diante disso a presente pesquisa tem por objetivo caracterizar por meio de imagens de catodoluminescência e análises de elementos traço por meio de LA-ICP-MS *in situ*, cristais e concentrados de cassiterita associadas a veios de quartzo e *greisens*, presentes no Granito Mocambo, um dos corpos que constitui a Suíte Intrusiva Velho Guilherme (SIVG), localizada na PESP.

As cassiteritas associadas a intrusão do Granito Mocambo exibem forte pleocroismo, manifestado por zonas setoriais desenvolvidas em escala milimétrica a centimétrica, formando diferentes texturas. Esta característica permite a realização de análises comparativas de concentrações de elementos traço nessas zonas e a consequente correlação com a intensidade da CL. A assinatura geoquímica da cassiterita do Granito Mocambo fornece informações importantes sobre os processos de formação do minério, além de contribuir para um banco de dados, onde poderá ser comparada com as de outros depósitos estaníferos.

## 3.2 ARCABOUÇO GEOLÓGICO

A SIVG, localizada na Província Carajas (Santos *et al* 2000), é intrusiva em rochas arqueanas dos Grupos Tucumã e São Félix, do Granodiorito Rio Maria, da Formação Triunfo e do Complexo Xingu, bem como em rochas paleoproterozóicas da Suíte Parauarí e em vulcânicas do Supergrupo Uatumã (Figura 1). É composta por diversos plútons com formas e dimensões, constituídos dominantemente por sienogranitos e monzogranitos peraluminosos a metaluminosos, com rochas álcali-feldspáticas subordinadas. Mineralizações de cassiterita, wolframita e molibdenita, entre outros metais raros, são comuns em suas rochas mais evoluídas, veios e corpos de greisens associados (Dall'Agnol *et al.* 1993, Teixeira 1999, Teixeira *et al.* 2002, 2005, Pinho *et al.* 2006, Lamarão *et al.* 2012, Melo *et al.* 2021). Os granitos da SIVG

apresentam idades de cristalização entre 1.88 e 1.86 Ga (Avelar *et al.* 1994, Lafon *et al.* 1995, Machado *et al.* 1991, Rodrigues *et al.* 1992, Teixeira *et al.* 1998, Pinho *et al.* 2006, Lamarão *et al.* 2012, Teixeira *et al.* 2018) e assinaturas de granitos tipo A, do subtipo A2 (Pearce *et al.* 1984, Whalen *et al.* 1987, Eby 1992).

O Granito Mocambo (Teixeira 1999, Teixeira et al. 2002, 2005, Barros Neto et al. 2020) é formado por um corpo principal e três satélites menores, intrusivo em rochas metassedimentares e metavulcânicas máficas do Grupo São Félix e em rochas andesíticas da Formação Sobreiro (Figura 1C). É constituído por sienogranitos a monzogranitos peraluminosos de coloração rosada e esbranquicadas, com ocorrência local de álcali-feldspato granitos, divididos em três fácies: 1) sienogranito a monzogranito porfiríticos (SMGP); 2) sienogranito com muscovita (SGMv) e, 3) aplito álcali-feldspato granito (AAFG). Ocorrem, ainda, rochas greisenizadas (siderofilita-clorita-muscovita-quartzo greisen), bem como veios de quartzo contendo wolframita e cassiterita. O Granito Mocambo corresponde a uma cúpula intensamente afetada por alterações pós-magmáticas. Suas rochas resultam da interação do granito original com fluidos residuais ricos em voláteis (Teixeira et al. 2002a, 2005). Embora apresente concentrações econômicas de estanho, os processos atuantes no estágio pósmagmático no Granito Mocambo e nos outros corpos da Província Estanífera do Sul do Pará não propiciaram a formação de depósitos de classe mundial. A cassiterita presente forma depósitos secundários em placeres, sendo extraída em garimpos manuais e semi-mecanizados. De acordo com Teixeira (1999), a cristalização fracionada foi o principal processo petrogenético que controlou a evolução do Granito Mocambo e dos demais granitoides da SIVG.



Figura 1- Mapa de localização e geológico. A) Mapa de localização da SIVG no Cráton Amazônico. B) Mapa geológico mostrando a SIVG e suas encaixantes. C) Mapa de detalhe do Granito Mocambo e suas encaixantes. Modificado de Vazques *et al.* (2008) (B) e Teixeira (1999) (C).

A cassiterita é uma fase comum nas rochas greisenizadas e nos veios de quartzo aqui estudados. Forma concentrados de cristais anédricos a subédricos de granulação fina a grossa associados a clorita, muscovita, fengita (Fernandes *et al.* 2006) e siderofilita ou ocorre tipicamente inclusa em cristais de wolframita e veios de quartzo (Figura 2). Suas cores variam do marrom claro ao escuro ou avermelhado, muitas vezes com cores de interferência características. Cristais mais desenvolvidos são comuns em rochas greisenizadas e veios associados a estas, com zoneamento concentricos e/ou oscilatórios bem definidos (Figura 2A-D). Por outro lado, os cristais de cassiterita em veios associados à wolframita são frequentemente mais fragmentados e com mais zoneamentos (Figura 2E, F).



Figura 2- Imagens de microscopia ótica de cristais e concentrados de cassiterita presentes em veios de quartzo e *greisens* do Granito Mocambo. Cristais com zoneamento oscilatório de cassiterita em luz natural (A, C, D) e nicois cruzados (B). Cristal de cassiterita associado com fengita e quartzo em luz natural e nicois cruzados (E e F respectivamente. Cristais pouco zonados ou com zoneamento setorial associado com quartzo e wolframita (G e F respectivamente). Abreviações segundo Whitney & Evans (2010).

## 3.3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.3.1 Análises MEV-CL

Imagens de MEV-CL foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura LEO-ZEISS 1430 com sistema de Mono-CL 3 da Gatan, no Laboratório de Microanálises do Instituto de Geociências (IG) da Universidade Federal do Pará (UFPA), sob as seguintes condições: corrente do feixe de elétrons de 90 µa, tensão de aceleração constante de 10 kV e distância de trabalho de 13 mm. Foram utilizadas 6 lâminas polidas de fragmentos de rochas com cassiterita e de concentrados deste mineral presente em veios de quartzo associados aos *greisens* e veios do Granitos Mocambo. Todas as lâminas foram previamente revestidas com ouro por 30 segundos.

## 3.3.2 Análises de LA-ICP-MS.

Os elementos traço nas amostras de cassiterita foram identificados no Laboratório de Química e ICP do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo (USP) com o uso de LA-ICP-MS, consistindo de ICP-MS *Thermo Scientific* iCAP Q, conectado ao sistema de ablação CETAC LSX-213 G2+. Cada amostra foi analisada pontualmente durante 75 segundos por um feixe de laser de 25 ou 50 µm de diâmetro, com fluência de 5,96 J/cm<sup>2</sup> e taxa de repetição de 15 Hz. Os elementos monitorados foram os seguintes: Li, Be, B, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Sn, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm Yb, Lu, Hf, Ta, W, 206Pb, 207Pb, 208Pb, 232Th, 238U. Os conteúdos elementares foram calibrados utilizando padrões de vidro artificial SRM NIST 610 e BHVO-2G (USGS) para controle de qualidade. Os dados brutos do ICP-MS foram tratados utilizando o software Glitter (GEMOC) e posteriormente Excel e GCDKit. Os dados apresentados no Gliter foram cuidadosamente analisados com o intuito de descartar possíveis anomalias nos dados que indicassem possíveis inclusões ou contaminações. A Tabela 1 mostra

Laser Ablation	ICP-MS
CETAC LSX-213 G2+	Thermo Scientific iCAP Q
Laser beam: 50 µm	Plasma power: 1550 W
Repetition rate: 15 Hz	Auxilliary flow: 0,8 L/min
Laser power: 65%	Nebulizer flow: 0,75 L/min
Energy Fluence: 5,96 J/cm <sup>2</sup>	Cool flow: 14 L/min
Total time: 75 s	Extraction lens: -118,2 V
(25 s on background, 50 s on signal)	

Tabela 1- Especificações técnicas dos equipamentos de LA-ICP-MS.

#### 3.4 RESULTADOS

#### 3.4.1 Aspectos texturais da cassiterita

Imagens de catodoluminescência mostram texturas variadasnos cristais de cassiterita, como zoneamentos oscilatórios e setoriais, assim como bandamentos composicionais representados por faixas mais l e menos luminescentes. Muitas vezes ocorrem de modo concêntrico em torno de núcleos sem luminescência (Figura 3A), na forma de zonas truncadas em relação às outras, indicando prováveis zonas setoriais (Figura 3B, C) ou em relação às zonas homogêneas luminescentes ou não (Figuras 3D, E). Zonas escuras homogêneas ou com pouca presença de bandamentos são comuns (Figuras 3F, G). Cristais relíquiares, presentes geralmente em veios de quartzo associado com wolframita, são menos luminescentes e podem apresentar bandamentos mais finos (Figuras 3H, I). Texturas luminescentes com formas vermiculares que seccionam todas as outras são comuns (Figuras 3C, D, E, F, G), principalmente nos cristais mais desenvolvidos que compõem os concentrados de cassiterita.



Figura 3- Imagens de catodoluminescência com polarizador colorido. A) cristal de cassiterita com zoneamento oscilatório e núcleo não luminescente. B, C, D e E) cristais de cassiterita com bandamentos truncados. F, G) cassiteritas com zonas não luminescentes relativamente homogêneas. H) cassiterita apresentando zoneamentos mais finos. I) cristas reliquiares de cassiterita apresentando baixa luminescência, presente em veios com wolframita.

## 3.4.2 Elementos traço

Foram realizadas 40 análises em quatro lâminas polidas de concentrados de cassiterita presentes em *greisens* e veios de quartzo associados do Granito Mocambo. Os elementos traço mais comuns nas cassiteritas analisadas são Ti (79 a >8200 ppm), Fe (464 a > 4990 ppm), Nb (3,22 a > 10280 ppm), Ta (0,1 a > 2230), W (5 a > 2570), Zr (87 a > 640 ppm), Al (7,5 a > 440 ppm) e Hf (4,6 a > 150 ppm). No entanto, as concentrações de alguns elementos podem estar fortemente relacionadas a micro inclusões ou cristais de outros minerais associados à cassiterita como quartzo e micas. Desse modo, 5 análises (12,5% das análises) apresentaram concentrações anômalas para um conjunto de elementos e foram desconsideradas. Os teores de

Pb, embora muitas vezes próximos do limite de detecção, alcançaram valores de 16 ppm, enquanto U apresenta concentrações razoáveis, podendo chegar a 43 ppm. Ge, Y, Rb, Th, Ba, Be, Sb, Ta, Ca, Cu, Mo, Rb, Sr, Th, e REE apresentaram concentrações muito baixas, frequentemente abaixo do limite de detecção. Dessa forma, apenas alguns elementos com maiores concentrações são apresentados na Tabela 2.

As análises pontuais mostraram que as variações nos elementos traço estão relacionadas à variabilidade textural dos cristais de cassiterita (Figura 4). Em cristais zonados ou com uma diversidade de textura em catodoluminescência, Ti, Fe e Al sempre estão presentes, acompanhados de teores variados de Mn, W, Ta e Nb, indicando prováveis correlações com a intensidade da catodoluminescência na cassiterita (Figuras 4A, B, C, D). As texturas luminescentes vermiculares, representadas nos pontos 3, 10 e 11 da Figura 4A, apresentam enriquecimento principalmente em Mn, W e Nb. Cassiteritas presentes em veios de quartzo associadas com wolframita, são levemente mais empobrecidas em Mg, Al, Ti, Mn, Nb, Ta e W, quando comparadas aquelas sem wolframita (Figura 5).

O *spiderdiagrama* (Figura 6) mostra a normalização das concentrações dos elementos da cassiterita em relação aos condritos e representa a "impressão digital" química das cassiteritas presentes no Granito Mocambo. Comparado com o manto primitivo, os elementos U, Sc, Nb, Ta, Zr, W e Pb apresentam picos positivos, enquanto Ge, Y, Al, V, Fe, Mn e Pb apresentam picos negativos.

Elementos selecionados foram plotados em diagramas de dispersão em escala logarítmica (Figura 7). Existe uma clara correlação positiva entre os conteúdos de Zr e Hf e Nb e Ta (Figuras 7A e B). Os diagramas V vs Sc, Ta vs Hf, Nb vs Hf e U vs Fe + W (Figuras 7C, D, E, F) também apresentam correlações positivas, porém com maiores dispersões.

Tabela 2- Principais concentrações de elementos traço em cristais de cassiterita analisados por LA-ICP-MS (em ppm)

Elements	Mg	Al	Ti	Mn	Fe	Sc	v	Zn	Ga	Ge	As	Y	Zr	Nb	Sb	Hf	Та	w	Pb	U
SN-02-C1-Cst1-1	0,00	18.62	3593.01	<d.l< th=""><th>473.22</th><th>9.09</th><th><d.l< th=""><th>0.64</th><th>1614</th><th><d.l< th=""><th><d.l< th=""><th>0.004</th><th>262.45</th><th>863.96</th><th>36.54</th><th>22.58</th><th>235.72</th><th>8.92</th><th><d.l< th=""><th>0.791</th></d.l<></th></d.l<></th></d.l<></th></d.l<></th></d.l<>	473.22	9.09	<d.l< th=""><th>0.64</th><th>1614</th><th><d.l< th=""><th><d.l< th=""><th>0.004</th><th>262.45</th><th>863.96</th><th>36.54</th><th>22.58</th><th>235.72</th><th>8.92</th><th><d.l< th=""><th>0.791</th></d.l<></th></d.l<></th></d.l<></th></d.l<>	0.64	1614	<d.l< th=""><th><d.l< th=""><th>0.004</th><th>262.45</th><th>863.96</th><th>36.54</th><th>22.58</th><th>235.72</th><th>8.92</th><th><d.l< th=""><th>0.791</th></d.l<></th></d.l<></th></d.l<>	<d.l< th=""><th>0.004</th><th>262.45</th><th>863.96</th><th>36.54</th><th>22.58</th><th>235.72</th><th>8.92</th><th><d.l< th=""><th>0.791</th></d.l<></th></d.l<>	0.004	262.45	863.96	36.54	22.58	235.72	8.92	<d.l< th=""><th>0.791</th></d.l<>	0.791
SN-02-C1-Cst1-2	2.87	252.09	515.18	4.12	2713.64	15.38	<d.l< th=""><th>2.01</th><th>6.49</th><th>0.177</th><th>1.13</th><th>0.005</th><th>344.84</th><th>14.80</th><th>40.65</th><th>22.91</th><th>0.09</th><th>119.70</th><th>0.13</th><th>5.46</th></d.l<>	2.01	6.49	0.177	1.13	0.005	344.84	14.80	40.65	22.91	0.09	119.70	0.13	5.46
SN-02-C1-Cst1-3	<d.l< th=""><th>143.03</th><th>226.63</th><th>1331</th><th>4993.34</th><th>31.61</th><th><d.l< th=""><th>1.14</th><th>8.21</th><th>0.347</th><th><d.l< th=""><th><d.l< th=""><th>417.73</th><th>3.22</th><th>60.43</th><th>24.76</th><th>0.01</th><th>95.70</th><th><d.l< th=""><th>13.64</th></d.l<></th></d.l<></th></d.l<></th></d.l<></th></d.l<>	143.03	226.63	1331	4993.34	31.61	<d.l< th=""><th>1.14</th><th>8.21</th><th>0.347</th><th><d.l< th=""><th><d.l< th=""><th>417.73</th><th>3.22</th><th>60.43</th><th>24.76</th><th>0.01</th><th>95.70</th><th><d.l< th=""><th>13.64</th></d.l<></th></d.l<></th></d.l<></th></d.l<>	1.14	8.21	0.347	<d.l< th=""><th><d.l< th=""><th>417.73</th><th>3.22</th><th>60.43</th><th>24.76</th><th>0.01</th><th>95.70</th><th><d.l< th=""><th>13.64</th></d.l<></th></d.l<></th></d.l<>	<d.l< th=""><th>417.73</th><th>3.22</th><th>60.43</th><th>24.76</th><th>0.01</th><th>95.70</th><th><d.l< th=""><th>13.64</th></d.l<></th></d.l<>	417.73	3.22	60.43	24.76	0.01	95.70	<d.l< th=""><th>13.64</th></d.l<>	13.64
SN-02-C1-Cst2-1	<d.l< th=""><th>31.03</th><th>307.60</th><th>0.27</th><th>866.93</th><th>7.60</th><th>0.02</th><th>0.18</th><th>2.99</th><th>0.113</th><th><d.l< th=""><th>0.004</th><th>260.91</th><th>763.19</th><th>28,00</th><th>31.46</th><th>141.32</th><th>20,00</th><th>0.01</th><th>0.497</th></d.l<></th></d.l<>	31.03	307.60	0.27	866.93	7.60	0.02	0.18	2.99	0.113	<d.l< th=""><th>0.004</th><th>260.91</th><th>763.19</th><th>28,00</th><th>31.46</th><th>141.32</th><th>20,00</th><th>0.01</th><th>0.497</th></d.l<>	0.004	260.91	763.19	28,00	31.46	141.32	20,00	0.01	0.497
SN-02-C1-Cst2-2	0.79	46.54	2896.25	123	1172.30	14.61	0.06	1.28	3.38	0.103	1.87	0.016	350.23	219.65	27.43	31.67	17.65	38.21	0.21	1,71
SN-02-C1-Cst3-1	0.95	39.8	1387.11	0.20	963.83	7.93	30.09	1.41	1706	0.167	0.18	0.204	87.76	33.71	25.36	4.61	2236,00	5.25	0.42	0.34
SN-02-C1-Cst3-2	2.56	75.39	1223.08	9.68	819.35	9.28	0.40	5.37	1020	0.108	1.42	0.84	235.29	2401.12	23.68	27.22	219.20	1474.15	1.23	2.00
SN-02-C2-Cst1-2	0.52	28.71	315.04	0.15	473.98	5.59	<d.l< th=""><th>0.166</th><th>1.92</th><th>0.053</th><th><d.l< th=""><th>0.007</th><th>218.57</th><th>157.54</th><th>20.55</th><th>19.93</th><th>32.65</th><th>6.59</th><th><d.l< th=""><th>0.28</th></d.l<></th></d.l<></th></d.l<>	0.166	1.92	0.053	<d.l< th=""><th>0.007</th><th>218.57</th><th>157.54</th><th>20.55</th><th>19.93</th><th>32.65</th><th>6.59</th><th><d.l< th=""><th>0.28</th></d.l<></th></d.l<>	0.007	218.57	157.54	20.55	19.93	32.65	6.59	<d.l< th=""><th>0.28</th></d.l<>	0.28
SN-02-C2-Cst1-3	0.40	13.26	221.12	1.49	473.13	4.87	0.04	0.45	1237	<d.l< th=""><th>0.16</th><th>0.016</th><th>280.74</th><th>1567.86</th><th>19.49</th><th>28.69</th><th>97.12</th><th>1459.33</th><th>0.03</th><th>3.56</th></d.l<>	0.16	0.016	280.74	1567.86	19.49	28.69	97.12	1459.33	0.03	3.56
SN-02-C2-Cst2-1	0.46	21.73	519.84	0.34	521.41	6.74	<d.l< th=""><th>0.24</th><th>2.03</th><th><d.l< th=""><th><d.l< th=""><th>0.079</th><th>234.79</th><th>296.04</th><th>18.35</th><th>22.04</th><th>72.19</th><th>6.77</th><th>0.26</th><th>0.43</th></d.l<></th></d.l<></th></d.l<>	0.24	2.03	<d.l< th=""><th><d.l< th=""><th>0.079</th><th>234.79</th><th>296.04</th><th>18.35</th><th>22.04</th><th>72.19</th><th>6.77</th><th>0.26</th><th>0.43</th></d.l<></th></d.l<>	<d.l< th=""><th>0.079</th><th>234.79</th><th>296.04</th><th>18.35</th><th>22.04</th><th>72.19</th><th>6.77</th><th>0.26</th><th>0.43</th></d.l<>	0.079	234.79	296.04	18.35	22.04	72.19	6.77	0.26	0.43
SN-02-C2-Cst2-2	<d.l< th=""><th>26.50</th><th>193.14</th><th>0.09</th><th>586.86</th><th>5.09</th><th><d.l< th=""><th>0.42</th><th>2.49</th><th>0.042</th><th>0.15</th><th><d.l< th=""><th>221.45</th><th>191.58</th><th>17.76</th><th>23.91</th><th>47.13</th><th>10.43</th><th>0.01</th><th>0.25</th></d.l<></th></d.l<></th></d.l<>	26.50	193.14	0.09	586.86	5.09	<d.l< th=""><th>0.42</th><th>2.49</th><th>0.042</th><th>0.15</th><th><d.l< th=""><th>221.45</th><th>191.58</th><th>17.76</th><th>23.91</th><th>47.13</th><th>10.43</th><th>0.01</th><th>0.25</th></d.l<></th></d.l<>	0.42	2.49	0.042	0.15	<d.l< th=""><th>221.45</th><th>191.58</th><th>17.76</th><th>23.91</th><th>47.13</th><th>10.43</th><th>0.01</th><th>0.25</th></d.l<>	221.45	191.58	17.76	23.91	47.13	10.43	0.01	0.25
SN-02-C2-Cst3-1	2.43	297.61	152.20	2.46	640.72	4.57	0.15	6.67	1588	0.063	0.51	1.63	299.95	1107.37	17.33	31.61	81.57	1509.20	2.44	6.05
SN-02-C2-Cst3-2	0.58	7.51	166.77	2.93	464.40	4.90	<d.l< th=""><th>0.76</th><th>0.56</th><th><d.l< th=""><th>2,000</th><th>0.055</th><th>334.63</th><th>2484.14</th><th>16.43</th><th>34.18</th><th>165.94</th><th>2578.96</th><th>0.10</th><th>4.10</th></d.l<></th></d.l<>	0.76	0.56	<d.l< th=""><th>2,000</th><th>0.055</th><th>334.63</th><th>2484.14</th><th>16.43</th><th>34.18</th><th>165.94</th><th>2578.96</th><th>0.10</th><th>4.10</th></d.l<>	2,000	0.055	334.63	2484.14	16.43	34.18	165.94	2578.96	0.10	4.10
SN-02-C3-Cst1-1	0.264	23.63	300.18	0.36	530.28	6.03	<d.l< th=""><th>0.15</th><th>2.15</th><th>0.05</th><th>0.56</th><th>0.007</th><th>216.07</th><th>204.07</th><th>14.84</th><th>19.06</th><th>33.92</th><th>8.81</th><th>0.02</th><th>0.38</th></d.l<>	0.15	2.15	0.05	0.56	0.007	216.07	204.07	14.84	19.06	33.92	8.81	0.02	0.38
SN-02-C3-Cst1-2	0.219	28.47	1208.17	0.35	744.69	6.87	0.01	0.22	2.51	0.052	0.13	0.007	235.07	313.54	14.42	26.03	47.45	17.64	0.01	0.47
SN-02-C3-Cst1-3	<d.l< th=""><th>115.41</th><th>447.85</th><th>0.39</th><th>3146.18</th><th>13.71</th><th><d.l< th=""><th>0.52</th><th>7.77</th><th>0.202</th><th>0.20</th><th>0.005</th><th>322.78</th><th>8.05</th><th>21.04</th><th>21.13</th><th>0.38</th><th>91.72</th><th>0.01</th><th>5.01</th></d.l<></th></d.l<>	115.41	447.85	0.39	3146.18	13.71	<d.l< th=""><th>0.52</th><th>7.77</th><th>0.202</th><th>0.20</th><th>0.005</th><th>322.78</th><th>8.05</th><th>21.04</th><th>21.13</th><th>0.38</th><th>91.72</th><th>0.01</th><th>5.01</th></d.l<>	0.52	7.77	0.202	0.20	0.005	322.78	8.05	21.04	21.13	0.38	91.72	0.01	5.01
SN-03-C2-Cst1-1	95.03	52.09	8230.11	3.47	1480.50	30.75	4.37	1.31	2.52	0.191	<d.l< th=""><th>0.021</th><th>597.14</th><th>3612.66</th><th>15.68</th><th>75.62</th><th>295.39</th><th>69.97</th><th>0.02</th><th>43.04</th></d.l<>	0.021	597.14	3612.66	15.68	75.62	295.39	69.97	0.02	43.04
SN-03-C2-Cst1-2	38.10	40.90	7644.83	3.06	1059.72	26.85	6.39	1.03	1.87	<d.l< th=""><th>0.11</th><th>0.009</th><th>493.24</th><th>2510.70</th><th>14.16</th><th>70.36</th><th>472.53</th><th>20.23</th><th>0.02</th><th>9.92</th></d.l<>	0.11	0.009	493.24	2510.70	14.16	70.36	472.53	20.23	0.02	9.92
SN-03-C2-Cst2-1	106.47	271.69	5841.24	113.13	1546.47	50.41	1.01	2.10	1.88	0.123	0.40	0.032	649.41	4323.19	14.60	102.65	205.90	508.18	0.35	26.07
SN-03-C2-Cst2-2	20.41	42.66	5068.44	1.47	1069.68	21.35	1.06	0.97	2.08	0.062	0.08	0.008	488.92	424.34	13.42	72.80	154.08	15.65	0.05	3.63
SN-03-C2-Cst3-1	10.55	24.50	3779.50	2.62	649.22	16.76	2.66	1.21	0.92	0.046	0.108	0.046	298.91	2121.40	11.68	45.66	321.67	447.28	0.20	6.48
SN-03-C2-Cst3-2	3.79	60.82	1782.11	7.97	562.72	13.87	0.93	1.49	0.59	<d.l< th=""><th>0.38</th><th>0.306</th><th>280.26</th><th>1893.37</th><th>11.37</th><th>52.70</th><th>183.74</th><th>1027.63</th><th>0.90</th><th>6.09</th></d.l<>	0.38	0.306	280.26	1893.37	11.37	52.70	183.74	1027.63	0.90	6.09
SN-03-C2-Cst3-3	5.37	28.03	6368.65	9.88	994.83	23.73	3.89	1.16	1.68	0.048	0.61	0.321	486.80	1580.04	11.92	69.45	301.81	18.14	0.09	4.94
SN-03-C2-Cst4-1	21.48	46.74	5985.75	8.36	923,00	25.61	4.55	1.08	1434	0.065	0.29	0.078	409.67	2456.46	11.42	60.82	/01.35	16.23	0.05	5.27
SN-03-C2-Cst4-2	9.97	22.74	6692.29	3.62	995.08	28.42	5.92	1,00	1502	0.086	0.27	0.044	391.46	2610.23	11.28	58.89	820.30	16.67	0.06	6.09
SN-03-C2-CSt5-1	27.68	446.02	4001.26	412.83		37.59	0.18	4.08	2.54	0.244	1.32	22.50	5/6.12	2404.93	12.85	91.78	236.96	1054.37	10.01	25.32
SN-03-C2-CSL5-2	20.7	90.41 100.40	4991.20 000 66	1010.07	4026.00	70.47	1.00	4.08	2.33 12 E4	0.432	0.00	35.30	509.12	E24 CO	0.02	91.89	374.39 70.16	1072.31	10.83	51.00 22.04
SN 06 C2 Cst1 2	<d.l 0.25</d.l 	20 20	052.00	1 25	4020.99	25 02	1.55	0.20	15.54 0 24	0.290	0.15	0.000	472 71	12/1 2/1	9.02	122 75	10 00	124.14 50.19	0.05	0 55
SN-06-C2-C3(1-2	0.35	21 87	130.01	1.35	564 16	11 60	0.01	0.33	0.24 2.10	0.212	0.50	0.018	220 /0	252 11	0.42 8 01	60.28	300.64	16 76	0.24	2.55
SN-06-C2-C3(1-5	0.31	31.07	226 53	0.11	1204.10	21.00	1 3/	0.90	5.23	0.054	0.05	0.022	108 63	105.07	7 78	104 54	17 98	16.70	0.03	2.02
SN-06-C2-C3t2-1	0.24	50 11	110 79	0.11	1730 41	25.98	1.54	0.05	7 19	0.147	0.05	0.001	496.05	144 99	7.90	152 37	32.45	49 11	<1.02	8 99
SN-06-C2-Cst2-2	<d i<="" th=""><th>24 53</th><th>196.06</th><th>0.12</th><th>869.07</th><th>18 14</th><th>1.00</th><th>0.00</th><th>3 47</th><th>0.077</th><th>0.03</th><th>0.009</th><th>334 28</th><th>127 61</th><th>7.50</th><th>79 16</th><th>35.86</th><th>9 74</th><th>0.15</th><th>1 92</th></d>	24 53	196.06	0.12	869.07	18 14	1.00	0.00	3 47	0.077	0.03	0.009	334 28	127 61	7.50	79 16	35.86	9 74	0.15	1 92
SN-06-C2-Cst3-2	<d.l< th=""><th>72.97</th><th>225.22</th><th>1.22</th><th>2630.36</th><th>52.70</th><th>1.89</th><th>0.09</th><th>11.50</th><th>0.282</th><th><d.l< th=""><th>0.005</th><th>507.33</th><th>161.63</th><th>7.77</th><th>125.77</th><th>11.05</th><th>51.51</th><th>0.02</th><th>14.93</th></d.l<></th></d.l<>	72.97	225.22	1.22	2630.36	52.70	1.89	0.09	11.50	0.282	<d.l< th=""><th>0.005</th><th>507.33</th><th>161.63</th><th>7.77</th><th>125.77</th><th>11.05</th><th>51.51</th><th>0.02</th><th>14.93</th></d.l<>	0.005	507.33	161.63	7.77	125.77	11.05	51.51	0.02	14.93
SN-06-C2-Cst3-3	0.24	32.92	252.44	0.22	1276.17	24.88	1.63	0.09	5.38	0.129	0.08	0.004	372.32	137.58	7.24	91.31	14.60	30.18	0.01	3.69
				-											-					



Figura 4- Imagens de catodoluminescência mostrando análises químicas pontuais de LA-ICP-MS em cristais de cassiterita. A, B, C, D) concentrado de cassiterita com texturas e conteúdos de elementos traço variados.



Figura 5- Concentrações médias de elementos traço presentes em cassiteritas de veios com wolframita e sem wolframita.



Figura 6- Spider diagrama mostrando a "impressão digital" química da mineralização estanífera do Granito Mocambo.



Figura 7- Diagramas de dispersão de elementos-traço de cristais de cassiterita do Granito Mocambo.

# 3.4 DISCUSSÃO

## 3.4.1 Química das cassiteritas do Granito Mocambo e relação com a catodoluminescência.

Atualmente a combinação de LA-ICP-MS e imagens de catodoluminescência é utilizada para determinar a química dos elementos traço de diversos minerais, incluindo os acessórios. Os elementos dominantes nos cristais de cassiterita estudados são representados principalmente por Ti, Fe, Nb, Ta, W, Zr e Hf. Esses elementos, assim como a maioria dos elementos trivalentes, quadrivalentes e até mesmo pentavalentes, podem entrar na estrutura da cassiterita

em substituição ao Sn<sup>+4</sup> através de substituições acopladas (Cohen *et al.* 1985, Möller *et al.* 1988, Neiva 1996, Murciego *et al.* 1997, Lerouge *et al.* 2017). Elementos quadrivalentes como Zr, Hf, Ti, U e W podem substituir diretamente o Sn<sup>4+</sup>, porém, elementos pentavalentes como Nb e Ta, podem entrar na estrutura da cassiterita pelas reações acopladas:  $2(Ta, Nb)^{5+} + (Fe, Mn)^{2+}=3Sn^{4+}$  (1) (Möller *et al.* 1988). Por outro lado, elementos trivalentes como o Sc<sup>+3</sup> podem construir um equilíbrio de carga com Nb<sup>5+,</sup> Ta<sup>5+</sup> e V<sup>5+</sup> usando a seguinte equação química: Sc<sup>3+</sup>+(Nb, Ta, V)<sup>5+</sup> = 2Sn<sup>4+</sup> (2). Portanto, o elemento Sc combina-se com Nb, Ta e V para formar um par de equilíbrio de carga e substituir Sn<sup>4+</sup> em cristais de cassiterita (Wang *et al.* 2022).

Há uma clara correlação entre as concentrações de Nb e Ta e a formação de cassiteritas magmáticas ou de sistemas hidrotermais de alta temperatura. (Steveson e Taylor 1973, Murciego *et al.* 1997, Happala 1997, Tindle & Breaks 1998, Costi *et al.* 2000, Wang *et al.* 2022). Happala (1997) e Costi *et al.* (2000) mostraram a relação entre as concentrações de Nb, Ta, Fe e Ti e a formação de cassiterita, indicando que a cassiterita magmática ou de alta temperatura é rica em Nb+Ta e Fe, enquanto a cassiterita hidrotermal de baixa temperatura é enriquecida com Ti. Por outro lado, os demais autores afirmam que Nb e Ta podem ser enriquecidos num ambiente hidrotermal de alta temperatura, enquanto Fe e Mn são elevados em ambientes hidrotermais de baixa temperatura. As cassiteritas dos veios de quartzo e greisens do Granito Mocambo apresentam uma variação na proporção de (Nb+Ta) / (Mn+Fe), abrangendo em grande parte o campo das cassiteritas formadas em depósitos hidrotermais (Figura 8A). No entanto, há um grupo de amostras com razões maiores que 2, indo em direção ao campo de cassiteritas formadas em pegmatítico-hidrotermal.

Outros elementos traço comumente usados para distinguir o ambiente de formação da cassiterita são W e Fe (Taylor 1979, Hennigh & Hutchinson 1999). Ambos são eficazes na diferenciação de cassiterita vinculada às intrusões graníticas e dos depósitos do tipo SEDEX/VMS (*Sedimentary exhalative / Volcanic massive sulfide*). As cassiteritas presentes no Granito Mocambo apresentam concentrações elevadas de Fe e variáveis de W, porém todas plotam no campo dos depósitos estaníferos relacionados a intrusões graníticas (Figura 8B).

Zr e Hf são considerados elementos idênticos por apresentarem comportamentos semelhantes em processos geoquímicos (Inguaggiato *et al.* 2016, Cheng *et al.* 2019, Wang *et al.* 2022), mantendo uma relação Zr/Hf relativamente constante entre 35 a 40 na maioria dos sitemas geológicos (Hoskin & Schaltegger 2003). No entanto, podem ocorrer diferenças nesses intervalos em processos metassomáticos (Bau 1996, Dupuy *et al.* 1992), durante a cristalização

de minerais acessórios como o zircão (Linnen 1998, Claiborne et al. 2006) ou durante a alteração hidrotermal (Rubin et al. 1993), possibilitando o uso da razão Zr/Hf da cassiterita para discriminar diferentes tipos de mineralização (Möller & Dulski 1983). Segundo estes autores, as razões Zr/Hf são menores em cassiteritas de pegmatitos (~5) e maiores em cassiteritas decorrentes de processos hidrotermais (~30); no entanto, esse assunto ainda é alvo de debates devido às variações dessas razões encontradas nas cassiteritas de terrenos geológicos diversos. Feng et al (2019), analisaram cassiteritas de pegmatitos de espondumênio com albita no Orógeno Kunlun Ocidental (China), obtendo valores médios de Zr/Hf de 6 e valor máximo de 7,3. No depósito de classe mundial Gejiu, a razão Zr/Hf é de 12,5 para cassiteritas hospedadas em greisen, 16,7 para cassiteritas de granito, 25 para cassiteritas de skarn e 67 para cassiteritas presentes em veios (Cheng et al. 2019). Posteriormente, Hu et al. (2020) apresentaram razões Zr/Hf de aproximadamente 9 para cassiteritas do depósito pórfiro estanífero de Yinyan. Em estudos mais recentes, Wang et al. (2022), analisaram cassiteritas de vários depósitos e ambientes geológicos localizados na Asia, Africa e um depósito na América do Sul. Os autores apresentaram, no geral, razões Hf/Zr (agora invertidas e com dados em a.p.f.u) de até 0,05 para cassiteritas dos depósitos de skarns, 0,05-0,15 para cassiteritas pegmatíticas e 0,15 - 0,30 para cassiteritas presentes em greisens, com uma grande variação da razão Hf/Zr em veios de quartzo, abrangendo todos os intervalos medidos. As cassiteritas presentes nos greisens e veios associados ao Granito Mocambo apresentam uma clara correlação linear e razões Zr/Hf (dados em ppm) entre 3,2 e 19, com valor médio de 8 (Figura 7A).

O urânio é um elemento que pode ser comum em cassiteritas, principalmente nas de origem hidrotermal (cf. Zhang *et al.* 2017, Guo *et al.* 2018, Hu *et al* 2020). As altas concentrações de U em cassiteritas podem revelar teores elevados de U nos fluidos formadores de minério, o que indicaria que o magma precursor foi altamente evoluído, uma vez que o U é um elemento fortemente incompatível (Hu *et al.* 2019). As concentrações presentes nas cassiteritas do Granito Mocambo não ultrapassam 43 ppm, estando de acordo com alguns depósitos estaníferos de origem hidrotermal estudados (Yuan *et al.* 2008, 2011, Zhang *et al.* 2017, Gho *et al.* 2018, Huang *et al.* 2023).

A catodoluminescência é uma técnica eficaz para revelar diferentes microtexturas presentes nos minerais (cf. Müller *et al.* 2000, Rusk & Reed 2002, Rusk *et al.* 2006, 2008, Lamarão *et al.* 2013, Barros Neto *et al.* 2020). Em cristais de cassiterita, é comum a presença de estruturas primárias como zoneamentos de crescimento concêntricos / oscilatórios e zoneamento setorial (Farmer *et al* 1991, Bennet 2021). Faixas de crescimento podem formar zonas concêntricas de larguras variáveis, atingindo 150 µm, com crescimento contínuo ou

interrompido, levando a vários padrões. Para Farmer *et al.* (1991), zoneamento oscilatório é um termo designado para zona oscilatória de fina escala, no qual uma sequência alternada de bandas finas (15 μm ou menos), paralelas às superfícies de crescimento mostram luminescência diferente. Podem ocorrer junto com bandas de crescimento concêntrica amplas (se diferencia destas somente no que diz respeito a escala) ou com zoneamentos de setor. Este ultimo, se forma sob faces cristalográficas diferentes resultando em diferentes cores de luminescência. Além das estruturas primárias, as estruturas secundárias surgem durante a modificação do cristal após os processos de fratura, difusão, dissolução-reprecipitação e recozimento (Bennet 2021). Estruturas primárias são encontradas nas cassiteritas do Granito Mocambo, principalmente na forma de zoneamentos oscilatório (Figuras 3A, C) juntamente com zoneamentos concêntricos amplos (Figuras 3C, H) e de setor (Figuras 3B-G). Estruturas secundárias são representadas no Granito Mocambo pelas formas luiminescentes vermiculares que seccionam outras feições presentes na cassiterita, indicando um intercrescimento posterior (Figuras 3C-G).

Na cassiterita, assim como nos demais minerais, a variabilidade da catodoluminescência depende sobretudo de constituintes químicos presentes em suas estruturas Hall & Ribbe (1971 apud Farmer et al. 1991). Segundo esses autores, Ti e W comportam-se como ativadores de luminescência enquanto Fe extingue a luminescência. No entanto, para Hall & Ribbe (1971), a presença de Fe associado ao Ti aumenta a emissão ativada de CL, enquanto o Fe associado com o W suprime a ativação da luminescência. Além disso, combinações de têmpera (processo térmico que aumenta a dureza e a resistência de materiais metálicos por meio de resfriamento rápido), de (Si e Fe) ou (Nb e Ta) em cassiterita podem ter um efeito negativo na intensidade de CL. Wille et al. (2018), sugeriram que a luminescência da cassiterita é extinta quando o Fe está presente com o Ti, enquanto que Guo et al. (2018) concluíram que o teor de Ti da cassiterita é o principal controlador da intensidade da luminescência, e o W está associado com fraca luminescência em imagens SEM – CL. Em estudo mais recente (Hu et al. 2020), foi sugerido que Fe, Nb e Ta podem ser os fatores-chave subjacentes à luminescência escura nas imagens de CL. As cassiteritas presentes no Granito Mocambo são enriquecidas com Fe e Ti, principais responsáveis pelo zoneamento dos cristais (Barros Neto et al. 2020). No presente estudo, além da contribuição de Fe e Ti, é sugerido que a combinação de diferentes concentrações de Mn, W, Ta e Nb, apresentam possíveis relações com a intensidade da catodoluminescência na cassiterita.



Figura 8- A) Diagrama de covariação de Nb+Ta vs Fe+Mn em cristais de de cassiterita do Granito Mocambo (modificado de Tindle & Breaks 1998, Zhang *et al.* 2022). B) Diagrama Fe vs W nas cassiteritas do Granito Mocambo (modificado de Hennigh & Hutchinson 1999, Zhang *et al.* 2022).

# 3.4.2 Comparação geoquímica com depósitos estaníferos de diferentes ambientes geológicos

Os conteúdos de elementos traço presentes nas cassiteritas do Granito Mocambo são comparados com os de outros quatro depósitos estaníferos associados a pegmatitos, *greisens*, veios de quartzo e *skarns* (Chen *et al.* 2019, Cheng *et al.* 2019, Feng *et al.* 2019, Nambaje *et al.* 2020, Liu *et al.* 2021, Benites *et al.* 2022, Wang *et al.* 2022), apresentados por Wang *et al.* (2022) (Figuras 9 e 10). Wang *et al.* (op. cit) utilizaram diagramas binários e *spiderdiagramas* contendo Ta, Nb, Mn, Hf, Sc e as razões Sc/Ta, Sc/Hf e Sc/Mn como uma "impressão digital" das cassiteritas daqueles ambientes.

Nos diagramas da Figura 9, as amostras de cassiterita pegmatítica ocupam áreas independentes dos outros tipos, no entanto, as de veios de *greisens*, veios de quartzo e *skarns* estão intimamente distribuídas e sobrepostas umas às outras (Figura 9A, B, C, D). Ao correlacionar as cassiteritas do Granito Mocambo com aquelas dos diagramas de Wang (op cit.), é possível observar que elas ocupam principalmente as áreas correspondentes aos depósitos estaníferos associados a veios de quartzo e *greisens*.

Em comparação com o *spidergrama*, normalizado com o manto primitivo, existem diferenças na distribuição dos diferentes tipos de cassiterita (Figura 10). Na cassiterita pegmatítica o Sc está empobrecido, enquanto no tipo *greisen* é enriquecido. O empobrecimento dos elementos V e Fe em relação ao Ti e Mn caracterizam as cassiteritas pegmatíticas, enquanto o Mn está mais empobrecido nas cassiteritas de *skarns*. Nas cassiteritas presentes no Granito Mocambo (Figura 10e), Sc, Ti, Nb, Sb, Ta e W estão relativamente enriquecidos, enquanto V, Mn e Fe estão empobrecidos, formando um padrão único que se diferencia dos padrões citados por Wang (op cit.), porém com relativas semelhanças nos padrões formados pelos elementos



Sc-Ti e Ta-W-U das amostras de veios de quartzo (Figura 10a) e *greisens* (Figura 10c), assim como no padrão formado pelos elementos Ti-V-Mn nas amostras de *greisens*.

Figura 9- Diagramas Sc/Ta x Sc/Hf (A1), Sc/Ta x Sc/Mn (B1), Sc/Ta x Ta (C1), Sc/Hf x Ta (D1). A1, B1, C1, D1 compilados de Wang *et al.* (2022). A2, B2, C2, D2) cassiteritas de veios e *greisens* do Granito Mocambo (este estudo).



Figura 10- *Spidergrama* normalizado de elementos traço em diferentes tipos de cassiterita (Wang *et al.* 2022): (a) veios de quartzo, (b) *skarn*, (c) *greisens* e (d) pegmatitos. e) *spiderdiagrama* das amostras de cassiterita do Granito Mocambo.

# 3.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.

Neste estudo foram analisadas por meio de imagens de CL e análises de LA-ICP-MS, cristais de cassiterita presentes em veios de quartzo e *greisens* associados às rochas ao Granito Mocambo. Os dados foram usados para caracterizar quimicamente as cassiteritas, relacioná-las e compará-las com dados publicados na literatura mundial, assim como relacionar essas concentrações de elementos traço com a resposta obtida pelas imagens de catodoluminescência. Com base no que foi apresentado, as seguintes considerações podem ser mencionadas:

- Os principais elementos traço encontrados nas cassiteritas do Granito Mocambo são representados por Ti, Fe, Nb, Ta, W, Zr, Al e Hf. Esses elementos entram na estrutura da cassiterita, em substituição ao Sn<sup>+4</sup> através de diversas substituições acopladas.
- O diagrama covariante (Nb + Ta) x (Mn + Fe) indica que as cassiteritas analisadas são oriundas de um sistema pegmatítico hidrotermal, onde houve a precipitação da cassiterita principalmente nos estágios finais de cristalização em temperaturas relativamente mais baixas.
- As razões Zr/Hf obtidas nas amostras de cassiterita apresentam uma clara correlação linear positiva, com valores entre 3,2 a 19, e média de 8.
- As cassiteritas são enriquecidas com Ti e Fe, com conteúdos variáveis de W, Ta, Nb e Mn, indicando prováveis correlações com a intensidade da catodoluminescência na cassiterita. No entanto não foi possível discriminar o comportamento da luminescência em relação a concentração de cada elemento individualmente. O mais provável é que a combinação de dois ou mais desses elementos sejam responsáveis pela variabilidade de luminescência nas cassiteritas.
- As concentrações de Ta, Nb, Mn, Hf, Sc e as razões Sc/Ta, Sc/Hf e Sc/Mn das amostras de cassiterita estudadas são análogas às de outras mineralizações estaníferas presentes em veios de quartzo e *greisens* de depósitos de diferentes ambientes geológicos. No entanto, a "impressão digital" formada pelo *spiderdiagrama* é única, apresentando picos positivos de Sc, Ti, Nb, Sb, Ta e W e negativos de V, Mn e Fe.
- Os dados apresentados mostram que as cassiteritas presentes nas rochas estudadas foram formadas em um sistema pegmatítico-hidrotermal durante as fases tarde a pósmagmáticas de colocação do corpo granítico Mocambo, estando de acordo com as interpretações propostas inicialmente por Teixeira *et al* (2002).

# CAPÍTULO 4 CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS.

Neste estudo foram analisadas, por meio de imagens de CL e análises de LA-ICP-MS, cristais de quartzo do Granito Mocambo e Velho Guilherme, assim como cristais de cassiterita presentes em veios de quartzo associados às rochas greisenizadas do Granito Mocambo. Os dados foram usados para caracterizar quimicamente os quartzos e cassiteritas, relacioná-los e compará-los com os dados publicados na literatura mundial, assim como relacioná-los às respostas apresentadas pelas imagens de catodoluminescência.

Os quartzos analisados de cada plúton mostram um padrão evolutivo comum, associados cronologicamente com a evolução magmática-hidrotermal das rochas e, consequentemente, com as mineralizações presentes. Mineralizações de cassiterita, wolframita, fluorita e sulfetos estão presentes nas rochas mais evoluídas e alteradas hidrotemalmente, como rochas greisenizadas e veios de quarto. A mineralização de cassiterita está associada aos Qz4 zonados (tipicamente hidrotermais e mais enriquecidos em elementos traco) e Qz5 não luminescente no Granito Mocambo, este último muitas vezes associado à cristais de wolframita. Os Qz4 e Qz5 presentes no Granito Velho Guilherme estão associados principalmente com mineralizações de fluorita e sulfetos, além de serem mais empobrecidos quimicamente em relação aos quartzos presentes no Granito Mocambo. Elementos como Ti, Al, P, K e Fe são comuns nos quartzos magmáticos de ambos os plútons; no entanto, os quartzos do Granito Mocambo apresentam maior diversidade de elementos traço. Al, K e Li diferenciam os quartzos hidrotermais dos quartzos magmáticos em ambos os granitos, com destaque para o Li que possui uma clara correlação com a luminescência de CL. Todos esses elementos podem ser incorporados na estrutura atômica do quartzo, substituindo diretamente o Si<sup>+4</sup> por outros íons tetravalentes, ou por compensação de cargas trivalentes, bivalentes e monovalentes.

Por outro lado, nas análises dos cristais de cassiterita do Granito Mocambo, não foi possível discriminar o comportamento da luminescência em relação a concentração de cada elemento individualmente; no entanto, conclui-se que a combinação de dois ou mais elementos representados por Ti, Fe, Nb, Ta e W estão relacionados com a variação da luminescência nos cristais de cassiterita analisados. Outros elementos traço encontrados nas cassiteritas do Granito Mocambo foram Zr, Al e Hf. Todos esles entram na estrutura da cassiterita da mesma forma que foi descrita para o quartzo, no caso da cassiterita substituindo o Sn<sup>+4</sup> através de diversas substituições acopladas.

Os dados apresentados mostraram que as cassiteritas presentes no Granito Mocambo e associadas aos quartzos hidrotermais anteriormente mencionados, são oriundas de um sistema

pegmatítico hidrotermal, estando de acordo com outros depósitos estaníferos presentes em *greisens* e veios de quartzo relacionados a intrusões graníticas. No entanto, apresentam características únicas que podem ser observadas através de uma "impressão digital" no *spidergrama*, que mostra um padrão positivo de Sc, Ti, Nb, Sb, Ta e W e negativo de V, Mn e Fe.

# REFERÊNCIAS

Abreu F.A.M & Ramos C.R. 1974. Estanho do Sul do Pará. *In*: SBG, *Congresso Brasileiro de Geologia*, 28, Porto Alegre, Anais, **5**: 11-23.

Agência Nacional de Mineração - ANM. 2022. *Anuário minerário brasileiro. Principais substâncias metálicas 2022.* https://www.gov.br/anm/pt-br/assuntos/economia mineral/publicacoes/anuario-mineral.

Allègre C.J., Provost A., Jaupart C. 1981. Oscillatory zoning: A pathological case of crystal growth. *Nature*, **294**: 223-228.

Almeida J.A.C., Dall'Agnol R., Oliveira D.C. 2006. Geologia petrografia e geoquímica do Granito anorogênico Bannach, Terreno Granito-Greenstone de Rio Maria, Pará. *Revista Brasileira de Geoc*iências, **36**: 282-295.

Almeida J.A.C., Dall'Agnol R., Oliveira M.A., Macambira M.J.B., Pimentel M.M., Ramo O.T., Guimarães F.V., Leite A.A.S. 2011. Zircon geochronology and geochemistry of the TTG suites of the Rio Maria granite-greenstone terrane: Implications for the growth of the Archean crust of Carajás Province, Brazil. *Precambrian Research*, **120**: 211-221.

Althoff F.J., Barbey P., Boullier A.M. 2000. 2.8-3.0 Ga plutonism and deformation in the SE Amazonian craton: the Archean granitoids of Marajoara (Carajás Mineral province, Brazil). *Precambrian Research*, **104**:187-206.

Araújo O.J.B & Maia R.G.N. 1991. Serra dos Carajás, Folha SB-22-Z-A. Relatório Final. Rio de Janeiro, CPRM, 136p.

Avelar V.G., Lafon J.M., Scheller T., Araújo O.J.B., Macambira E.M.B. 1994. Geocronologia Pb-Pb por evaporação de zircões e Rb-Sr em rocha total do Granito Seringa, Província Mineral de Carajás. *In*: 38° SBG, Congresso Brasileiro de Geologia. *Boletim de Resumos*, **2**: 387-388.

Baline L.M. 2007. Hydrothermal fluids and Cu-Au mineralization of the deep grasberg porphyry deposit Papua, Indonesia. University of Texas at Austin.

Barros C.E.M., Dall'Agnol R., Vieira E.A.P., Magalhães M.S. 1995. Granito Central da Serra dos Carajás: avaliação do potencial metalogenético para estanho com base em estudos da borda oeste do corpo. *Boletim Museu Paraense Emílio Goeldi*. Série Ciências da Terra, **7**: 93-12.

Barros Neto R.S.B. 2018. *Evolução magmático-hidrotermal do Granito Mocambo, Província Estanífera do Sul do Pará:* um estudo morfológico e composicional de quartzo e cassiterita. MS Dissertation, Instituto de Geociências - UFPA, Belém, 68 p.

Barros Neto R.S.B., Lamarão C.N. Marques G.T. Coelho C.V.P. 2020. Morphological and compositional study of quartz and cassiterite of the Mocambo Granite, South Pará Tin Province, Amazonian Craton. *Brazilian Journal of Geology*. **50** (4): e20190096.

Bau M. 1996. Controls on the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems: evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **123**: 323–333.

Bennett J. 2021. On the geochemistry of Cassiterite. PhD Theses, University of Western Australia, 191 p.

Benites D., Torrá, L., Vallance J., Laurent O., Quispe P., Rosas S., Uzieda M.F., HolmDenoma C.S., Pianowski L.S., Camprubí A., Colás V., Fernández-Baca A., Giraldo L., Chelle-Michou C., Sáez J., Kouzmanov K., Fontboté L. 2022. Geology, mineralogy, and cassiterite geochronology of the Ayawilca Zn-Pb-Ag-In-Sn-Cu deposit, Pasco. Peru. *Miner. Depos.* **57** (3): 481–507.

Beurlen H., Müller A., Silva D., Silva M.R.R.da. 2011. Petrogenetic significance of traceelement data analyzed with LA-ICP-MS in quartz from the Borborema pegmatite province, northeastern Brazil. *Mineralogical Magazine* **75**: 2703–2719.

Boggs S. JR., Krinsley D. H., Goles G. G., Seyedolali A., Dypvik H. 2001. Identification of shocked quartz by scanning cathodoluminescence imaging. *Meteoritics & Planetary Science*, **36**: 783-791.

Bottinga Y., Kudo A., Weill D. 1966. Some observations on oszillatory zoning and crystallisation of magmatic plagioclase. *Amer. Mineral.*, **51**: 792-806.

Breiter K., Ackerman L., Ďurišová J., Svojtka M., Novák M. 2014. Trace element composition of quartz from different types of pegmatites: A case study from the Moldanubian Zone of the Bohemian Massif (Czech Republic). *Mineral. Mag.* **78**: 703-722.

Breiter K., Ackerman L., Svojtka M., Müller A. 2013. Behavior of trace elements in quartz from plutons of different geochemical signature: A case study from the Bohemian Massif, Czech Republic. *Lithos*, **175-176**: 54-67.

Breiter K., Costi H.T., Galiova M.V., Hloszková M., Kynický J., Korbelová Z., Dosbaba M. 2022. Trace element composition of quartz from alkaline granites – A factor supporting genetic considerations: Case study of the Pitinga Sn–Nb–Ta–Th-cryolite deposit. *Journal of South American Earth Sciences*, **119**: 104025.

Breiter K., Ďurišová J., Dosbaba M. 2017. Quartz chemistry – A step to understanding magmatic-hydrothermal processes in ore-bearing granites: Cínovec/Zinnwald Sn-W-Li deposit, Central Europe. *Ore Geology Reviews*, **90**: 25-35.

Breiter K., Ďurišová J., Dosbaba M. 2020. Chemical signature of quartz from S- and Atype rare-metal granites – a summary. *Ore Geology. Reviews*, **125**: 103674.

Breiter K & Müller A. 2009. Evolution of rare-metal granitic magmas documented by quartz chemistry. *Eur. J. Mineral*, **21**: 335-346.

Breiter K., Müller A., Leichmann J., Gabašová A. 2005. Textural and chemical evolution of a fractionated granitic system: the Podlesí stock, Czech Republic. *Lithos*, **80**: 323–345.

Candela P.A. 1997. A review of shallow, ore-related granites: textures, volatiles, and ore metals. *Journal of Petrology*. **38** (12): 1619-1633.

Carvalho A.M.G.de. 2019. O Estanho e as Cassitérides, *Revista de Ciência Elementar*. **7** (01): 004. doi.org/10.24927/rce2019.004.

Carvalho T.A. Petrografia, geoquímica e suscetibilidade magnética do Granito Gradaús, *Província Carajás, SE do Pará.* 2017. MS. Dissertation. Instituto de Geociências. UFPA. Belém, 61p.

Chen L.L., Ni P., Dai B.Z., Li W.S., Chi Z., Pan J.Y. 2019. The genetic association between quartz vein-and greisen-type mineralization at the maoping W-Sn deposit, southern Jiangxi, China: insights from zircon and cassiterite U–Pb ages and cassiterite trace element composition. *Minerals*. **9** (7): 411.

Cheng Y.B., Spandler C., Kemp A., Mao J.W., Rusk B., Hu Y., Blake K. 2019. Controls on cassiterite (SnO<sub>2</sub>) crystallization: Evidence from cathodoluminescence, traceelement chemistry, and geochronology at the Gejiu Tin District. *Am. Mineral.* 104: 118-129.

Claiborne L.L., Miller C.F., Walker B.A., Wooden J.L., Mazdab F.K., and Bea F. 2006. Tracking magmatic processes through Zr/Hf ratios in rocks and Hf and Ti zoning in zircons: An example from the Spirit Mountain batholith, Nevada. *Mineralogical Magazine*. **70**: 517–543.

Cohen A.J., Adekeye J.I.D, Hapke B, Partlow DP. 1985. Interstitial  $Sn2^+$  in synthetic and natural cassiterite crystals. *Phys Chem Miner*. **12**: 363–369.

Costi H.T., Horbe M.A.C., Borges R.M.K, Dall'Agnol R., Rossi A., Sighnolfi G. 2000. Mineral chemistry of cassiterites from Pitinga Province, Amazonian Craton, Brazil. *Revista Brasileira de Geociências*, **30** (4):775-782.

Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais - CPRM / Departamento Nacional de Produção Mineral – DNPM. 1991. Serra dos Carajás. Folha SB.22-Z-A. Estado do Pará. Brasília. CPRM. 136 p. (Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil).

Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais - CPRM / Departamento Nacional de Produção Mineral – DNPM. 1999. Projeto Especial Mapas de Recursos Minerais, de Solo e de Vegetação para a Área do Projeto Grande Carajás – Sub - Programa Mapas metalogenéticos e de Previsão de Recursos Minerais. Folha São Felix do Xingu-SB-22-Y-B. CPRM, Superintendência Regional de Belém (*Relatório Final*).

Dall'Agnol R. 1980. *Etudes sur des granites du type "Rondonian" em Amazonie Orientale et leurs transformations tardi-magmatiques*. PhD Thesis, Laboratoire de Geologie, Université, Paul Sabatier, Tolouse, 348p.

Dall'Agnol R & Oliveira D.C. 2007. Oxidized, magnetite-series, rapakivi-type granites of Carajás, Brazil: implications for classification and petrogenesis of A-type granites. *Lithos*, **93**(3-4): 215-233.

Dall'Agnol R., Oliveira M. A., Almeida J.A.C., Althoff F.J., Leite A.A.S.L. Oliveira D.C., Barros C.E.M. 2006. Arquean and Paleoproterozoic granitoids of the Carajás Metallogenic Province, eastern Amazonian Craton. *In*: Symposium on Magmatism, Crustal evolution, and Metallogenesis of the Amazonian Craton. Belém, PRONEX-UFPA/SBG-NO, p 97-150. Dall'Agnol R., Oliveira D.C., Guimarães F.V., Gabriel E. O., Feio G.R.L., Lamarão C.N., Althoff F. J., Santos P. A., Teixeira M. F. B., Silva A. C., Rodrigues D.S., Santos M.J.P., Silva C.R.P., Santos R.D., Santos P.J.L. 2013. Geologia do Subdomínio de Transição do Domínio Carajás – Implicações para a evolução arqueana da Província Carajás – Pará. *In*: Simpósio de Geologia da Amazônia, 13, Belém (PA), 1 CD-rom.

Dall'Agnol R., Rämö O.T., Magalhães M.S., Macambira M.J.B. 1999. Petrology of the Anorogenic, Oxidised Jamon and Musa Granites, Amazonian Craton: implications for the Genesis of Proterozoic A-Type Granites. *Lithos*, **46**:431-462.

Dall'Agnol R., Teixeira N.P., Magalhães M.S. 1993. Diagnostic features of the Tin-specialized anorogenic granites of the Eastern Amazonian Region. *Anais Academia Brasileira de Ciências*, **65** (1): 33-50.

Dall'Agnol R., Teixeira N.P., Ramo O.T., Moura C.A.V. Macambira M.J.B., Oliveira D.C. 2005. Petrogenesis of the Paleoproterozoic Rapakivi A-Type granites of the Archean Carajás Metallogenic Province, Brazil. *Lithos*, **80**: 101-129.

Demars C., Pagel M., Deloule E., Blanc P. 1996. Cathodoluminescence of quartz from sandstones: interpretation of the UV range by determination of trace element distributions and fluid-inclusion P-T-X properties in authigenic quartz. *Am. Mineral.*, **81**. 891–901.

D'Lemos R.S., Kearsley A.T., Pembrok, J.W., Watt G.R., Wright P. 1997. Complex quartz growth histories in granite revealed by scanning cathodoluminescence techniques. *Geological Magazine*, **134**: 549-552.

Donaldson C.H & Henderson C.M.B. 1988. A new interpretation of round embayments in quartz crystals. *Mineralogical Magazine*. **52**: 27-33.

Donovan J.J., Lowers H.A., Rusk B.G. 2011. Improved electron probe microanalysis of trace elements in quartz. *American Mineralogist*, **96**: 274–282.

Dupuy C., Liotard J.M., Dostal J. 1992. Zr/Hf fractionation in intraplate basaltic rocks: carbonate metasomatism in the mantle source. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **5**: 2411–2423.

Eby G.N. 1992. Chemical subdivision of the A-type granitoids: petrogenetic and tectonic implications. *Geology*, **20** (7): 641-644.

Faraco M.T., Macambira E.M.B., Vale A.G. 1991. Potencial Mineral da Folha São Felix do Xingu (SB-22-Y-B). *In*: Simpósio de Geologia da Amazônia, 3, 1991, Belém. Anais, p.275-290.

Farmer C.B., Searl A., Halls C. 1991. Cathodoluminescence and growth of cassiterite in the composite lodes at South Crofty Mine, Cornwall. England. *Mineral. Mag.* **55**: 447 458.

Feio G.R.L & Dall'Agnol R. 2012. Geochemistry and petrogenesis of the Mesoarche angranites from the Canaã dos Carajás area, Carajás Province, Brazil: Implications for the origin of Archean granites. *Lithos*, **154**: 33-52.

Feng Y., Liang T., Yang X., Zhang Z., Wang Y. 2019. Chemical evolution of Nb-Ta oxides and cassiterite in phosphorus-rich albite-Spodumene pegmatites in the Kangxiwa-Dahongliutan Pegmatite Field, western Kunlun Orogen. China. *Minerals* **9**(3): 166.

Fernandes C.M.D., Lamarão C.N., Teixeira N. P. 2006. O Vulcanismo Bimodal Do Tipo Uatumã Da Região De São Félix Do Xingu (Pa), Província Mineral De Carajás. *Revista Brasileira de Geociências*, **36** (3): 523-534.

Frelinger S.N., Ledvina M.D., Kyle J.R., Zhao D. 2015. Scanning electron microscopy cathodoluminescence of quartz: Principles, techniques and applications in ore geology. *Ore Geology Reviews* **65**: 4. 840-852.

Gäbler H.-E., Rehder S., Bahr A., Melcher F., Goldmann S. 2013. Cassiterite fingerprinting by LA-ICP-MS; *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **28**: 1247-1255.

Garate-Olave I., Műller A., Roda-Robles E., Gil-Grespo P.P., Pesquera A. 2017. Extreme fractionation in a granite–pegmatite system documented by quartz chemistry: The case study of Tres Arroyos (Central Iberian Zone, Spain). *Lithos*, **286** (287): 162-174.

Goldmannn S. 2016. *Mineralogical-Geochemical Characterisation of Cassiterite and Wolframite Ores for an Analytical Fingerprint: Focus on Trace Element Analysis by LA-ICP-MS*. Ms. dissertation. Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover.

Guo J., Zhang R.Q., Li C.Y., Sun W.D., Hu YB, Kang D.M., Wu J. D. 2018. Genesis of the Gaosong Sn–Cu deposit, Gejiu district, SW China: constraints from in situ LA–ICP–MS cassiterite U–Pb dating and trace element fingerprinting. *Ore Geol Rev* **92**: 627-642.

Goldstein E. 1907. Über das Auftreten roten Phosphoreszenzlichtes na Geissler'schenRöhren: Bericht der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 598 605.

Gonçalez M.G.B., Dall'Agnol R. Vieira E.A.P., Macambira M.J.B., Della Senta N. 1988. Geologia do Maciço anorogênico cigano, Vale do Rio Parauapebas- PA. *In*: SBG 35°, Congresso Brasileiro de Geologia, Belém, Anais, P. 1132-1146.

Götze J., Plötze M., Graupner T., Hallbauer D.K., Bray C.J. 2004. Trace element incorporation into quartz: a combined study by ICP-MS, electron spin resonance, cathodoluminescence, capillary ion analysis, and gas chromatography. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **68**: 3741–3759.

Götze J. 2009. Chemistry, textures and physical properties of quartz - geological interpretation and technical application. *Mineralogical Magazine* **73**: 645–671.

Guimarães F.G.V., Dall'agnol R., Oliveira M.A., Almeida J.A.C. 2010. Caracterizaçãogeológica, petrográfica e geoquímica do Trondhjemito Mogno e Tonalito Mariazinha, Terreno Granito-Greenstone mesoarqueano de Rio Maria, SE do Pará. *Revista Brasileira de Geociências*, **40** (2): 196-211.

Haapala I. 1997. Magmatic and post-magmatic processes in tin-mineralized granites: topazbearing leucogranite in the Eurajoki Rapakivi Granite stock, Finland. *Journal of Petrology*, **38** (12):1645-1659. Hall M.R & Ribbe, P.H. 1971. An electron microprobe study of luminescence centers in cassiterite. *Am. Mineral.* **56**: 31–45.

Heiserman D. L. 1992. Exploring Chemical Elements and Their Compounds. New York: TAB Books.

Hennigh Q & Hutchinson R.W. 1999. Cassiterite at Kidd Creek: an example of volcanogenic massive sulfide-hosted tin mineralization. *Econ Geol Monogr* **10**:431 - 440.

Hoskin P.W.O & Schaltegger U. 2003. The Composition of Zircon and Igneous and Metamorphic Petrogenesis. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **53**: 27-62.

Hu P.C., Zhu W.G., Zhong H., Zhang R.O., Zhao X.Y., Mao W. 2020. Late Cretaceous granitic magmatism and Sn mineralization in the giant Yinyan porphyry tin deposit, South China: constraints from zircon and cassiterite U–Pb and molybdenite Re-Os geochronology. *Mineralium Deposita*. https://doi.org/10.1007/s00126-020-00997-3.

Huang Q.W., Ni P., Pan, J.Y. Zhou J.G., Shui T., Chen H., Fan M.S; Cui J.M., Meng F. W., Ding J. Y. 2023. Relationship between cathodoluminescence response and trace elemento characterization of cassiterite from the Yunling tin deposit in western Yunnan, China: Implications for substitution mechanism and ore genesis. *Ore Geology Reviews* **161**. 105610.

Huang R & Audétat A. 2012. The titanium-in-quartz (TitaniQ) thermobarometer: a critical examination and re-calibration. *Geochim. Cosmochim. Acta* 84: 75–89.

Inguaggiato C., Censi P., Zuddas P., d'Alessandro W., Brusca L., Pecoraino G., Bellomo S. 2016. Zirconium–hafnium and rare earth element signatures discriminating the effect of atmospheric fallout from hydrothermal input in volcanic lake water. *Chemical Geology*. 433: 1-11.

Ishihara, S. 1981. The granitoid series and mineralization. *In*: Skinner B. J. (ed.) *Economic geology*, Seventy-fith Anniversary volume 1905-1980. Lancaster, The Economic Geology Publishing. p. 458- 486. **458**: 484.7.

Jacamon F & Larsen\* R B. 2009. Trace element evolution of quartz in the charnockitic Kleivan granite, SW-Norway: The Ge/Ti ratio of quartz as an index of igneous differentiation. *Lithos*, **107**: 281-291.

Javier Rios F.R.N., Villas R.N., Dall'agnol R. 1995. O Granito Serra dos Carajás: Fácies petrográficas e avaliação do potencial metalogenético para estanho no Setor Norte. *Revista Brasileira de Geociências* **25(1)**: 20-31.

Jiang S.Y., Yu J.M., Lu J.J. 2004. Trace and rare-earth element geochemistry in tourmaline and cassiterite from the Yunlong tin deposit, Yunnan, China: implication for migmatitic–hydrothermal fluid evolution and ore genesis. *Chemical Geology*. 209: 193-213.

Juliani C & Fernandes C.M.D. 2010. Well-preserved late paleoproterozoic volcanic centers in the São Félix do Xingu region, Amazonian Craton, Brazil. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **191** (3-4): 167-79.

Klein & Dutrow 2012 – Manual of mineral science, 23 rd. John Wiley & Sons {S.L}. ISBN 978-0-471-72 157-4.

Kozlowski A. 1981. Melt inclusions in pyroclastic quartz from the Carboniferous deposits of the Holy Cross Mts, and the problem of magmatic corrosion. *Acta Geologica Polonica*, **31**(3-4): 273-283.

Lafon J.M., Rodrigues E., Macambira E.M.B., Pereira E.D. 1995. Magmatisme anarogénique du Protérozoique Inférieur dans la région de São Felix do Xingu-Tucumã (Amazonie Orientale, Brésil). Nouvelles données geochronologiques. *C.R. Acad. Sci. Paris*, **320**:937-944.

Lamarão C.N., Borges R.M.K., Marques G.T. 2014. Catodoluminescência em cristais de quartzo: implicações petrológicas e metalogenéticas. *Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi. Ciências Naturais*, **9** (1): 73-91.

Lamarão C.N., Dall'Agnol R., Soledade G.L., Silva J.S. 2007. Variações composicionais de zircão em granitos anorogênicos proterozóicos do Cráton Amazônico: implicações metalogenéticas. *Revista Brasileira de Geociências*, **37** (4): 693-704.

Lamarão C.N., Marques G.T., Oliveira D.C., Costi H.T., Borges R.M.K., Dall'Agnol R. 2018. Morphology and composition of zircons in rare metal granites from Brazilian tin provinces. *Journal of South American Earth Sciences*, **84**: 1-15.

Lamarão C.N., Pinho S.C.C., Paiva Junior A.L., Toro M.A.G. 2012. Mineralogy and eochemistry of the Paleoproterozoic, tin-mineralized Bom Jardim Granite of the Velho Guilherme Suite, eastern Amazonian Craton. *Journal of South American Earth Science*, **38**: 159-173.

Lamarão C.N., Rocha K.K.N., Marques G.T., Borges R.M.K. 2013. Quartzo e zircão como marcadores da evolução magmático hidrotermal do Granito Antônio Vicente, Suíte Intrusiva Velho Guilherme, Província Carajás. *Revista do Instituto de Geociências –USP*, São Paulo, **13** (2): 4-68.

Lan Q., Lin J., Fu S. Luo J. 2021. Cathodoluminescent textures and trace element signatures of hydrothermal quartz from the granite-related No. 302 uranium deposit, South China: Are connaissance study for their genetic significances. *Journal of Geochemical Exploration* **224**. 106740.

Landtwing M.R & Pettke T. 2005. Relationships between SEM cathodoluminescence response and trace-element composition of hydrothermal vein quartz. *American Mineralogist*, **90**: 122-131.

Larsen R.B., Henderson I., Ihlen P.M., Jacamon F. 2004. Distribution and petrogenetic behaviour of trace elements in granitic pegmatite quartz from South Norway. *Contrib. Miner. Pet.* **147**: 615-628.

Larsen R.B., Jacamon F., Kronz A. 2009. Trace element chemistry and textures of quartz during the magmatic hydrothermal transition of Oslo Rift granites. *Mineralogical Magazine*, **37**(4): 691-707.

Lefebvre M. G., Romer L.R., Glodny J., Roscher M. 2019. Skarn formation and tin enrichment during regional metamorphism: The Hämmerlein polymetallic skarn deposit. *Lithos*, 105171.

Lehmann B. 1982. Metallogeny of tin: magmatic differentiation versus geochemical heritage. *Economic Geology* **77**: 50–59.

Lehmann B. 2021. Formation of tin ore deposits: a reassessment. Lithos 402: 105756.

Leite A.A.S. 2001. *Geoquímica, petrogênese e evolução estrutural dos granitoides arqueanos da região de Xinguara, SE do Cráton Amazônico*. PhD Theses, Centro de Geociências, UFPA, 130 p.

Leite A.A.S., Dall'Agnol R., Macambira M.J.B., Althoff F.J. 2004. Geologia e geocronologia dos granitóides arqueanos da região de Xinguara (PA) e suas implicações na evolução do Terreno Granito-*Greenstone* de Rio Maria. *Revista Brasileira de Geociências*, **34**: 447-458.

Lerouge C., Gloaguen E., Wille G., Bailly L. 2017. Distribution of In and other rare metals in cassiterite and associated minerals in  $\text{Sn} \pm \text{W}$  ore deposits of the western Variscan Belt. *Eur J Mineral*, **29**:,739-753.

Lima G.M. 2019. Estanho: Um metal estratégico ontem e hoje. *Quimica Nova*. **42** (10): 1189-1198.

Lima G.M., Barbosa L.C.A., Filgueiras C.A.L. 2019. Origens e consequências da tabela periódica, a mais concisa enciclopédia criada pelo ser humano. *Qumica Nova*. **42** (10): 1125-1145.

Lima P. H., Lamarão C., Santos M. de J. 2014. Petrografia, geoquímica e suscetibilidade magnética do Granito Paleoproterozoico São João, sudeste do Cráton Amazônico, Província Carajás. *Boletim Do Museu Paraense Emílio Goeldi* - Ciências Naturais, **9** (1): 47-72.

Linnen R.L. 1998. Depth of emplacement, fluid provenance and metallogeny in granitic terranes: a comparison of western Thailand with other tin belts. *Mineral. Deposita* **33** (5): 461-476.

Liu S., Liu Y., Ye L., Wei C., Cai Y., Chen W. 2021. Genesis of Dulong Sn-Zn-In polymetallic deposit in Yunnan Province, South China: Insights from cassiterite U-Pb ages and trace element compositions. *Minerals*, **11** (2): 199.

Lu H.Z., Liu Y., Wang C., Xu Y., Li H. 2003. Mineralization and fluid inclusion study of the Shizhuyuan W-Sn-Bi-Mo-F skarn deposit, Hunan Province. *China. Econ. Geol.* **98**: 955-974.

Macambira E.M.B., Jorge João X.S., Lafon J.M., Pereira E.D. 1992. Aspectos geológicos e geomorfológicos do Granito Parauarí no Domínio da Folha São Felix do Xingu (SB-22-Y-B)-Sul do Pará. Anais do 37° Congresso Brasileiro de Geologia. São Paulo. *Boletim de resumos expandidos*. **2**: 171-172.

Macambira M.J.B. (1992). Chronologie U/Pb, Rb/Sr, K/Ar et croissance de la croûte continentale dans l'Amazonie du sud-est; exemple de la région de Rio Maria, Province de Carajas, Brésil. . PhD Theses, Université Montpellier II-France. 212 p.

Macambira, M. & Lafon J.M. 1995. Geocronologia da Província Mineral de Carajás: síntese dos dados e novos desafios. *Boletim Museu Paraense Emílio Goeldi*, **7**: 263-288.

Macambira M.J.B & Lancelot J. 1996. Time constraints for the formation of the Archean Rio Maria crust, southeastern Amazonian Craton, Brazil. *International Geology Review*, **38** (12):1134-1142.

Macambira E.M.B & Vale A.G. 1997. Programa de Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil, Programa Grande Carajás, Folha SB-22-Y-B, São Félix do Xingu, Estado do Pará-Belém, convênio DNPM/CPRM, 344 p.

Machado N., Lindenmayer Z., Krogh T.E., Lindemayer D. 1991. *U*-Pb geochronology of Archean magmatism and basement reactivation in the Carajás area, Amazon Shield, Brazil. *Precambrian Research*, **49**: 329-354.

Magalhães M. S. & Dall'Agnol R. 1992. Estudos de minerais opacos e suscetibilidade magnética nos granitos Musa e Jamon (região de Ris Maria - SE do Pará) e suas implicações petrológicas. *Revista Brasileira de Geociências*. **22**(2): 184-197.

Marshall D.J. 1988. *Cathodoluminescence of geological materials*. Winchester/Mass, Allen and Unwin.

Melo L.M.C. 2017. Estudo de cristais de zircão do granito Rio Xingu, Suíte Intrusiva Velho Guilherme, Província Carajás, por MEV–EDS e suas implicações metalogenéticas. Trabalho de conclusão de curso.Instituto de Geociências, UFPA, Belém. 56 p.

Melo L,M.C., Lamarão C.N., Conceição H., Oliveira D.C., Rosa M.L.S., Costa U.A.P. 2021. Serra da Queimada Granite, Velho Guilherme Intrusive Suite, Carajás Province: Typology, petrological aspects and metallogenetic affinities. *Journal of South American Earth Sciences*, **112** (1): 103608.

Mesquita C.J.S., Dall'Agnol R., Almeida J.A.C. 2018. Mineral chemistry and crystallization parameters of the A-type Paleoproterozoic bannach Granite, Carajás Pronvince, Pará, Brazil. *Brazilian Journal of Geology*, **48** (3): 575-601.

Möller P & Dulski P. 1983. Fractionation of Zr and Hf in cassiterite. *Chemical Geology*. **40**: 1–12.

Möller P., Dulski P., Szacki W., Malow G., Riedel E. 1988. Substitution of tin in cassiterite by tantalum, niobium, tungsten, iron and manganese. *Geochim Cosmochim Acta* **52**: 1497-1503.

Monnier L., Lach S., Salvi S., Melleton J., Bailly L., Béziat D., Monnier Y. Gouy S. 2018. Quartz trace-element composition by LA-ICP-MS as proxy for granite differentiation, hydrothermal episodes, and related mineralization: The Beauvoir Granite (Echassières district), France. *Lithos.* **320-321**: 355–377.

Müller A. 2000. *Cathodoluminescence and characterisation of defect structures in quartz with applications to the study of granitic rocks.* Ph.D. Thesis, University Göttingen, 230p.

Müller A., Breiter K., Seltmann R., Pécskay Z. 2005. Quartz and feldspar zoning in the eastern Erzgebirge volcano-plutonic complex (Germany, Czech Republic): evidence of multiple magma mixing. *Lithos*, **80**: 201-227.

Müller A., Herklotz G., Gieglin H. 2018. Chemistry of quartz related to the Zinnwald/Cínovec Sn-W-Li greisen-type deposit, Eastern Erzgebirge, Germany. *Journal of Geochemical Exploration*, **190**: 357 - 373.

Müller A., Herrington R., Armstrong R., Seltmann R., Kirwin D.J., Stenina N.G., Kronz A. 2010. Trace elements and cathodoluminescence of quartz in stockwork veins of Mongolian porphyry-style deposits. *Mineralium Deposita*, **45**:707–727.

Müller A., Keyser W., Simmons W.B., Webber K., Wise M., Beurlen H., GarateOlave I., Roda-Robles E., Galliski M.Á. 2021. Quartz chemistry of granitic pegmatites: Implications for classification, genesis and exploration. *Chem. Geol.* **584**: https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120507.

Müller A., Kronz A., Breiter K. 2002. Trace elements and growth patterns in quartz: a fingerprint of the evolution of the subvolcanic Podlesí Granite System (Krušné hory Mts., Czech Republic). *Bulletin of the Czech Geological Survey*, **77**: 135 - 145.

Müller A., Rene´ M., Behr H.-J., Kronz A. 2003. Trace elements and cathodoluminescence of igneous quartz in topaz granites from the Hub Stock (Slavkovský´ Les Mts., Czech Republic). *Mineralogy and Petrology*, **79:** 167-191.

Müller A., Seltmann R., Behr H.J. 2000. Application of cathodoluminescence to magmatic quartz in a tin granite-case study from the Schellerhau granite Complex, Eastern Erzgebirge, Germany. *Mineralium Deposita*, **35**: 169-18.

Murciego A., Sanchez AG., Dusausoy Y., Pozas J. M. M., Ruck R. 1997. Geochemistry and EPR of cassiterites from the Iberian Hercynian Massif. *Mineral Mag*, **61**:357-365.

Nambaje C., Eggins S. M., Yaxley G. M., Sajeev K. 2020. Micro-characterisation of cassiterite by geology, texture and zonation: a case study of the Karagwe Ankole Belt, Rwanda. *Ore Geol. Rev.* 103609.

Neiva A.M.R. 1996. Geochemistry of cassiterite and its inclusions and exsolution products from tin and tungsten deposits in Portugal. *Can Mineral* **34**:745-768.

Nery P.H.S. 2019. *Química mineral e condições de cristalização do Granito Gradaús, sul do Pará, Província Carajás.* MS Dissertation, Instituto de Geociências, UFPA, Belém, 86p.

Nery P.H.S., Lamarão C.N., Nascimento A.C., Marangoanha B., Silva, L.R., Oliveira D.C., Carvalho T.A. 2023. Mineral chemistry and crystallization conditions of the anorogenic Gradaús batholith from the Carajás Province, Amazonian craton (Brazil). *Journal of South American Earth Sciences*. **131**: 104593.

Oliveira D.C. 2001. Geologia, geoquímica e petrologia magnética do Granito Paleoproterozóico Redenção, SE do Cráton Amazônico. MS Dissertation, Instituto de Geociências, UFPA, Belém, 207p.

Oliveira D.C. 2006. *Modelos de evolução e colocação dos granitos Paleoproterozoicos da suíte Jamon, SE do cráton Amazônico*. Ph.D. Thesis, Instituto de Geociências, UFPA, Belém, 179p.

Oliveira M.A., Dall'Agnol R., Althoff F.J., Leite A.A.S. 2009. Mesoarchean sanukitoid rocks of the Rio Maria Granite-Greenstone Terrane, Amazonian craton, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, **27**:146-160.
Oliveira D.C., Dall'Agnol R., Barros C.E.M., Figueiredo M.A.B.M. 2002. Petrologia magnética do Granito Paleoproterozóico Redenção, SE do Cráton Amazônico. *In* Contribuições à Geologia da Amazônia (E.L. Klein, M.L. Vasquez, M.L. & L.T. Rosa-Costa, eds.). Sociedade Brasileira de Geologia Núcleo Norte (Belém). **3**: 115-132.

Oliveira D.C., Dall'Agnol R., Barros C.E.M., Vale A.G. 2005. Geologia e petrografia do granito Paleoproterozóico Redenção, SE do cráton Amazônico. Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi, Série Ciências Naturais. (Belém) 2(1): 155-172.

Oliveira D.C., Dall'Agnol R., Silva J.B.C., Almeida J.A.C. 2008. Gravimetric, radiometric, and magnetic susceptibility study of the Paleoproterozoic Redenção and Bannach plutons: implications for architecture and zoning of A-type granites. J. S. Am. Earth Sci. **25**: 100-115.

Oliveira D.C., Santos P.J.L., Gabriel E.O., Rodrigues D.S., Faresin A.C., Silva M.L.T., Sousa S.D., Santos R.V., Silva A.C., Souza M.C., Santos R.D., Macambira M.J.B. 2010. Aspectos geológicos e geocronológicos das rochas magmáticas e metamórficas da região entre os municípios de Água Azul do Norte e Canaã dos Carajás – Província Mineral de Carajás, *In*: SBG, *Congresso Brasileiro de Geologia*, 45, Belém (PA), 1 CD-rom.

Pagel M., Barbin V., Blanc P, Ohmenstetter D. 2000. *Cathodoluminescence in geosciences*: New York, Springer, 514 p

Paiva Júnior A.L., Lamarão C.N., Lima P.H.A. 2011. Geologia, petrografia e geoquímica do batólito Seringa, Província Carajás, SSE do Pará. *Revista Brasileira de Geociências*, **41**(2): 185-202.

Pearce J.A., Harris N.B.W., Tindle A.G. 1984. Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks. *Journal of Petrology*, **25**(4): 956-983.

Pimentel M. & Fuck R.A. 1992. Neoproterozoic crustal accretion in Central Brazil. *Geology*, **20**(4): 375-379.

Pimentel M.M & Machado N. 1994. Geocronologia U-Pb dos Terrenos granito greenstone de Rio Maria, Pará. *In:* Congresso Brasileiro de Geologia, 38. Camboriú. *Boletim de Resumos Expandidos*. Camboriú, SBG, p. 390-391.

Pinho S.C.C. 2005. *Petrografia e Geocronologia da Borda ENE do Granito Serra da Queimada e da borda SE do Granito Bom Jardim, Província Estanífera do Sul do Pará.* Trabalho de Conclusão de Curso. Centro de Geociências, UFPA, Belém, 41 p.

Pinho S.C.C. 2009. *Geologia, petrografia, geoquímica do Granito Bom Jardim, região de São Felix do Xingu, Província Mineral de Carajás.* MS Dissertation, Instituto de Geociências, UFPA, Belém, 121 p.

Pinho S.C.C., Fernandes C.M.D., Teixeira N.P., Paiva Junior A.L., Cruz V.L., Lamarão C.N., Moura C.A.V. 2006. O magmatismo paleoproterozóico da região de São Félix do Xingu, Província Estanífera do sul do Pará: petrografia e geocronologia. *Revista Brasileira de Geociências*, 36 (4): 724-732.

Pinto J.A.E., Gomes R.N.S., Melo L.M.C., Lamarão C.N., Nascimento R.S. 2018. Análises de MEV-EDS em cristais de torita e columbita do Granito Benedita, Suíte Intrusiva Velho Guilherme em Carajás. *Boletim do Museu de Geociências da Amazonia*. **5**: 2. Doi:10.31419/ISSN.2594-942X.v52018i2a8JAEP.

Pinto R.W.M.B. 2022. Caracterização petrográfica e minerográfica do Granito Velho Guilherme, Província Estanífera do sul do Pará. Trabalho de Conclusão de Curso. Instituto de Geociências, UFPA, 40 p.

Remond G. 1977. *Applications of cathodoluminescence in mineralogy*. J. Luminescence, **15/2**: 121-155.

Remond G., Cesbron F., Chapoulie R., Ohnenstetter D., Rouques-Carmes C., Schvoerer M. 1992. *Cathodoluminescence applied to the microcharacterization o mineral materials: a present status in experimentation and interpretation*. Scanning Microsc., **6/1**: 23-69.

Rocha K.K.N. 2011. Variações morfológicas e texturais de quartzo do Granito Antônio Vicente, Província Estanífera do Sul do Pará, revelada através de imagens de mevcatodoluminescência. MS Dissertation, Instituto de Geociências, UFPA, Belém, 62 p.

Rodrigues E., Lafon J.M., Scheller T. 1992. Geocronologia Pb-Pb da Província Mineral de Carajás: primeiros resultados. *In:* SBG. Congresso Brasileiro de Geologia, *32*, São Paulo, *Anais*[...], v. 1, p. 183-184.

Rubin J.N., Henry C.D., Price J.G. 1993. The mobility of zirconium and other immobile elements during hydrothermal alteration. *Chemical Geology*. **110**: 29-47.

Rusk B. 2012. Cathodoluminescent textures and trace elements in hydrothermal quartz. In: Götze, J., Möckel, R. (Eds.), Quartz: Deposits, Mineralogy and Analytics. Springer, Heidelberg, New York, pp. 307–329.

Rusk B.G., Lowers H.A., Reed M.H. 2008. Trace elements in hydrothermal quartz: Relationships to cathodoluminescent textures and insights into vein formation. *The Geological Society of America*, **36**(7): 547-550.

Rusk B.G & Reed M.H. 2002. Scanning electron microscope - cathodoluminescence analysis of quartz reveals complex growth histories in veins from the Butte porphyry copper deposit, Montana. *Geology*, **30** (8): 727-730.

Rusk B.G., Reed M.H., Dilles J.H., Kenti A.J.R. 2006. Intensity of quartz cathodoluminescence and trace-element content in quartz from the porphyry copper deposit at Butte, Montana. *American Mineralogist*, **91**: 1300-1312.

Santos D., B., Fernandes P.E.C.A., Dreher A.M., Cunha F.M.B., Basei M.A.S., Teixeira J.B.G. 1975. Geologia da Folha SB-21, Tapajós. *Projeto Radam*. Levantamentos de Recursos Naturais. **7**: 15-115.

Santos J.O.S., Hartmann L.A., Gaudette H.E., Groves D.I., McNaughton N.J., Fletcher I.R. 2000. A new understanding of the Provinces of the Amazon Craton based on integration of field and U–Pb and Sm–Nd geochronology. *Gondwana Research*, **3**: 453-488.

Santos J.O.S. 2003. Geotectônica do Escudo das Guianas e Brasil-Central. In: BIZZI, L.A. *et al.* Geologia, tectônica e recursos minerais do Brasil: texto, mapas e SIG. Brasília: CPRM-Serviço Geológico do Brasil, 169-226 p.

Santos J.S.O.. Hartmann L.A., Faria M.S., Riker S.R., Souza M.M., Almeida M.E., McNaughton N.J. 2006. A compartimentação do Cráton Amazonas em províncias: avanços ocorridos no período 2000-2006. SBG. *In* Simpósio de Geologia da Amazônia, IX. CD-ROM, Belém.

Santos M.J.P., Lamarão C.N., Lima P.H.A. 2013. Granitoides arqueanos da região de Água Azul do Norte, Província Carajás, sudeste do estado do Pará: petrografia, geoquímica e geocronologia. Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi. Ciencias Naturais., Belém, **8** (3): 325-354.

Santos M.N.S. & Oliveira D.C. 2016. Rio Maria granodiorite and associated rocks of Ourilândia do Norte - Carajás province: Petrography, geochemistry and implications for sanukitoid petrogenesis. *Journal of South American Earth Sciences*, **72**: 279-301.

Santos R.F., Oliveira D.C., Marangoanha B., Galarza., Santos M.R. 2023. Geochemistry, zircon U-Pb geochronology and Lu-Hf isotopes of the Manda Saia granite: Petrological affinity and magma source of evolved A-type granites from the Carajás province, southeastern Amazonian craton, Brazil. *Lithos*, 462-463.107412.

Santos R.F., Oliveira D.C., Silva F.F. 2018. Geocronologia U-Pb, classificação e aspectos evolutivos do Granito Marajoara, Província Carajás. *Geololgia USP, Série. científica*. **18** (4). 88-124.

Shuang Y., Bii X., Hu R., Peng J., Su W., Zhu C. 2009. Study on the ore-forming luid geochemistry of the Furong tin polymetallic deposit, Hunan province, China. *Acta Petrol. Sin*, **25**: 2588-2600 (em chinês com abstract em inglês).

Sibley D.F., Vogel T.A., Walker B.M., Byerly G. 1976. The origin of oszillatory zoning in plagioclase: A diffusion and growth controlled model. *Amer. J. Sci.* **276**: 275-284.

Silva G.G., Lima J.J.C., Andrade A.R.F., Issler R.S., Guimarães G. 1974. Geologia. In: PROJETO RADAM BRASIL. Folha SC.22/Tocantins. Rio de Janeiro, DNPM, **4**: p.1-143.

Silva L.R., Oliveira D.C., Nascimento A.C, Lamarão C.N., Almeida J.A.C. 2022. The Mesoarchean plutonic complex from the Carajás province, Amazonian craton: Petrogenesis, zircon U–Pb SHRIMP geochronology and tectonic implications. *Lithos*. 432-433. 106901.

Silva L.R., Oliveira D.C., Santos M.N.S. 2018. Diversity, origin and tectonic significance of the Mesoarchean granitoids of Ourilandia do Norte, Carajás province (Brazil). *Journal of South American Earth Sciences.* **82**: 33-61.

Smith J.V. & Stenstrom R.C. 1965. Electron-exited luminescence as a petrologic tool. *Journal of Geology*, **73**: 627-635.

Sotero A.M., Lamarão C.N., Marques G.T., Rodrigues P.R.S. 2015. Quartzo magmático e hidrotermal do depósito de ouro São Jorge, Província Aurífera do Tapajós, Pará: petrografia, microscopia eletrônica de varredura catodoluminescência e implicações metalogenéticas. *Brazilian Journal of Geology*, **45** (4): 591-607.

Souza Z.S., Dall'Agnol R., Oliveira C.G., Huhn S.R.B. 1997. Geochemistry and petrogenesis of metavolcanic rocks from Archean greenstone belts: Rio Maria region (Southeast Pará, Brazil). *Revista Brasileira de Geociências*, **27**: 169-180.

Souza Z.S., Potrel H., Lafon J.M., Althoff F.J, Pimentel M.M, Dall'Agnol R., Oliveira C.G. 2001. Nd, Pb and Sr isotopes of the Identidade belt, na archaean Greenstone belt of the Rio Maria region (Carajas Province, Brazil): implications for the archaean geodynamic evolution of the Amazonian craton. *Precambrian research*, **109**:293-315.

Swanson S.E & Fenn P.M. 1986. Quartz crystallization in igneous rocks. Am Miner **71**: 331–342.

Steveson B.G & Taylor R. G. 1973. Trace element content of some cassiterites from Eastern Australia. *Proc R Soc Queensland*, **84**: 43-54.

Taylor R. G. 1979. Geology of tin deposits. Elsevier, Amsterdam, pp 1 - 543.

Tassinari C.C.G & Macambira M.J.B. 1999. Geochronological provinces of the Amazonian craton.*Episodes*, **22**: 174-182.

Tassinari C.C.G & Macambira M.J.B. 2004. Evolução tectônica do Cráton Amazônico. *In*: Mantesso-Neto V., Bartorelli A., Carneiro C.D.R., Brito Neves B.B. de (org.). *Geologia do Continente Sul Americano*: evolução da obra de F.F.M. de Almeida. São Paulo, Beca, p. 471-486.

Teixeira M.F.B., Dall'Agnol R., Santos J.O.S., Evans N. 2019. Petrogenesis of the Paleoproterozoic (Orosirian) A-type granites of Carajás Province, Amazon Craton, Brazil: Combined in situ Hf single bond O isotopes of zircon. *Lithos*, **332-333**: 1-22.

Teixeira M.F.B., Dall'Agnol R., Santos J.O.S., Oliveira D.C., Lamarão C.N., McNaughton N.J. 2018. Crystallization ages of Paleoproterozoic A-type granites of Carajás Province, Amazon Craton: Constraints from U-Pb geochronology of zircon and titanite. *Journal of South American Earth Sciences.* **88**: 312-331.

Teixeira N.P & Andrade W.L.G. 1992. Caracterização Petrográfica dos stocks graníticos Benedita e Ubim/Sul. Região de São Felix do Xingu/ PA. *Boletim do Museu Paraense. Emílio Goeldi, Ciências da Terra*, **4**: 3-33.

Teixeira N.P & Dall'Agnol R. 1991. Geologia e petrografia do Maciço granítico Antônio Vicente, região de São Félix do Xingu/PA. *Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi. Série Ciências da Terra.* **3**: 45-73.

Teixeira N.P. 1999. Contribuição ao estudo das rochas granitoides e mineralizações associadas da Suíte Intrusiva Velho Guilherme, Província Estanífera do Sul do Pará. Ph.D. Thesis, Instituto de Geociências, USP, São Paulo. 508p.

Teixeira N.P., Bettencourt J.S., Moura C.A.V., Dall'Agnol R. 1998. Pb-Pb and Sm-Nd constraints of the Velho Guilherme Intrusive Suite and volcanic rocks of the Uatumã Group. South-Southeast Pará-Brasil. Inter. Geol. Corr. Project 426: Granite Systems and Proterozoic Lithospheric Processes. Wisconsin (EUA), Part III.178-180.

Teixeira N.P., Bello R.M.S., Bettencourt J.S. 2002b. Inclusões fluidas do maciço Antônio Vicente, Suíte Intrusiva Velho Guilherme, Província Estanífera do Sul do Pará. *Revista Brasileira de Geociências*, **32**(1): 135-146.

Teixeira N.P., Bettencourt J.S., Dall'Agnol R., Moura C.A.V., Fernandes C.M.D., Pinho S.C.C. 2005. Geoquímica dos granitos paleoproterozóicos da Suíte Granítica Velho Guilherme, Província Estanífera do Sul do Pará. *Revista Brasileira de Geociências*, **35**: 217-226.

Teixeira N.P., Bettencourt ,J.S., Moura C.A.V., Dall'Agnol R., Macambira E.M.B. 2002a. Archean crustal sources for paleoproterozoic tin granites in the Carajás Province, SSE Pará, Brazil: Pb-Pb geochronology and Nd isotope geochemistry. *Precambrian Research*, **119**(1-4): 2257-2275.

Tindle A.G & Breaks F.W. 1998. Oxide minerals of the Separation Rapids rare-element granitic pegmatite group, northwestern Ontario. *Can. Mineral.* **36**: 609–635.

United States Geological Survey - USGS. 2023. *Mineral commodity summaries 2023*. https://www.usgs.gov/publications/mineral-commodity-summaries-2023. Acesso em: 28/04/2024.

Vasquez M.L., Rosa-Costa L.T., Silva C.M.G., Ricci P.S.F., Barbosa J.P.O., Klein E.L., Lopes E.C.S., Macambira E.M.B., Chaves C.L., Carvalho J.M.A., Oliveira J.G.F., Anjos, G.C., Silva H.R. 2008. Unidades Litoestratigráficas. In: *Geologia e Recursos Minerais do Estado do Pará*. Sistema de Informações Geográficas – SIG: texto explicativo dos mapas Geológico e Tectônico e de Recursos Minerais do Estado do Pará. Organizadores: Vasquez, M. L. & Rosa-Costa, L. T. Escala 1:1.000.000. Belém: CPRM.

Vasyukova O. V., Kamenetsky V.S., Goemann K., Davidson P. 2013. Diversity of primary CL textures in quartz from porphyry environments: implication for origin of quartz eyes. *Contrib. Mineral Petrol*.**166**: 1253-1268.

Villas R.N.N. 1999. Granito Pojuca, Serra dos Carajás (PA): composição mineralógica, química mineral e controles químicos da alteração hidrotermal. *Revista Brasileira de Geociências*. **29**(3): 393-404.

Wang C., Zhao K. D., Chen J., Xiaogang X. 2022. Examining fingerprint trace elements in cassiterite: Implications for primary tin deposit exploration. *Ore Geology Reviews* **149**: 105082.

Wang X., Ni, P., Yuan S., Wu S. 2013. Fluid inclusion studies on coexisting cassiterite and quartz from the Piaotang tungsten deposit, Jiangxi Province, China. *Acta Geol. Sin.* **87**: 850-859 (em chinês com abstract em inglês).

Whalen J.B., Currie K.L., Chappell B.W. 1987. A-type granites: geochemical characteristics, discrimination and petrogenesis. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **95**: 407-419.

Whitney D.L & Evans B.W. 2010. Abbreviations for names of rock-forming minerals. *American Mineralogist*, **95**(1): 185-187.

Wiebe R. A., Wark D.A., Hawkins D.P. 2007. Insights from quartz cathodoluminescence zoning into crystallization of the Vinalhaven granite, coastal Maine. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **154**: 439-453.

Wille G., Lerouge C., Schmidt U. 2018. A multimodal microcharacterisation of trace-element zonation and crystallographic orientation in natural cassiterite by combining cathodoluminescence, EBSD, EPMA and contribution of confocal Raman-in-SEM imaging. *J. Microsc.* **270**: 309-317.

Wilkinson J.J., Boyce A.J., Earls G., Fallick A.E. 1999. Gold remobilization by low temperature brines: Evidence from the Curraghinalt gold deposit, northern Ireland: *Economic Geology*, 94: 289-296.

Yuan S.D., Peng J.T., Hao S., Li H. M., Geng J. Z., Zhang D. L. 2011. In situ LA–MC–ICP– MS and ID–TIMS U–Pb geochronology of cassiterite in the giant Furong tin deposit, Hunan Province, South China: new constraints on the timing of tin-polymetallic mineralization. *Ore Geol Ver.* **43**: 235-242.

Yuan S.D., Peng J.T., Hu R.Z., Li, H.M., Shen N.P., Zhang D.L. 2008. A precise U Pb age on cassiterite from the Xianghualing tin–polymetallic deposit (Hunan, South China). *Mineralium Deposita*, **43**: 375-382.

Zhang C., Li W., Yu H., Lu Y., Sha J., Yang S. 2022. Geochemical Characteristics and Geological Significance of Cassiterite in the Dalong Tin Deposit, Baoshan Block, SW China. *Nature Environment and Pollution Technology* **21**: 421-432.

Zhang D., Peng J., Hu R., Yuan S., Zheng D. 2011. The closure of U-Pb isotope system in cassiterite and its reliability for dating. *Geology. Rev*iews. **57**: 549-554. (em chinês com abstract em inglês).

Zhang L., Zhang R., Wu K., Chen Y., Li C., Hu y., He J., Liang J., Sun W. 2018. Late Cretaceous granitic magmatism and mineralization in the Yingwuling W–Sn deposit, South China: Constraints from zircon and cassiterite U–Pb geochronology and whole-rock geochemistry. *Ore Geology Reviews.* **96**: 115-129.

Zhang R., Lu J., Lehmann B., Li C., Li G., Zhang L., Guo J., Sun W. 2017. Combined zircon and cassiterite U-Pb dating of the Piaotang granite-related tungsten-tin deposit, southern Jiangxi tungsten district, *China. Ore Geology Reviews.* **82**: 268-284.



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA

## ATA/PARECER

## Sobre a Defesa Pública da Tese de Doutorado de RUBEM SANTA BRÍGIDA BARROS NETO

A banca examinadora da Tese de Doutorado de **RUBEM SANTA BRIGIDA BARROS NETO** orientando do Prof. Dr. Claudio Nery Lamarão (UFPA), e composta pelos professores doutores Cristina Valle Pinto Coelho (Membro-UFPR), Valdecir de Assis Janasi (Membro-USP), Hilton Túlio Costi (Membro-MPEGP), José de Arimateia Costa de Almeida (Membro-UFPA) após apresentação da sua tese intitulada "QUARTZO E CASSITERITA COMO MARCADORES DA EVOLUÇÃO MAGMÁTICO-HIDROTERMAL DOS GRANITOS MOCAMBO E VELHO GUILHERME, PROVÍNCIA CARAJÁS", emite o seguinte parecer:

O candidato realizou sua apresentação de forma clara, bem organizada e segura no tempo estipulado. Na arguição mostrou domínio da temática abordada e respondeu às perguntas formuladas pela banca. O documento necessita de revisões criteriosas em relação a qualidade gráfica das figuras, gráficos e imagens (símbolos, cores, legendas, etc.). É necessário simplificar o referencial teórico e substituir termos aplicados de forma inadequados como por exemplo "quartzo inalterado". A banca também sugere que os dados químicos completos de minerais e dos padrões utilizados sejam apresentados como anexos. Os elementos químicos usados para normalizar as análises devem ser expressos no documento. Os limites de detecção na análise química por laser ablation de alguns elementos devem ser revisados. O tratamento estatístico deve ser aprimorado com o cálculo da mediana e desvio padrão dos dados químicos, além disso esses dados devem exibir número de casas decimais compatíveis com seus limites de detecção. A banca também sugere que seja feita revisão da nomenclatura estratigráfica e da geologia regional. O trabalho foi apresentado na forma tradicional e atende às exigências básicas para uma tese de doutorado.

Finalmente, a banca examinadora decidiu por unanimidade aprovar a tese de doutorado.

Belém, 16 de dezembro de 2024

clan 2:0 play Lamara Prof. Dr. Claudio Nety Lamarão

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cristina Valle Pinto Coelho (Membro-UFPR)

non, Valdeni de Prof. Dr. Valdecir de Assis Janasi (Membro-USP)

Prof. Dr. Hilton Tutio Costi (Membro-MPEG)

Prof. Dr. José de Arimateia Costa de Almeida (Membro-UFPA)